

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской академии наук

Томский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Мухортина Наталья Андреевна

**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОЧВАХ И ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
СЕВЕРНЫХ РАЙОНОВ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ И ЗАПАДНОЙ СИБИРИ
В СВЯЗИ С ИСТОЧНИКАМИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Серебренникова О. В.

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. Состояние проблемы и задачи исследования	9
1.1 Современное состояние изученности состава нефтяных поллютантов в водных объектах.....	9
1.2 Углеводороды как индикаторы нефтяного загрязнения	16
1.2.1 Алканы.....	17
1.2.2 Ароматические углеводороды	18
1.2.3 Полициклические ароматические углеводороды как источник загрязнения.....	20
1.2.4 Полициклические нафтены	24
1.2.5 Кислородорганические соединения	26
1.3 Трансформация органического вещества	28
Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Объекты исследования	35
2.1.1 Красноярский край.....	35
2.1.2 Ямало-Ненецкий Автономный Округ.....	36
2.2 Схема исследования образцов	38
2.3 Методы пробоподготовки и анализа.....	39
2.3.1 Экстракция.....	39
2.3.2 Методики анализа	40
2.3.3 Методики проведения модельных экспериментов.....	43
Глава 3. Изучение состава и распространение органического вещества в	46
водных объектах Красноярского края.....	46
3.1 Изучение взаимодействия дизельного топлива с природными водными объектами в лабораторных условиях	46
3.1.1 Исследование состава дизельного топлива	46
3.1.2 Моделирование взаимодействия дизельного топлива с природными водными объектами в лабораторных условиях.....	49

3.2 Изучение состава и распространения нефтяных поллютантов в водных объектах Красноярского края, подвергшихся антропогенной нагрузке.....	56
Глава 4. Исследование состава органического вещества поверхностных вод с нефтедобывающих территорий Пуровского района ЯНАО.....	74
Глава 5. Изучение состава полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах и донных отложениях севера Красноярского края и Пуровского района ЯНАО.....	81
ВЫВОДЫ.....	93
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	97

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Увеличение роста добычи нефти, масштабов ее транспортировки, переработки и потребления приводят, в случае разлива, к глобальному ухудшению экологической ситуации в затронутых разливом районах, следовательно, становится актуальным вопрос о выявлении границ распространения загрязнения для последующей оптимальной очистки территории и эффективной защите окружающей среды. Органические соединения, входящие в состав нефти и продуктов ее переработки, пагубно воздействуют на все без исключения звенья биологической цепочки, вызывают серьезные нарушения деятельности основных жизненных экосистем, поэтому концентрация таких соединений должна быть под контролем и разработка способов диагностики степени загрязнений объектов окружающей среды различными видами нефтяных загрязнителей на ранних этапах является востребованной. Основные углеводородные (УВ) компоненты нефти и нефтепродуктов, которые обнаруживаются при проведении экологического мониторинга, нельзя ассоциировать только с техногенными процессами. Часть их синтезируется в естественных условиях водными и наземными организмами и преобразуется в органическое вещество (ОВ) почв и пород при разложении их остатков. Техногенные источники также продуцируют отличающиеся комбинации соединений, которые трансформируются и дифференцируются в тех, или иных условиях. Поэтому для оптимизации параметров мониторинга нефтяных загрязнений важным является анализ особенностей и закономерностей распространения набора нефтяных компонентов, поступающих из различных источников.

Цель работы. Выявить органические соединения, распространение и преобразование их состава в объектах окружающей среды при разовом крупном разливе нефтепродуктов и в зоне постоянного воздействия предприятий нефтедобывающей отрасли.

Для реализации поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

1) Исследовать состав дизельного топлива (ДТ), попавшего в окружающую среду из разгерметизированного резервуара, провести эксперименты, моделирующие загрязнение им водных объектов и определить направленность дифференциации состава ДТ в системе: ДТ, водная и минеральная фазы.

2) Изучить состав и закономерности распределения нефтяных поллютантов в поверхностной воде, донных отложениях (ДО) и прибрежном почвенном слое на территории Красноярского края (КрК), подвергшейся аварийному разливу.

3) Исследовать состав индивидуальных органических веществ в водных объектах Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), которые располагаются в зоне промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений.

4) По распределению индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определить коэффициент опасности ПАУ и вероятный источник их поступления в водные объекты исследуемых территорий.

Научная новизна работы заключается в получении новых данных об индивидуальном и групповом составе нефтяных поллютантов, их соотношениях в почвах и водных объектах северных территорий, подвергшихся различной антропогенной нагрузке:

- Впервые показано, что донные отложения и прибрежные почвы водотоков на севере Красноярского края на расстоянии до 30 км от места разлива ДТ содержат все характерные для этого ДТ органические соединения, а в поверхностных водах присутствуют только *n*-алканы.

- Впервые установлены особенности распределения алканов нормального и изопреноидного строения, *n*-алкилбензолов и триметилалкилбензолов с

изопреноидным алкильным заместителем, алкилциклогексанов и гопанов в системе: нефтепродукты, водная и минеральная фазы.

- Впервые выявлена направленность изменения распределения содержания отдельных групп нефтяных соединений между донными отложениями и прибрежной почвой по мере удаления по водотоку от источника загрязнения.

- Впервые установлены отличительные признаки состава нефтяных поллютантов в поверхностных водах из зоны промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений и при одноразовом разливе нефтепродуктов на «чистой» территории.

- Впервые на основании расчета коэффициентов опасности ПАУ проведена экологическая оценка состояния водных объектов севера Красноярского края и Пуровского района ЯНАО.

Теоретическая значимость. Результаты исследования, которые показывают направленность дифференциации состава нефтяных поллютантов в водной среде и донных отложениях, позволяют на более качественном теоретическом уровне проводить исследования, посвященные оптимизации показателей оценки экологического состояния поверхностных водных объектов и идентификации источников их загрязнения.

Практическая значимость заключается в возможности использования полученных данных о содержании компонентов ДТ в ДО и прибрежных почвах исследованного участка на севере КрК для планирования работ по ремедиации выявленных загрязненных участков территории. Предложенный комплекс параметров состава нефтяных поллютантов, обнаруженных в поверхностных водах Пуровского района ЯНАО, может быть рекомендован для использования при дальнейшем мониторинге и фиксации динамики экологического состояния водоемов и водотоков этого нефтегазодобывающего района.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Выявленные особенности состава органических соединений в почвах и водных объектах севера Красноярского края и направленность изменения состава ДТ при переходе в воду и донные осадки позволили идентифицировать

загрязнения, обусловленные разливом этого ДТ, и определить область их распространения.

2. Своеобразие состава и распределения нефтяных компонентов в поверхностных водах территории Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа, находящейся в зоне промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений.

3. Содержание, коэффициент опасности и вероятный источник поступления полициклических ароматических углеводородов в водные объекты севера Красноярского края и Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

Достоверность результатов, сформулированных положений и выводов подтверждается большим объемом экспериментальных данных, воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных с использованием комплекса современных методов исследования на сертифицированном оборудовании.

Апробация работы. Материалы работы представлены и обсуждены на: XXI, XXII, XXIII, XXIV Международных научных конференциях студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера (г. Томск, 2020-2023 гг.); XI, XII Международных конференциях «Химия нефти и газа» (г. Томск 2020 г., 2022 г.); 9-ой Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (г. Томск, 2021 г.); 2-й Всероссийской научной конференции с участием иностранных ученых «Успехи органической геохимии» (г. Новосибирск, 2022 г.); IV Всероссийской научной конференции с международным участием «Водные и экологические проблемы Сибири и Центральной Азии» (г. Барнаул, 2022 г.); XXVII Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых им. академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2023 г.); Всероссийской научной конференции с международным участием «Современная гидрогеология: актуальные вопросы науки, практики и образования» (г. Сочи, 2023 г.).

Связь работы с научными программами и научно-исследовательскими темами. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), часть результатов исследования была получена при выполнении работ по гранту РФФИ № 20-77-10084.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных списком ВАК и входящих в международную базу научного цитирования Scopus или Web of Science и включающих 2 статьи категории К-2, 4 статьи, входящие в международную базу научного цитирования Scopus или Web of Science, и тезисы 16 докладов на конференциях различного уровня.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач исследования, систематизации литературных данных, планировании и проведении экспериментальных работ, в аналитической обработке и интерпретации полученных данных, представлении результатов исследования на конференциях различного уровня и участие в написании статей.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 114 страницах, содержит 10 таблиц и 50 рисунков.

Глава 1. Состояние проблемы и задачи исследования

1.1 Современное состояние изученности состава нефтяных поллютантов в водных объектах

В настоящее время ведущей отраслью в Российской Федерации является нефтегазовая промышленность, которая включает в себя добычу, переработку, производство, транспортировку и сбыт нефтепродуктов. В современном мире роль нефти и нефтепродуктов имеет огромное значение [1]. Они являются сырьем для получения основной части потребительских продуктов, представленных на рисунке 1.



Рисунок 1 – Нефть, как сырье для производства

Территории Западной и Восточной Сибири, такие как Ханты-Мансийский, Ямало-Ненецкий округа, Красноярский край с Туруханским, Таймырским, Долгано-Ненецким регионами, являются ведущими добывающими нефтегазовыми провинциями с высокой концентрацией промышленных предприятий Российской Федерации [2,3].

Развитие и расширение нефтяного промышленного комплекса связано с вопросами влияния предприятий на объекты окружающей среды. Водные объекты в наибольшей степени подвержены антропогенной нагрузке [4], поэтому изучение, детализация, установление состава и источников антропогенного воздействия актуальны и востребованы.

Негативное воздействие оказывается не только в результате аварийных ситуаций и утечек органических веществ, но и при обычной эксплуатации промышленных объектов на всех стадиях освоения, начиная от строительства и заканчивая использованием углеводородного сырья [5]. Несмотря на высокую изученность нефтедобывающих регионов, мало внимания уделяется сравнительному и системным анализам водных объектов, подвергшихся антропогенной нагрузке на промышленных территориях.

Ежедневно в мире при работе предприятий фиксируется до 25 тысяч аварий и инцидентов, в результате которых в окружающую среду поступает около 1,5 млн. тонн нефти и нефтепродуктов [6].

Мониторинг с 2019 по 2023 годы водных объектов на территории России установил, что 125 контролируемых объекта попадают в зону с высоким коэффициентом загрязнения [7]. Максимальную нагрузку от загрязнения испытывали водные объекты бассейнов рек Волга и Обь, на долю которых приходится 60 % отн. всех зарегистрированных случаев. Двадцать три аварии техногенного происхождения на поверхностных пресноводных объектах зафиксировано в бассейнах рек: Амур – 4, Волга – 5, Днепр – 1, Енисей – 5, Нарва – 1, Нева – 1, Обь – 1, Печора – 2, Урал – 3 [8]. Из них в 4 случаях источник загрязнения не был установлен, 8 случаев были связаны с несанкционированным сбросом сточных вод. В 12 случаях к аварии привели разлив нефтепродуктов, в 4 из них наблюдалось образование обширного нефтяного пятна на водной поверхности, в 6 – отдельные масляные и нефтяные пятна. Мониторинговые мероприятия только подтверждают важность проблемы выявления источников загрязнения, контроля и детального изучения водных объектов, подвергшихся антропогенной нагрузке.

Авторами работ [9–11] были предприняты попытки проведения мониторинга, анализа и обобщения информации по оценке загрязненности более 200 водных объектов в Европейской части России, Западной Сибири и др. По общему валовому содержанию основных показателей в последние десятилетие наблюдается положительная тенденция к улучшению качества водных объектов.

Однако, исключить антропогенное воздействия на природные объекты невозможно, но можно создать систему контроля по степени антропогенной нагрузки, основанную на промышленной или хозяйственно-бытовой деятельности.

В настоящее время для оценки качества воды и состояния водных объектов с учетом особенностей функционирования, используются такие показатели, как рН, Eh среды, ионный состав (хлорид, сульфат, нитрат, фосфат и гидрокарбонат ионы), азот нитритный и аммонийный, содержание легкоокисляемых органических веществ, определяемых по биохимическому потреблению кислорода, нефтепродуктов (НП), фенолов, тяжелых металлов (ТМ) и бенз(а)пирена. Для перечисленных показателей утверждены предельно-допустимые концентрации, существуют регламенты и нормативные документы. Наиболее широко данные показатели изучены для природных вод.

Перечисленные выше показатели, к сожалению, не позволяют в полной мере оценить степень антропогенной нагрузки на водные объекты, более того по их физико-химическим параметрам невозможно определить источник происхождения (природный или приобретенный в результате техногенного воздействия). Таким образом, важно определить дополнительные параметры или маркерные соединения, которые бы с большой вероятностью позволили бы устанавливать не только источники поступления в природные объекты, но и степень антропогенной нагрузки.

При оценке антропогенного воздействия на водные объекты в нефтедобывающих районах Томской области рассматривались показатели, характеризующие физические свойства воды, содержание растворенных газов, макрокомпонентных ионов, поверхностно-активных веществ, фенолов, нефтепродуктов. В результате анализа выявлено, что почти 62 % проб превышают предельно-допустимые концентрации (ПДК) по общему содержанию нефтепродуктов (до 0,48 мг/л). К сожалению, в данной работе не приведены данные по компонентному составу и источнику их происхождения [12].

В результате исследования состава и содержания органического вещества в водных объектах бассейна р. Терек (Северный Кавказ) авторами работы [13] были

установлены основные маркерные группы соединений: насыщенные и ароматические углеводороды, спирты, эфиры, поверхностно-активные вещества. Оценить степень загрязненности изученных водных объектов Северного Кавказа не удалось, так как в данном регионе не установлены нормы ПДК для идентифицированных групп соединений.

Мониторинговые исследования по специфическим загрязняющим веществам водных объектов в районах техногенного воздействия показывают, что их содержание и компонентный состав сложен и варьируется в зависимости от принадлежности к типу предприятия, оказывая влияние на процессы и свойства окружающей среды данного района [14–16].

При исследовании заливов и рек Хабаровского края, где ежедневно отмечена интенсивная деятельность судоходных предприятий, транспортирующих нефть и нефтепродукты, не выявили системного превышения ПДК суммарного содержания НП [17]. Данная работа показывает, что изменение маркерных соединений или групп соединений напрямую зависят от источника поступления загрязняющих веществ в водные объекты.

В работе [18] описано исследование, позволяющее провести оценочные значения для контроля над загрязнениями в донных отложениях. В качестве критерия было выбрано органическое вещество, аккумулированное в ДО водных объектов региона южной Сибири – Алтайского края. Установлено, что в ДО суммарного содержания ОВ среднем составляет 0,06 мг/кг. В его составе определены такие группы соединений, как *n*-алканы, нафтены, ароматические УВ и полициклические ароматические углеводороды, карбоновые кислоты и их эфиры. Полученные результаты показывают, что уровень загрязненности донных отложений водных объектов низкий и не указывает на источник их поступления. В работе [19] представлены состав и содержание нефтяных углеводородов в донных отложениях акватории Персидского залива на протяжении 5 лет. Общее содержание нефтяных углеводородов в изучаемых образцах колеблется от 0,13 до 0,48 мкг/г. Содержание алифатических соединений составляет от 0,1 до 76 мкг/г, полиароматических углеводородов от 0,003 до 3,45 мкг/г. Образцы донных

отложений, расположенных вблизи объектов нефтедобывающей промышленности, отмечены более высокими концентрациями нефтяных компонентов.

Большинство опубликованных исследований не содержат данных об индивидуальном составе УВ, а только о групповом или структурно-групповом составех, что затрудняет авторам конкретизировать объекты, которые являлись основным источником загрязнения исследуемых водных образцов.

Для донных отложений единого нормативного документа по содержанию загрязняющих компонентов до сих пор не создано. Существуют только региональные документы, в которых используют интервалы концентраций, полученные при мониторинге тех или иных территорий. В некоторых случаях для донных отложений при сравнении применяют значения ПДК почв [9].

Были проведены исследования, которые отражают источник поступления загрязняющих веществ на основе состава маркерных соединений. В статье [20] проведено исследование состава загрязняющих веществ в водах и почвах на территории крупного действующего нефтехимического предприятия на северо-востоке Китая. Показано, что характерными загрязнителями почвы являются тетрахлорбифенилы и нефтяные углеводороды состава $C_{10}-C_{40}$, а в водных объектах дихлорэтан, которые отражают нефтяной источник. В работе [21] наоборот, зная источник загрязнения, были определены соединения: легкие углеводороды, бензол, толуол, этилбензол, эфиры, кислоты, ПАУ, которые характеризуют технологические воды, образующиеся при добыче нефти и газа на месторождении в Катаре.

В качестве потенциально незагрязненных территорий при сравнении, приводят анализ состояния озера Байкал. Однако, в работах [22, 23] показано, что за последние несколько лет с развитием туризма в регионе увеличился уровень антропогенной нагрузки. Также встречаются работы, в которых выявлено, что даже в озере Байкал наблюдают нефтяные проявления. Исследователями [24] представлены данные по суммарному содержанию нефтепродуктов, *n*-алканов и полициклических ароматических углеводородов в поверхностной и придонной

воде озера Байкал и его притоков. Концентрация НП достигает 2000 мкг/л, при удалении резко уменьшается и варьируется от 5 до 20 мкг/л.

Во многих работах при исследовании нефтезагрязнений используются один класс маркерных соединений – полициклические ароматические углеводороды, по распределению которых возможно определить природу происхождения и вероятный источник их поступления в природные объекты. Так в водах озера Байкал суммарное содержание ПАУ изменяется от 0,03 до 0,13 мкг/л [25], а в донных отложениях от 0,02 до 0,25 мкг/г [26], в дельте реки Дон концентрация в воде варьируется от 0,004 до 0,08 мкг/л, в ДО – 0,03 мкг/г [27], в ДО водотоков Санкт-Петербурга содержание на несколько порядков выше, чем на других территориях и меняется в пределах 4,25 до 709,17 мкг/кг [28]. В работе по исследованию последствий разлива дизельного топлива в Норильске содержание ПАУ в ДО зафиксировано в интервале от 0,06 до 3,76 мкг/г [29]. При этом диапазон изменения концентрации достаточно широк и зависит от особенностей территорий и характера антропогенного воздействия на природные объекты.

В речных водах городской территории Северного Китая диапазон значений приоритетных ПАУ варьируется от 0,15 до 5,37 мкг/г в ДО [30]. Авторами [31] обнаружены полиароматические углеводороды в реке Янцзы Китая в количестве от 0,09 до 0,17 мкг/л. Для угольного региона юга Польши содержание ПАУ с преобладанием высокомолекулярных (ВМ) в ДО определено в интервале от 498,90 до 24321,70 мкг/г, что на несколько порядков выше, чем в городских реках Северного Китая [32]. Авторами работы [33] проведена оценка содержания загрязнения, связанного с поступлением ПАУ в крупную реку Дамодар в Восточной Индии. Показано, что содержание ПАУ в воде составляет 36 мкг/л и для ДО 0,58 мкг/г, а в почве, загрязненной нефтью – 25,3 мкг/кг [33,34]. Концентрация ПАУ в речных водах Австралии колеблется от 0,15 до 3,08 мкг/г [35].

Диапазон концентраций ПАУ варьируется в зависимости от региона и расположенных на исследуемых территориях предприятий, оказывающих антропогенную нагрузку. Однако не во всех работах проводится детальное изучение и выявление источника поступления ПАУ в природные объекты.

Интерес для ученых представляет Ямало-Ненецкий автономный округ, так как это один из успешно развивающихся и перспективных регионов нефтедобывающей отрасли. В результате оценки содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов в реках Пур и Надым на территории нефтегазового комплекса ЯНАО в 2016 году авторами работы [36] отмечено, что количество нефтепродуктов составляет в среднем в р. Надым 21,87 мкг/г и р. Пур 20,00 мкг/г. Согласно полученным результатам повышенное содержание НП наблюдается в основном в донных отложениях, отобранных в черте населенных пунктов, что вероятно связано с антропогенным воздействием и накоплением загрязняющих веществ в течение длительного периода времени [37]. При изучении донных отложений в водных объектах Пуровского района ЯНАО авторы работы [38] выявили высокие значения суммарного содержания НП в образцах в диапазоне значений от 132,19 до 463,16 мкг/г, которые указывают на загрязненность исследованных территорий. Однако отсутствие анализа данных об индивидуальном составе органических веществ не позволило авторам конкретизировать основной источник загрязнения природных объектов ЯНАО.

Ученые, исследующие северо-восточную часть Таймырского района Красноярского края, [39] дают оценку фоновому загрязнению водных объектов, представляя значения концентрации нефтепродуктов в органической частей до 0,03 мг/л. Полученные данные приняты за фоновую загрязненность. В работе [40] описано распределение загрязняющих компонентов в донных отложениях при техногенном разливе дизельного топлива. Детально был изучен структурно-групповой состав хлороформенных битумоидов и ПАУ.

Обобщая, литературные данные следует отметить, проблема выявления источника загрязнения природных объектов на территориях с разной антропогенной нагрузкой и маркерных соединений, которые с большой достоверностью указывали бы на источник их происхождения остается актуальной. Остается нерешенными вопросы фоновых концентраций загрязняющих веществ. Важно отметить, что мониторинговые исследования могут дать аргументированную точку зрения на экологическое состояние и выявить основной

источник поступления загрязняющих веществ. Однако, проводить мониторинговые работы необходимо в соответствии с сезонными изменениями, и выявлять пределы концентраций загрязняющих веществ, именно для изучаемых регионов, которые в дальнейшем и будут способствовать установлению норм ПДК.

1.2 Углеводороды как индикаторы нефтяного загрязнения

Нефть и нефтепродукты являются одними из основных поллютантов в природных объектах, их компонентный состав можно использовать в качестве маркеров при оценке загрязненности территорий, подвергшихся антропогенной нагрузке [41,42]. Основными элементами, составляющими нефть, являются углерод 83–87 % отн. и водород 12–14 % отн., суммарная доля серы, азота и кислорода находится в интервале 10–12 % отн. Элементное распределение не позволяет достоверно идентифицировать следы нефти в составе природных объектов. Способы идентификации источников нефтяных загрязнений часто базируются на идентификации «нефтяных отпечатков пальцев», которые представляют собой индивидуальные органические соединения нефти и их группы [43–45].

В работах [46,47] приведены исследования, которые в качестве индикаторов нефтяного загрязнения используют группы нормальных и изопреноидных алканов, циклоалканов, стеранов, гопанов и других тритерпанов, алкилбензолов, замещенных нафталинов, фенантронов и других высокомолекулярные соединений. Алкены и алкадиены, как правило, не содержатся в нефтях, однако присутствие их было обнаружено [48].

Известно [45], что углеводороды биогенного происхождения представлены такими же классами соединений, как нефть и нефтепродукты, но отличаются по индивидуальному составу. Для достоверной идентификации генезиса нефтяного загрязнения в природных объектах, следует детально изучать индивидуальный состав групп соединений нефтяного и биогенного происхождения.

1.2.1 Алканы

Алканы, разветвленного или линейного строения, составляют самую многочисленную и распространенную группу для анализа. Содержание данной группы соединений в нефти варьируется от 25–30 % отн., с учетом углеводородов, находящихся в растворенном состоянии, содержание алканов повышается до 40–50, а в некоторых нефтях – до 50–70% в зависимости от месторождения на котором была добыта нефть [49]. Характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов обладает генетической информативностью, отражая природу их поступления в объекты окружающей среды. Так *n*-алканы средней молекулярной массы C₁₈–C₂₄ отражают вклад бактерий и продуктов их биodeградации в суммарное содержание [50], преобладание гомологов C₁₅ и C₁₇ свидетельствует о вкладе преимущественно низших водорослей в состав органического вещества [51]. В фитопланктоне в большом количестве содержится алканы C₁₅, C₁₇ и C₂₁ [52]. Преобладание нечетных алканов C₂₃–C₃₅ свидетельствуют о вкладе наземного органического вещества, в основном, высшей растительности [50].

Степень преобразованности органического вещества определяется с помощью индекса CPI (Carbon Preference Index) по формуле:

$$CPI = \frac{(C_{21} + C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31})}{(C_{20} + C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30}) + (C_{22} + C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \quad (1)$$

Для зрелой нефти и нефтепродуктов значение изменяется в пределах 0,9–1,3, при этом на параметр влияет много факторов [53]. Данный показатель можно использовать не только для определения преобразованности нефти, но и для определения загрязненности нефтью и нефтепродуктами природных объектов [54]. Использование CPI для определения нефтезагрязнений в почвах или донных отложениях затруднено, поскольку они содержат многочисленные остатки различных растительных и микробных форм, продуцирующих *n*-алканы и затрудняющих оценку вклада соединений нефтяного генезиса.

Изопреноидные алканы являются наиболее характерными биогенными компонентами нефти и нефтепродуктов, которые произошли из фитольной цепи

хлорофила [55]. Так при попадании в осадки фитола вместе с хлорофиллом, в процессе гидрогенизации быстро превращается в гидрофитол, который затем трансформируется в углеводороды. Это превращение может быть следствием либо восстановления, с образованием фитана ($n\text{-C}_{20}\text{ Ph}$), либо окисления до фитановой кислоты с последующим декорбокислированием в пристан ($n\text{-C}_{19}\text{ Pr}$).

Определить условия седиментации в процессе накопления ОВ и распознать нефти и получаемые из них нефтепродукты позволяет отношение пристана к фитану [56,57].

Отношение изопреноидных алканов к нормальным алканам показывает степень биодegradации органического вещества, которая рассчитывается по формуле:

$$K_i = (\text{Pr} + \text{Ph}) / (n\text{-C}_{17} + n\text{-C}_{18}) \quad (2)$$

По распределению нормальных и изопреноидных алканов, возможно, оценить природу поступления веществ и определить их вероятный источник. Так с увеличением термической преобразованности ОВ снижается доля изопреноидных алканов по отношению к нормальным, и увеличивается при микробной деятельности, отражаясь в более высоких значениях степени биодegradации K_i [56].

1.2.2 Ароматические углеводороды

Ароматические углеводороды являются второй наиболее распространенной группой соединений в нефтях. Их содержание варьируется от 5–20 отн., а образование связано с биохимическими и термохимическими процессами [58].

Наибольший научный интерес вызывают моноароматические углеводороды – алкилбензолы (АБ) ряда $\text{C}_{12}\text{H}_{18} - \text{C}_{23}\text{H}_{40}$, которые не обнаружены в живой природе и образуются в результате трансформации биоорганического вещества, а также поступают в водные объекты с поверхностно-активными веществами и стоками предприятий [59,60]. Метилалкилбензолы в основном представлены тремя изомерами (мета-, пара- или орто-положение метильной группы), которые содержатся в нефтепродуктах в небольших количествах [61]. Редко встречающиеся в составе нефти и нефтепродуктах, а также в РОВ пород соединения представляют

собой арилизопреноиды – триметилалкилбензолы (ТМАБ) с длинным алкильным заместителем изопреноидного строения [62,63].

Полициклические ароматические углеводороды представляют собой высокомолекулярные органические соединения, основным элементом структуры которых является два или более бензольных кольца. Основные представители показаны на рисунке 2.

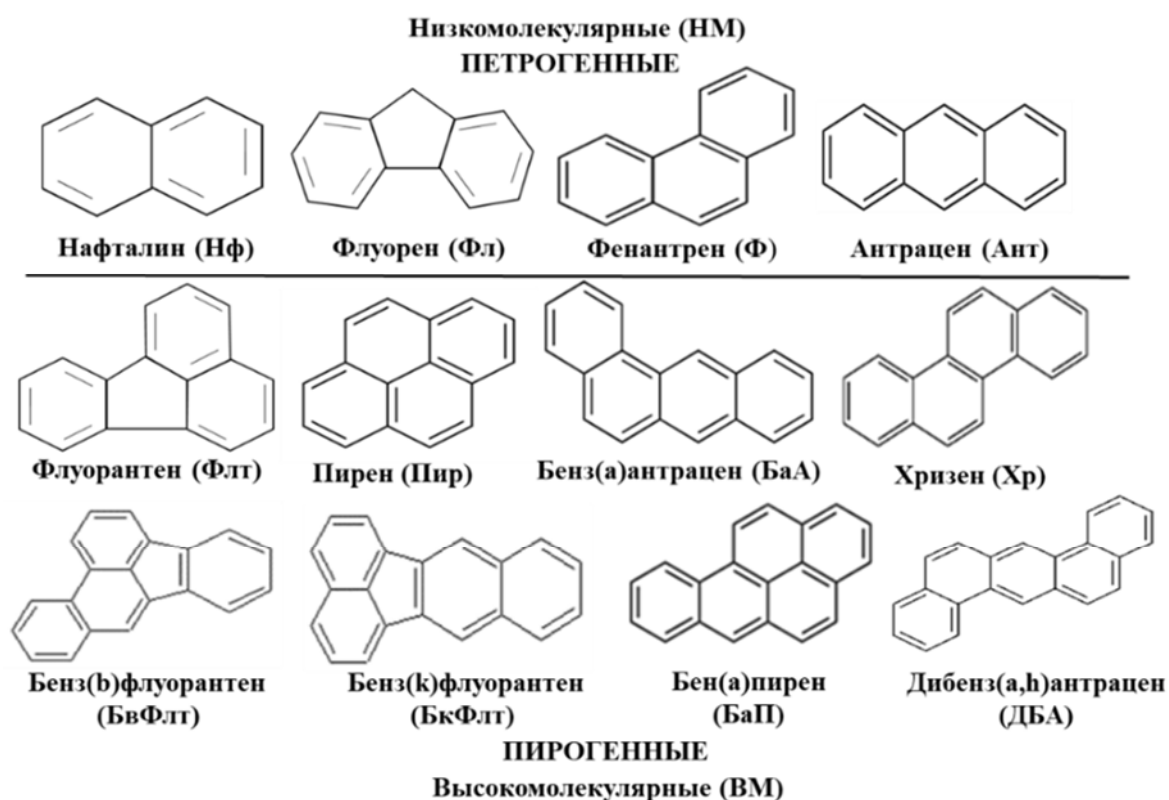


Рисунок 2 – Основные представители полициклических ароматических углеводородов

Авторы [28,64] разделяют ПАУ на низкомолекулярные (НМ): нафталин (Нф), 2-метилнафталин (2-МНф), флуорен (Фл), фенантрен (Ф), антрацен (Ант); и высокомолекулярные (ВМ): флуорантен (Флт), пирен (Пир), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (Хр), бенз(б)флуорантен (БвФлт), бенз(к)флуорантен (БкФлт), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а,h)антрацен (ДБА).

К высокомолекулярным относятся вещества, которые отличаются от низкомолекулярных ПАУ тем, что являются устойчивыми к химической и биологической трансформации [65,66] и проявляют в наибольшей степени канцерогенные свойства. Распространение в водной среде зависит от физико-

химических свойств и от молекулярной массы индивидуальных ПАУ. Данные соединения являются слабо летучими, растворимость их в воде невысокая и линейно уменьшается с увеличением молекулярной массы и минерализации, при этом прямо пропорционально возрастает с увеличением температуры, они хорошо адсорбируются на взвешенном веществе и характеризуются высокой миграционной активностью [67,68].

1.2.3 Полициклические ароматические углеводороды как источник загрязнения

Полициклические ароматические углеводороды – наиболее информативная и обширная группа органических соединений. Авторами [67–70] установлено, что индивидуальные ПАУ и их смеси негативно влияют на жизненные экосистемы, поэтому актуальным вопросом стало изучение источника поступления данной группы веществ в окружающую среду. Поскольку они достаточно широко представлены не только в нефтях, но и в природных объектах (вода, донные отложения и почва).

Данная группа соединений включена в список приоритетных поллютантов для оценки и контроля состояния окружающей среды в других странах Всемирной организацией здравоохранения при ООН (WHO – World Health Organization UN) и агентством по охране окружающей среды США (EPA - Environmental Protection Agency US) [71]. В Российской Федерации нормируются только два соединения, в питьевых водах уровень ПДК для нафталина составляет 10 мкг/л и для бенз(а)пирена 0,01 мкг/л [72,73]. 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 [72] (таблица 1).

Таблица 1 – Предельно-допустимые концентрации полиароматических углеводородов в природных объектах [74,75]

Соединения	Вода, мкг/л		Почва, мг/кг		Воздух, мкг/см ³	
	РФ	США/ Европа	РФ	США/ Европа	РФ	США/ Европа
Бенз(а)пирен	0,01	0,2	0,02	20	0,001	2/5
Нафталин	10	–	–	Σ16ПАУ 100	3	–
Бифенил	1	–	–		–	–
Дибенз(а,h)антрацен	–	0,3	–		5	4
Фенантрен	–	–	–		–	–
Бенз(а)антрацен	–	0,1	–		–	2
Бенз(б)флуорантен	–	0,2	–		–	2
Бенз(к)флуорантен	–	–	–		–	–
Хризен	–	0,2	–		–	–
Инден[1,2,3-с,D]пирен	–	0,4	–		–	–

Полициклические ароматические углеводороды имеют широкое распространение в природных средах, поскольку они образуются при протекании как природных (естественных), так и антропогенных (техногенных) процессов [64, 76, 77]. К основным природным (естественным), источникам ПАУ относятся лесные и торфяные пожары (пирогенные) [76], приток нефти с нижележащих горизонтов (петрогенные), биохимическая трансформация органического сырья (биогенные). К антропогенными источниками относятся такие процессы как сжигание ископаемого топлива, автомобильные выбросы (пирогенные) разливы нефти и продуктов ее переработки (петрогенные) [78–81].

Следует уточнить, что процессы «горение» и «сжигание» – в данном контексте не совсем одно и то же. Дело в том, слово «горение» используется для описания природных пирогенных ПАУ, которые образовались при лесных пожарах, горении травы и т.д. «Сжигание» используется для обозначения ПАУ, образующихся при антропогенных пирогенных процессах (сжигание дизельного топлива, нефтепродуктов, угля, сжигание сопутствующего газа при добыче) [79].

Основные представители петрогенных полиароматических УВ – низкомолекулярные соединения, имеющие в своем составе 2–3 ароматических

кольца. В нефти преобладают метильные производные нафталина, фенантрена и хризена, среди незамещенных присутствуют фенантрен и перилен [64]. Пирогенные ПАУ составляют большую группу VM соединений 4–6 конденсированных ароматических колец. Наличие в природных объектах группы соединений: фенантрен, флуорантен и пирен, указывает как на сжигание нефти, так и угля [82]. Антрацен, как показатель пирогенного происхождения, образуется при сжигании угля, нефти и дров [76]. В результате степных пожаров в объектах в большом количестве накапливается нафталин и флуорен, для лесных пожарах характерно преобладание более тяжелых тетрафена и бензо(g,h,i)перилена [83]. Флуорантен и пирен с высокой долей бенз(b)флуорантена и бенз(k)флуорантена являются индикаторами выбросов автомобильного транспорта на дизельном топливе [84]. Представителями биогенной группы являются перилен, ретен [85], а также могут быть фенантрены [76] и хризены [86].

Для того чтобы определить источник ПАУ применяются различные индикаторные соотношения. Впервые, эти соотношения были предложены и показаны в начале 80-х гг. XX века в работе [87]. Дальнейшее развитие и современный подход предложен авторами [64,88–91]. В основном индикаторные соотношения включают в себя пары с одинаковыми молекулярными массами и физико-химическими свойствами, поступающие в объекты окружающей среды в результате схожих процессов [92] (таблица 2).

Таблица 2 – Индикаторные соотношения источников загрязнения [64,91]

Соотношение ПАУ	Значение	Источник
Ант/(Антр+Ф)	<0,1	Петрогенный
	>0,1	Пирогенный
Флт/(Флт+Пир)	0,4	Петрогенный
	0,4-0,5	Сжигание нефти и её производных
	>0,5	Сжигание древесины и угля
БаА/(БаА + Хр)	<0,2	Петрогенный
	>0,35	Все типы сжигания
(Флт + Пир)/(Ф + Хр)	<0,5	Пирогенный
	>0,5	Петрогенный
$\sum\text{НМ}/\sum\text{ВМ}$	<1	Пирогенный
	>1	Петрогенный
БаП / (БаП + Хр)	<0,2	Петрогенный
	0,2-0,35	Выбросы транспорта
	>0,35	Сжигание древесины и угля
(БаП + Пир) / (Ф + Хр)	<1	Пирогенный
	>1	Петрогенный

Наиболее достоверными и стабильными являются соотношения Ант / (Ант+Ф), Флт / (Флт + Пир), БаА / (БаА + Хр), $\sum\text{НМ}/\sum\text{ВМ}$ и БаП / $\sum\text{ПАУ}$ [47], которые используются, на первом этапе для оценки и идентификации происхождения полиароматических УВ в объектах окружающей среды. При анализе полученных данных необходимо учитывать реальную ситуацию с территории, где были отобраны образцы для анализа [92].

Для оценки степени токсичности индивидуальных соединений и уровня загрязнения используется коэффициент опасности ($K_{\text{ПАУ}}$), основанный на индексе токсичности (I_i) и концентрации ПАУ в природных объектах (C_i), который рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_{t_i} \times C_i), \quad (3)$$

где I_{t_i} – индекс токсичности индивидуального ПАУ, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; для индивидуальных веществ он равен: 0,001 – для нафталина, флуорена, фенантрена, 0,01 – антрацена,

0,08 – пирена, 1 для бенз(а)пирена, 0,034 для флуорантена, 0,26 – хризена, 0,033 – бенз(а)антрацена, 0,1 для бенз(б)флуорантена, 0,01 бенз(к)флуорантена и 1,4 дибенз(а,н)антрацена [28].

Применение данного коэффициента позволяет сгруппировать содержание всех идентифицированных полициклических ароматических углеводородов в одно значение, облегчая сравнительный анализ по степени загрязненности объектов исследования.

1.2.4 Полициклические нафты

Основными представителями реликтовых углеводородов нефти являются стераны, терпаны (сесквитерпаны, хейлантаны и гопаны).

Стераны – тетрациклические насыщенные углеводороды, производные стирола. Обнаружены в составе клеток растительного и животного мира, используются в качестве идентификатора источника и условий накопления исходного нефтематеринского вещества [93,94].

Группой соединений, продуцируемых живыми организмами и образующихся в результате процессов их жизнедеятельности и распада являются стероиды состава C_{27} – C_{29} , которые отличаются друг от друга длиной алкильного заместителя в положении 17 [95]. В строение молекулы стероидов C_{28} (эргостаны) отличительным признаком от строения стигмастанов (C_{29} , рисунок 3) является отсутствие метильной группы в положении 24^1 , а в молекуле C_{27} (холестаны) – этильной группы в положении 24.

Стероиды C_{27} (в частности, холестерин) характеризуют остатки животного происхождения, в составе растительности отсутствуют, однако были обнаружены в пресноводных водорослях. Продуктах жизнедеятельности беспозвоночных гидробионтов и в водорослях в основном

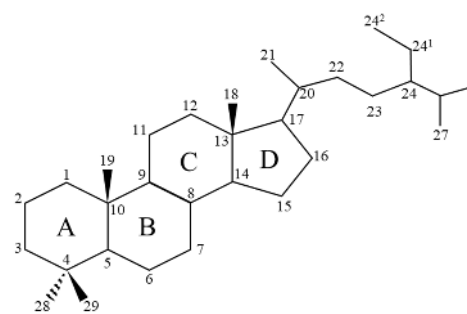


Рисунок 3 – Структура молекулы стероидов

содержатся представители стероидов C_{28} (эргостаноны), а стероиды C_{29} (стигмастаноны) являются показателями растительности [96,97]. Содержание в нефти отдельных групп стеранов является одним из характеристических признаков различных нефтей.

Распространенной группой в составе нефти являются терпаны, представленные би-, три- и пентациклическими углеводородами. Сесквитерпаны (бициклические) ряда $C_{14} - C_{16}$, достаточно широко распространены в нефти и в рассеянном органическом веществе (РОВ) пород. На вклад низших водорослей в состав органического вещества могут указывать трициклические терпаны (хейлантаны), которые произошли из регулярных изопреноидов. По соотношениям отдельных трициклических терпанов можно судить о генезисе органического вещества в породах. Например, наличие C_{19} и C_{20} указывает на седиментацию ОВ из терригенных осадков, C_{22}/C_{21} - из карбонатных отложений [96–99].

Гопаноиды, пентациклические соединения в структуру которых входит гопан, обнаружены в природе в большом количестве в клетках бактерий, поэтому могут служить биологическим маркером.

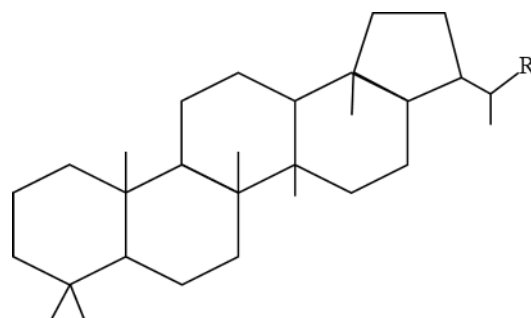


Рисунок 4 – Структура гопанов

Так как гопаноиды предшественники гопанов, то гопаны в свою очередь широко распространены в нефтях и природных объектах, устойчивы к биodeградации и трансформации в течение диагенеза, поэтому зачастую используются в качестве маркеров осадконакопления и преобразования органического вещества. Нефтяной гопан $17\alpha H, 21\beta$ и биологический – $17\beta, 21\beta H$ могут быть использованы для определения источника загрязнения природных объектов. Отношение изомеров трисноргопана Ts/Tm , обладающих разной устойчивостью, часто используется авторами [47,98,99] в качестве параметра термической преобразованности отдельных нефтей и может быть использовано для их идентификации.

Таким образом, присутствие стеранов и гопанов в составе органического вещества указывает на нефтяную природу поллютантов.

Использование данных вышеописанных групп нефтяных соединений позволяет с высокой долей вероятности определить источник происхождения загрязнения природных объектов.

1.2.5 Кислородорганические соединения

Кислородорганические соединения (КОС) являются молекулами в которых содержатся углеродные атомы, непосредственно связанные с кислородом. Источники поступления в природные объекты могут быть как природного, так и антропогенного происхождения.

Функциональная группа		Классы соединений
–ОН	Гидроксильная	Спирты
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	Карбонильная	Альдегиды и кетоны
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Карбоксильная	Карбоновые кислоты
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	Сложноэфирная	Сложные эфиры

Рисунок 5 – Классы КОС

В водной среде в основном содержатся карбоновые кислоты с длинной алифатической цепью и их эфиры.

— Бензойная кислота ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) – это класс одноосновных карбоновых кислот ароматического ряда. Относится к природным соединениям, содержится в чернике, клюкве, бруснике, малине. Бензойная кислота нетоксична, обладает высокой бактериостатической и бактерицидной активностью, используется в пищевой, химической, парфюмерной и косметической промышленности, а также в сельском хозяйстве и в фармацевтической отрасли. В водные объекты попадает со сточными водами предприятий [100]. Её сложные эфиры и соли (бензоаты) содержатся в природных эфирных маслах (например, гвоздичном), бальзамах, бензойной смоле.

— В природных объектах присутствуют высшие жирные кислоты (ЖК) как насыщенные (в структуре нет двойных связей), так и ненасыщенные (наличие двойных связей) НЖК.



Рисунок 6 – Структура жирных кислот

В организмах всех видов они присутствуют в виде сложных эфиров (например, с глицерином и холестерином) и служат структурными элементами жиров и мембранных липидов. В высших растениях и животных содержатся главным образом жирные кислоты с длинной и неразветвленной цепью из 16 и 18 углеродных атомов, а именно пальмитиновая ($C_{16:0}$) и стеариновая ($C_{18:0}$). Многие жирные кислоты имеют одну или несколько двойных связей. К наиболее распространенным ненасыщенным кислотам относятся олеиновая ($C_{18:1}$) и линолевая ($C_{18:2}$). Разветвленные жирные кислоты встречаются только в бактериях [101].

Растворимость в воде органических соединений определяется соотношением полярных или неполярных групп. Карбоксильная группа жирных кислот ионизирована и способна образовывать водородные связи. Однако по мере увеличения длины углеводородной цепи растворимость жирных кислот заметно снижается. Жирные кислоты, содержащие в цепи более 10 углеродных атомов, практически нерастворимы в воде [101].

Источником ЖК и их эфиров в водоемах служат водоросли, животные и бактерии, а также поверхностные и хозяйственно-бытовые стоки, торфяные отложения. Высокая концентрации оказывают серьезные нарушения в жизнедеятельности организмов водоема [102,103]. Эти соединения, наряду с

нефтяными, являются распространенными поллютантами, присутствующими в объектах окружающей среды и оказывающими на нее негативное воздействие.

Таким образом, по распределению и характерным особенностям индивидуального состава групп соединений, можно в той или иной мере определить природу поступления загрязняющих веществ в объекты исследования.

1.3 Трансформация органического вещества

Особенность применения «нефтяных отпечатков пальцев» заключается в том, что данные соединения устойчивы к трансформациям и превращениям, сохраняют свои части, которые показывают природу их происхождения [99]. Однако, не стоит исключать тот факт, что органические вещества в составе природных объектов могут претерпевать изменения в результате физико-химических процессов [104,105].

При оценке загрязнения водных объектов и формировании токсичных поллютантов основным свойством является растворимость нефти, нефтепродуктов и отдельных их соединений в воде. Для поверхностных вод, согласно [104], выделяют три группы факторов перехода УВ: механические, физико-химические и биологические. При совокупности данных факторов воспроизводятся в дальнейшем процессы: перенос, перемешивание, распределение по растворимости и плотности, сорбцию на взвесьях и ДО, испарение с водной поверхности, химическое и биологическое окисление. Перечисленные процессы и определяют формы их миграции.

Нефтепродукты в водных средах мигрируют в свободном, жидком, капельно-жидком, растворенном и газообразном состоянии. В растворенную форму переходят преимущественно низкомолекулярные ароматические и ненасыщенные алифатические УВ [105], их растворимость в воде возрастает с уменьшением числа атомов С в цепи – парафины, нафтены, ароматические. При этом возникают трудности фиксации и идентификации потоков индивидуальных

соединений, построения адекватных моделей миграции НП (рисунок 7) и их функционирования [106].

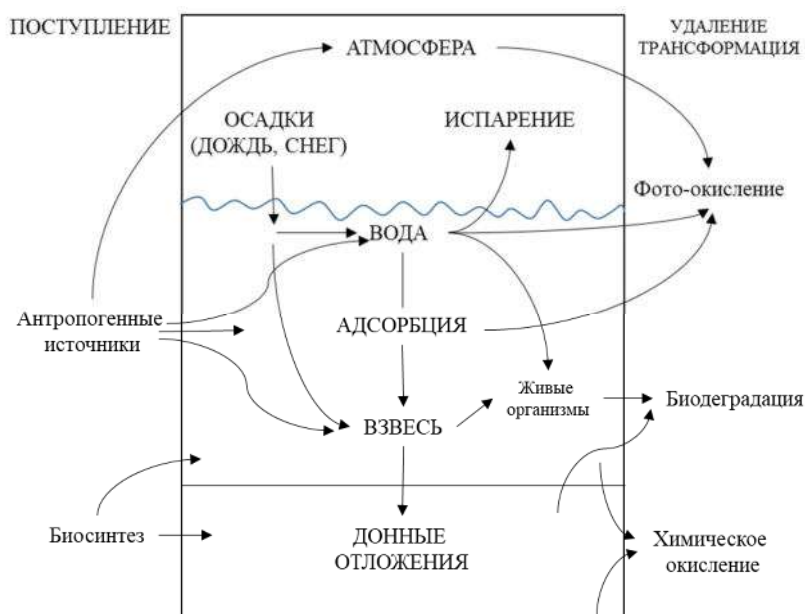


Рисунок 7 – Пути миграции УВ в водной среде, согласно Минаеву Н. Д. [107]

Для углеводородов характерно чрезвычайное разнообразие и фазовые переходы, при этом выявлена возможность их существования как индивидуальных веществ в промежуточных формах. Поэтому массоперенос и трансформацию НП представляют в виде двух взаимодействующих ветвей, которые формируют разнообразие УВ природного и техногенного характера. Первая ветвь осуществляется при окислении нефти и нефтепродуктов кислородом из атмосферы. Вторая – переход фазовых состояний (нефть – газ) с взаимодействием фаз с почвами, водой и породами, и образованием новых соединений (продуктов превращения) [106].

Трансформация нефтяных структур происходит при участии всех соединений органической смеси, трансформирующихся одновременно и взаимосвязано, с различной скоростью. Преобразование нефти и нефтепродуктов в условиях гипергенеза идет на элементарном (включение в молекулы углеводородов атомов кислорода, азота и серы, галогенов), молекулярном (процессы восстановления молекул) и вещественном уровнях (образование смол и асфальтенов) [44].

Фотодеградации НП в высокой степени подвержены при попадание большого количества солнечных лучей на поверхности почв и воды [108–110]. Частично происходит испарение легких фракций УВ с водных поверхностей и с поверхностного слоя почв, при этом происходит уменьшение содержания, что влияет на плотность и вязкость оставшихся компонентов, способствуя протеканию дальнейших физико-химических процессов [110].

При попадании нефтепродуктов или нефти в донные отложения и почву происходит аккумуляция УВ. Как показано в работе [111], способность донных отложений к сорбции нефтяных загрязнений зависит от содержания в них органических веществ. Интенсивность аккумуляции зависит от гранулированного состава почв и донных отложений [109,112,113]. Наибольшей сорбционной способностью отличаются почвенный слой, торфяники и суглинисто-глинистые разновидности пород [104,114], процессы аккумуляции протекают медленнее в почвах и отложениях, сложенных песками. Сорбируются в основном полярные компоненты нефти: нафтеновые кислоты, смолы и асфальтены. Способность к сорбции понижается в ряду: олефины > ароматические УВ > циклоалканы > алканы [104,114]. В донных отложениях на следующем этапе может происходить деструкция углеводов при наличии определённых углеводородоокисляющих микроорганизмов. По чувствительности к воздействию микроорганизмов нефтяные соединения располагаются в порядке: *n*-алканы, изоалканы, НМ ароматические УВ, циклические алканы, ВМ ароматические УВ [112].

Выделяют несколько этапов трансформации нефтепродуктов в природных объектах:

— Физико-химическое разложение. В результате процесса в первую очередь разлагаются УВ с длинной цепью $C_{12}-C_{16}$, скорость зависит от физико-химических условий. При этом деятельность микрофлоры подавлена, так как слабо сформирован комплекс углеродоокисляющей микрофлоры, постепенно численность бактерий увеличивается [112,115].

— Микробиологическая трансформация. На данном этапе происходит деструкция *n*-алканов (C₁₇–C₃₀) и начинается окисление ароматических углеводородов при появлении различных видов бактерий [91].

— Последний этап, когда остаются наиболее устойчивые высокомолекулярные соединения, которые требуют более сильного влияния физико-химических и биологических факторов [108,116].

Трансформация нефтяных соединений приводит к формированию специфического состава водорастворимых органических соединений, которые в своем составе имеют не только повышенное содержание углеводородных соединений, но и присутствие широкого спектра устойчивых гетеросоединений (спирты, кислоты, эфиры), роль которых со временем становится преобладающей [44].

Авторы работы [44] разработали схемы преобразования основных классов УВ:

— Для алифатических УВ проходят реакции дегидрирования, приводящие к образованию ненасыщенных структур, окисление которых приводит к кислотам. Образовавшиеся промежуточные продукты приводят к образованию эфиров, кетонов. При этом кислоты частично декарбоксируются в алканы, другая часть дает со спиртами сложные эфиры.

— Циклоалканы, дегидрируясь образуют циклопентеновые и циклогексеновые структуры, которые распространены в растительном мире.

— В структуру нефтяных стеранов и тритерпанов при контакте с водой внедряется гидроксильная группа по стереохимически выгодным позициям и возникает эпимеризация, но этот процесс требует участия специфических катализаторов.

Полученные данные свидетельствуют, что трансформация нефти приводит к образованию широкого спектра соединений, многие из которых представляют опасность. Контроль и учет высоко опасных соединений, полученных в результате данных процессов – это задача мониторинга.

Поскольку в природных условиях разделить природные источники от техногенных не простая задача, ряд ученых проводят исследования по моделированию природных систем в лабораторных условиях.

Широкое применение находят математические модели, основанные на миграции, трансформации и определением валового содержания металлов [117–121], меньшее внимание уделяется разработки модели по прогнозированию распространения нефти и нефтепродуктов [120,121].

Аналитических работ встречается меньше, но существуют работы [122,123] в которых проводят модельные эксперименты по контактированию нефтей с дистиллированной водой. На основании полученных результатов, авторами показано, что наиболее перспективными индикаторами нефтяного загрязнения могут выступать алкилнафталины состава C_{10} – C_{13} , алкилфенантрены (C_{14} – C_{15}) и алкилбензолы (C_8 – C_{10}). На ранних стадиях нефтяного загрязнения алканы могут служить маркерами загрязнения, сохраняя присущее нефтям близкое 1,0 соотношением четных и нечетных. Отмечено, что уже при контактировании от недели до месяца с нефтью водная среда успевает значительно обогатиться характерным комплексом растворившихся нефтяных компонентов, свидетельствующих о факте ее нефтяного загрязнения [123].

Выявление особенности перехода компонентов нефтей и нефтепродуктов в водную среду и распространение этих сведений на реальные разливы в природных объектах требует учитывать при проведении экспериментов, что при попадании в водную систему, загрязняющие компоненты аккумулируются в донных отложениях, являющихся с течением времени вторичным источником загрязнения.

Для определения состава органических соединений в нефтях, нефтепродуктах, в водных объектах и донных отложениях применяется множество спектральных и хроматографических методов, последние наиболее широко применимы в анализе. При изучении структуры органических соединений, качественного и количественного анализа смесей наиболее эффективным является метод газовой хроматографии с масс-детектором (ГХ-МС), который является чувствительным и высоко селективным [107]. Стоит отметить, что при анализе

ПАУ газовая хроматография (ГХ) не нашла широкого применения, так как в ходе анализа могут быть разрушены менее устойчивые к нагреванию соединения.

Анализ литературы показывает, что несмотря на большое количество публикаций, уровень изученности природных водных объектов, подвергавшихся антропогенной нагрузке, остается неполным. Следует отметить, что эти исследования практически не затрагивают вопросы детального изучения и выявления источника загрязнения. Поэтому проблема идентификации источника загрязнения остается актуальной.

В работах многих авторов объектами исследования, обычно являются поверхностные воды или донные отложения, и лишь в немногих работах рассматривается полный набор объектов (поверхностные воды, донные отложения и прибрежные почвы), анализ которых позволяет выстроить картину по распределению органических поллютантов в природных водных системах.

Поэтому в настоящей работе была предпринята попытка выявить органические соединения, определить распространение и преобразования их состава в водных природных комплексах при разовом крупном разливе нефтепродуктов (дизельного топлива) и в зоне постоянного воздействия на окружающую среду предприятий нефтедобывающей отрасли.

Для реализации поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- 1) Исследовать состав дизельного топлива (ДТ), попавшего в окружающую среду из разгерметизированного резервуара, провести эксперименты, моделирующие загрязнение им водных объектов и определить направленность дифференциации состава ДТ в системе: ДТ, водная и минеральная фазы.

- 2) Изучить состав и закономерности распределения органических веществ в поверхностной воде, донных отложениях (ДО) и прибрежном почвенном слое с территории Красноярского края (КрК), подвергшейся аварийному разливу.

- 3) Исследовать состав индивидуальных органических веществ в водных объектах Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО),

которые располагаются в зоне промышленной эксплуатации нефтегазовых месторождений.

4) По распределению индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) определить коэффициент опасности ПАУ и вероятный источник их поступления в водные объекты исследуемых территорий.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Красноярский край

Для выявления органических соединений, указывающих на загрязнение объектов окружающей среды техногенного происхождения, была выбрана территория, пострадавшая при крупном разовом разливе дизельного топлива (ДТ) из разгерметизированного резервуара на севере Красноярского края (КрК) [40].

В результате аварии зафиксировано попадание около 21 тыс. тонн ДТ в водные объекты Норило-Пясинской озерно-речной системы, которая расположена в пределах Таймырского Долгано-Ненецкого муниципального района городского округа города Норильск КрК [127,128].

С целью установления факторов загрязнения и оценки экологических состояния природных объектов в ходе экспедиционной работы были отобраны образцы поверхностных вод, донных отложений и прибрежной почвы с 9 участков по мере удаленности по водотоку от места разлива ДТ на севере Красноярского края. Для определения фонового состояния водоемов выбирался участок не подверженный антропогенному воздействию выше по течению реки от места разлива ДТ [40,129].

Образцы ДО отбирались с ненарушенного поверхностного слоя отложений (глубина 0–10 см), представляющие собой аллювиальный тип отложений. Отобран поверхностный слой почвы (0–10 см) на расстоянии 1–3 м от берега реки. Основные типы почв – это аллювиально-глеевые, дерново-аллювиальные, аллювиальные (на фоновом участке). На рисунке 8 представлены точки отбора образцов для исследования.

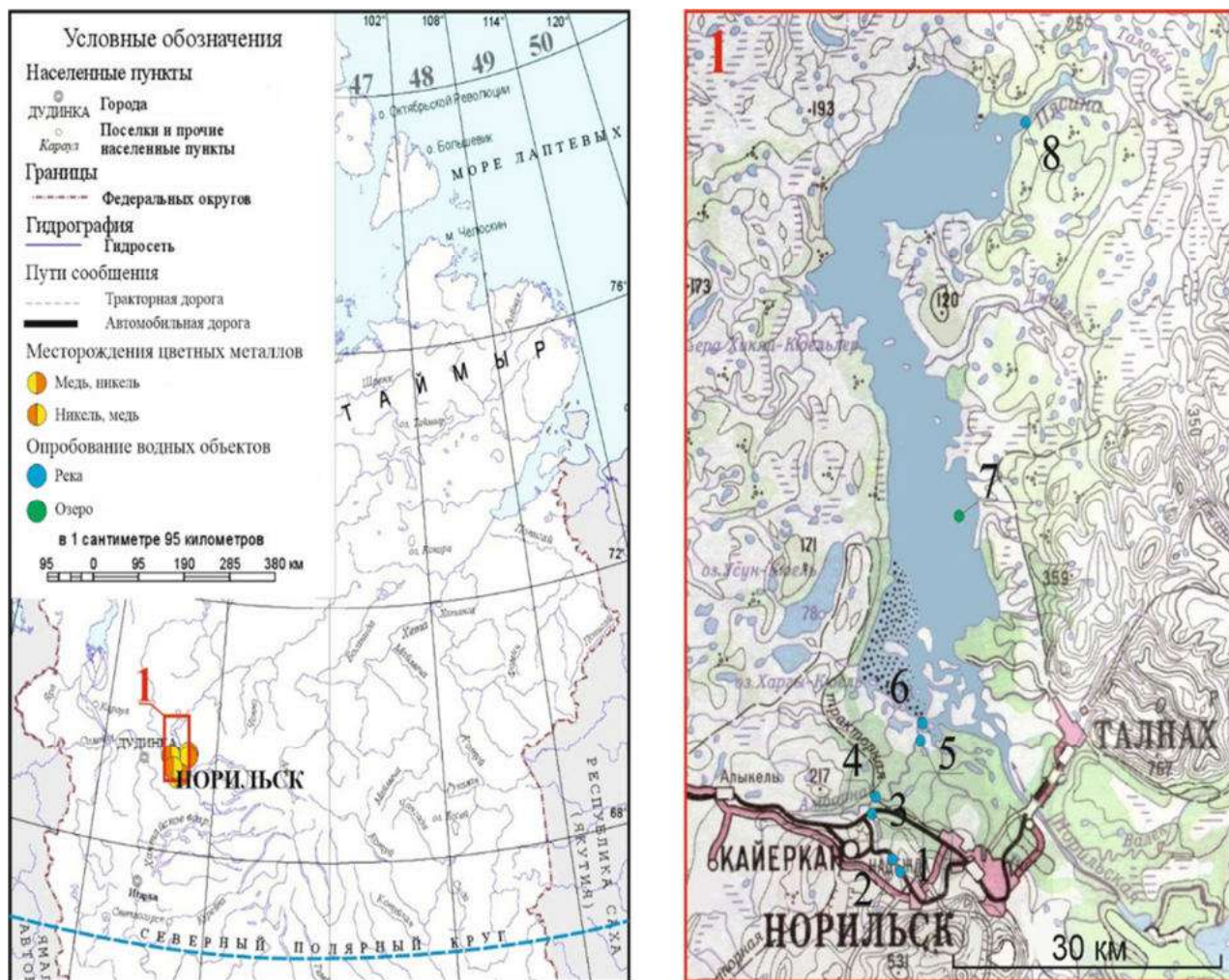


Рисунок 8 – Схема отбора образцов в Красноярском крае

2.1.2 Ямало-Ненецкий Автономный Округ

Нефть и продукты ее переработки поступают в природные объекты в результате не только аварийных ситуаций, но и при ежедневной работе предприятий. Поэтому для установления нефтяных загрязняющих компонентов в зоне постоянной промышленной эксплуатации была выбрана территория Пуровского района Ямало-Ненецкого Автономного Округа. Выбор территории обусловлен близкими климатическими и географическими характеристиками, аналогичной гидрогеологической структурой (озера, река, ручей) с территорией Красноярского края. Территория Пуровского района относится к одному из крупных нефтегазодобывающих комплексов, где осуществляются все этапы, связанные с использованием углеводородного сырья (разведка, добыча,

транспортировка и переработка). Площадь района составляет 108 тыс. км², где более 17 % покрыто водными объектами (озерами и болотами) [84,128]. Речная сеть представлена рекой Пур (бассейн составляет 112 тыс. км²), малым рекам и ручьям, питание которых в основном происходит за счет снеговых осадков, а также за счет болотно-грунтовых вод [129–132].

На территории Пуровского района ЯНАО были проведены экспедиционные работы, в ходе которых отобраны поверхностные воды и донные отложения из рек и озер 5 участков, в том числе и фонового, который расположен в зоне наименьшей антропогенной нагрузки [130]. На рисунке 9 представлена схема отбора проб.

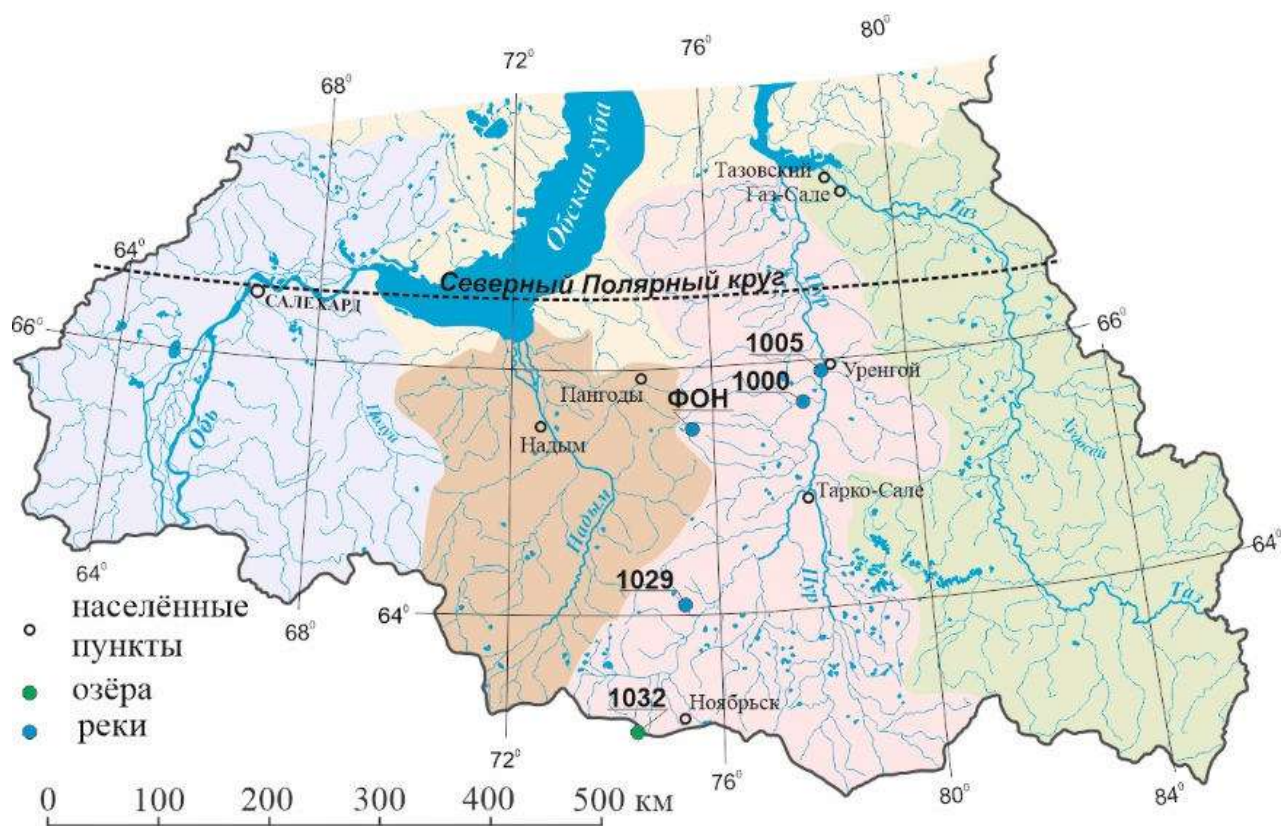


Рисунок 9 – Схема отбора образцов в ЯНАО

Для определения состава РОВ пробы воды отбирали в стеклянные емкости объемом 1 л, предварительно трижды промытые исследуемой водой, до момента доставки в лабораторию пробы воды хранили в защищенном от света месте при температуре около 4 °С. Образцы донных отложений для анализа на содержание ПАУ, представленных во всех водотоках песком (за исключением образцов, отобранных из р. Апоку-яха которые сложены торфом), отбирали дночерпателем с

ненарушенного поверхностного слоя отложений (глубина 0–10 см) и хранили в замороженном состоянии.

2.2 Схема исследования образцов

Для решения поставленных задач использовали комплексный подход, включающий изучение состава объектов методами экстракции, колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ), хромато-масс спектрометрического анализа (ГХ-МС) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

На рисунке 10 представлена общая схема исследования образцов поверхностной воды, донных отложений и почв с исследуемых территорий.

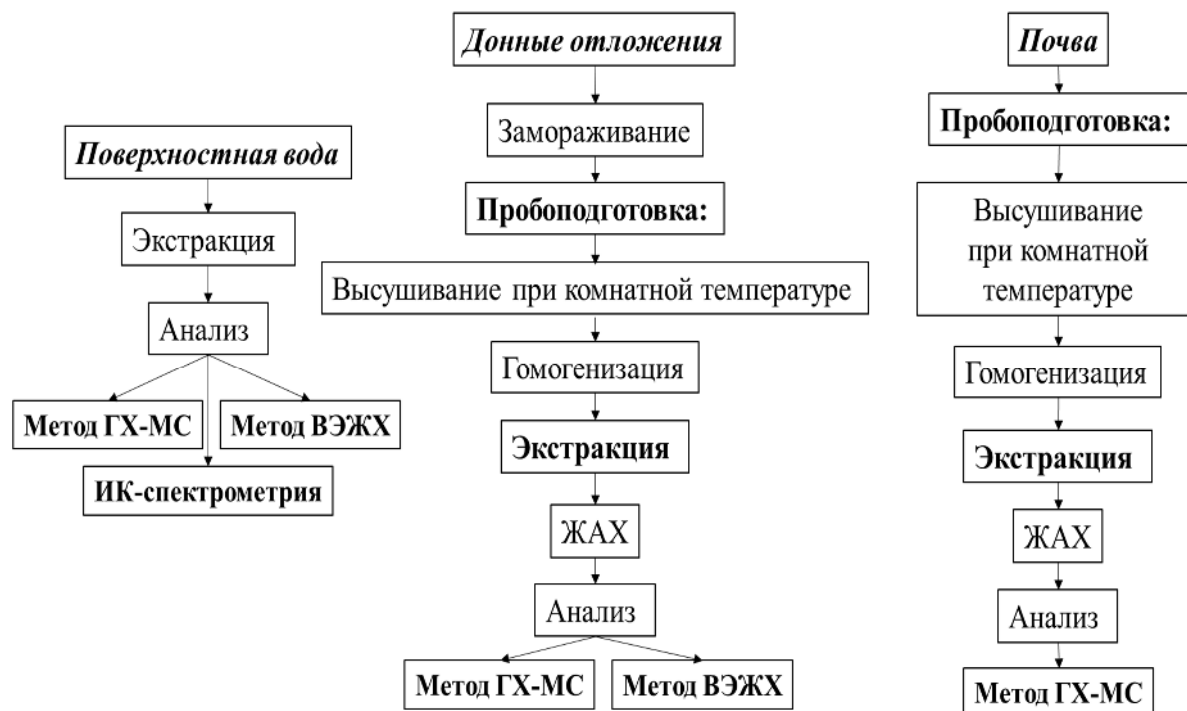


Рисунок 10 – Схема исследования ОБ в природных объектах

2.3 Методы пробоподготовки и анализа

2.3.1 Экстракция

- *Поверхностная вода*

Для оценки степени загрязнения водных объектов согласно нормативным документам [133] из поверхностной воды Красноярского края методом трехкратной экстракции четыреххлористым углеродом при перемешивании были получены нефтепродукты (НП) для дальнейшего анализа методом ИК-спектроскопии.

Для изучения компонентного состава органического вещества в пробах поверхностных вод Красноярского края и ЯНАО экстракты были получены трехкратной экстракцией с перемешиванием с помощью хлороформа, который позволяет выделить из образца широкий спектр органических веществ. Полученный экстракт осушали над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе для дальнейшего анализа методом ГХ-МС [134].

С целью определения состава и содержания ПАУ для оценки степени загрязнения природных объектов Красноярского края и ЯНАО экстракты из поверхностных вод выделяли с помощью 3-х кратной экстракции порциями гексана в течение 10 минут при перемешивании магнитной мешалкой, порции экстракта объединяли, высушивали над безводным Na_2SO_4 и отфильтровывали на мембранном фильтре. Пробоподготовку проводили в соответствии с действующей методикой, допущенной для целей государственного экологического контроля [135]. Полученный экстракт упаривали до едва заметных следов растворителя для последующего анализа методом ВЭЖХ.

- *Донные отложения и почвы*

Донные отложения и почвы, отобранные на территории Красноярского края, были предварительно высушены при комнатной температуре и гомогенизированы. Экстракцию образцов проводили на водяной бане в течение 2 часов при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ раствором 7 % метанола в хлороформе, который позволяет

выделить предполагаемые нефтяные компоненты [134]. Полученные экстракты отфильтровывали от механических примесей на бумажном фильтре (синяя лента), растворитель упаривали на роторном испарителе для дальнейшего анализа методом ГХ-МС.

Образцы донных отложений Красноярского края и ЯНАО были высушены при комнатной температуре не более 25 °С, гомогенизированы, согласно методике РД 52.24.537-2019 проведена экстракция органического вещества по схеме. Навеску пробы (10 г) трижды экстрагировали смесью гексана и ацетонитрила, взятых в соотношении 10:1. Экстракты отфильтровали и концентрировали на вакуумном роторном испарителе до объема 0,50 мл.

2.3.2 Методики анализа

- Колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография

Для выделения углеводов из экстракта был использован метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографией с использованием сорбента оксида алюминия (Al_2O_3) предварительно прокаленного при 150 °С и активированного 6 % количеством воды от навески оксида алюминия (III степени активности по Брокману) [136], в качестве элюента использовали гексан.

- Газовая хромато-масс-спектрометрия

Для детального изучения состава органического вещества полученные образцы были проанализированы на квадрупольном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия). Масс-спектры получены методом электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов – 70 eV, температура камеры ионизации 250 °С, диапазон регистрируемых масс 50–500 Да, время сканирования 0,5 секунд. Для разделения компонентов использовали кварцевую капиллярную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, толщина фазы 0,25 мкм, неподвижная фаза – DB-35MS. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С; программа термостата – 80 °С в течении 2 минут,

затем нагрев со скоростью 3 °С /мин. до 280 °С и термостатирование в течении 25 минут.

Индивидуальные соединения идентифицировали по характеристическим фрагментным ионам (m/z) с использованием компьютерной библиотеки масс-спектров NIST-5. В таблице 3 приведены характеристические ионы:

Таблица 3 – Характеристичные ионы групп соединений

Классы углеводородов	Ион, m/z
<i>n</i> - и <i>i</i> -Алканы	57
<i>n</i> -Алкилбензолы	92
Триметилалкилбензолы	133
Циклогексаны	83
Сесквитерпаны	123
Нафталин и его гомологи	128, 142, 156, 170
Фенантрен и его гомологи	178, 192, 206, 220
ТеЦ (флуорантен, пирен, хризен)	202, 228
Гопаны	191
Стераны	217,218
Жирные кислоты	60
Ненасыщенные ЖК	236,250,264
Эфиры	74,88,102
Фталаты	149

Количественные определения проводили по площадям пиков с использованием дейтероаценафтена $C_{12}D_{10}$ в качестве внутреннего стандарта [137]. Для расчета концентрации индивидуального соединения применялась формула 4:

$$C_i = (S_i^{tic} * m_{st}) / (S_{st}^{tic} * m_n), \quad (4)$$

где S_{st}^{tic} – площадь стандарта по полному ионному току, S_i^{tic} – площадь идентифицируемого соединения по полному ионному току, m_{st} – масса стандарта, m_n – масса навески образца

При этом площадь идентифицируемого соединения по характеристическому иону рассчитывается с учетом поправочных коэффициентов по формуле:

$$S_i^{tic} = k_i^x * S_i, \quad (5)$$

k_i^x – коэффициент пересчета для идентифицируемого соединения

S_i – площадь идентифицируемого соединения

- Высокоэффективная жидкостная хроматография

Качественное и количественное определение ПАУ в образцах проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на хроматографе Shimadzu LC-20 (Shimadzu, Япония) с диодно-матричным и флуоресцентным детектированием, на обращенно-фазовой колонке 150*4.6 мм SupelcoSil LC-PAH, фаза C_{18} , размер частиц 5 мкм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила и бидистиллированной воды. 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 составляла 1 мл/мин, объем вводимой пробы 20 мкл, рабочая температура колонки – 40 °С. Время анализа в выбранных условиях 30 минуты. Спектры фиксировали в интервале 190–500 нм, с регистрацией сигнала на длине волны 254 нм для количественного определения изучаемых компонентов. Регистрация проходит с программированием длин волн возбуждения и излучения во времени (Таблица 4).

Таблица 4 – Программа работы флуоресцентного детектора

Время, мин	Длина волны возбуждения, нм	Длина волны излучения, нм
0,01	280	350
9,00	290	380
10,80	260	420
11,80	254	420
12,90	250	420
14,00	280	420
15,10	270	380
17,90	265	420
20,20	254	420
20,90	305	430
22,00	295	400
24,20	290	420

Качественное и количественное определение концентраций ПАУ в исследуемых образцах проводили с помощью программного обеспечения LC Solution. Калибровку прибора и построение градуировочной кривой проводили с использованием государственных стандартных образцов индивидуальных ПАУ («Экротхим») и их смесей [79]. Концентрацию ПАУ рассчитывали по формуле [135]:

$$C_i = (S_i * V_э) / (A_i * K_{пер} * V_a), \quad (6)$$

где S_i – площадь определяемого ПАУ в пробе, мкг/л; $V_э$ – объем экстракта, мл; A_i – относительный градуировочный коэффициент; V_a – объем анализируемой пробы воды, л; $K_{пер}$ – поправочный коэффициент, учитывающий потери определяемого ПАУ при пробоподготовке.

$$K_{пер} = C_{xi} / C_{st}, \quad (7)$$

где C_{xi} – измеренное значение концентрации вещества, C_{st} – концентрация стандарта, мкг/л.

2.3.3 Методики проведения модельных экспериментов

- Моделирование загрязнения в природных водных системах

С целью выявления направленности распределения индикаторных компонентов разлившегося ДТ в природной системе нами была использована тройная система: ДТ, вода, минеральная фаза, выдержанная в лабораторных условиях в течение различного времени. Схема модельных экспериментов представлена на рисунке 11.



Рисунок 11 – Схема модельных экспериментов

В смоделированную природную систему входила родниковая вода в объеме 3л, ДТ из разгерметизированного резервуара с территории севера Красноярского края в объеме 15 мл и донные осадки, отобранные на незагрязненном участке русла реки, массой 40 г. Эксперименты, проводился при температуре 25 °С без попадания прямых солнечных лучей [138], в стеклянной ёмкости без перемешивания на протяжении 3 и 6 месяцев, поскольку в этот период происходит активное устранение последствий техногенных катастроф.

Параллельно был поставлен эксперимент с введением дополнительного фактора - перемешивания слоев, отражающего движение водной массы. Этот эксперимент осуществлялся на протяжении 3 часов и последующего отстаивания в течение 3 суток.

По истечению установленного срока (3 часа, 3 и 6 месяцев) ДТ удалялось из системы на делительной воронке. Из воды органические компоненты экстрагировали хлороформом. Донные отложения были высушены. Далее при температуре 60 °С проведена экстракция смесью 7 % метанола в хлороформе. Полученные экстракты из водной и минеральной части отгоняли с помощью вакуумного роторного испарителя досуха. В эксперименте с перемешиванием

донные осадки были разделены на две части, одну экстрагировали по методике, описанной выше, а вторая часть была промыта свежей порцией воды. Воду после промывания части донных осадков экстрагировали хлороформом. Все полученные экстракты анализировали методом ГХ-МС, описанном в пункте 2.3.1, на квадрупольном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы "Thermo Scientific" (Германия).

- Моделирование источников загрязнения воды ПАУ

Для уточнения источников поступления ПАУ в природные объекты были проведены эксперименты по моделированию поступления ПАУ в дистиллированную воду из дизельного топлива и древесного угля, которые контактировали с водой в течение 1 месяца. Из водной фазы были получены экстракты по методике, описанной ранее в разделах 2.3.1, 2.3.2 и проанализированы с помощью метода ВЭЖХ.

Глава 3. Изучение состава и распространение органического вещества в водных объектах Красноярского края

3.1 Изучение взаимодействия дизельного топлива с природными водными объектами в лабораторных условиях

3.1.1 Исследование состава дизельного топлива

Для выявления соединений, характерных для разлившегося ДТ, его состав был исследован методом ГХ-МС. На рисунке 12 представлена хроматограмма по полному ионному току (ТИС) ДТ из разгерметизированного резервуара в Красноярском крае.

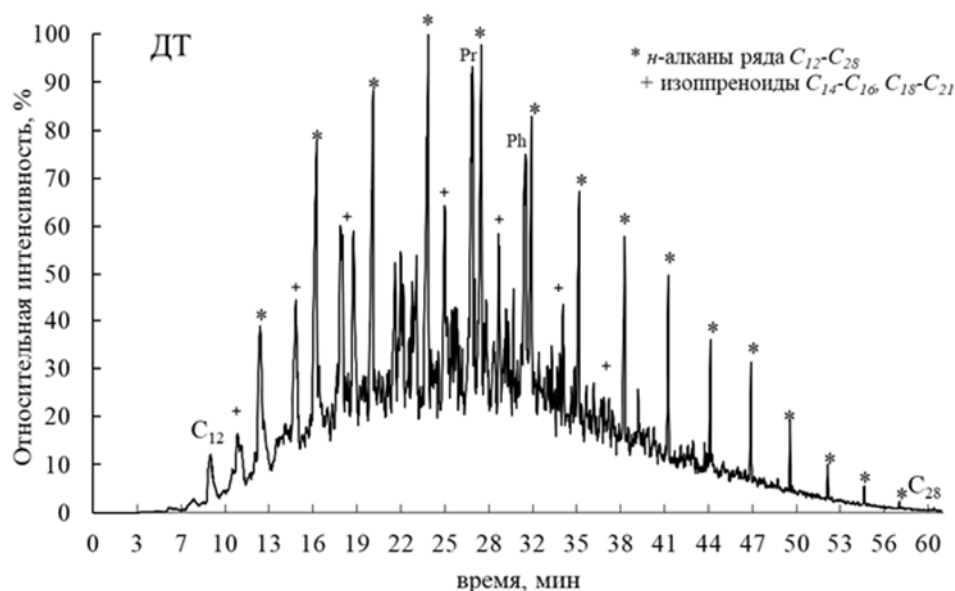


Рисунок 12 – Хроматограмма дизельного топлива по ТИС

В составе разлившегося ДТ идентифицированы группы соединений, относительное содержание которых представлено на рисунке 13: *n*-алканы состава C₁₁–C₃₃ (*n*-Алк, *m/z* 57); изопреноидные алканы (*i*-Алк, *m/z* 57) состава C₁₄–C₂₀; циклогексаны (ЦГ, *m/z* 83) C₁₁–C₂₅; фенантрены, представленные фенантrenom (Ф, *m/z* 178), моно-, би- и триметилфенантренами (*m/z* 192, 206, 220); нафталины: нафталин (Нф, *m/z* 128), включающие моно-, би- и триметилнафталины (*m/z* 142, 156, 170); полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, *m/z* 202, 228), представленные флуорантеном, пиреном. Присутствуют C₁₂–C₂₅ *n*-алкилбензолы

(*n*-АБ, *m/z* 92) и триметилалкилбензолы C_{13} – C_{16} , C_{18} – C_{21} с алкильным заместителем изопреноидного строения (ТМАБ, *m/z* 133), которые редко встречаются в нефтях и поэтому могут рассматриваться в качестве специфических маркерных соединений разлившегося ДТ. Обнаружены невысокие концентрации сесквитерпанов (СТ, *m/z* 123) C_{15} (дриманы) и C_{16} (гомодриманы) с преобладанием гомодриманов, полициклических нафтенов (ПЦН), включающих C_{27} – C_{29} стераны (С, *m/z* 217) и C_{27} , C_{29} – C_{33} гопаны (Г, *m/z* 191).

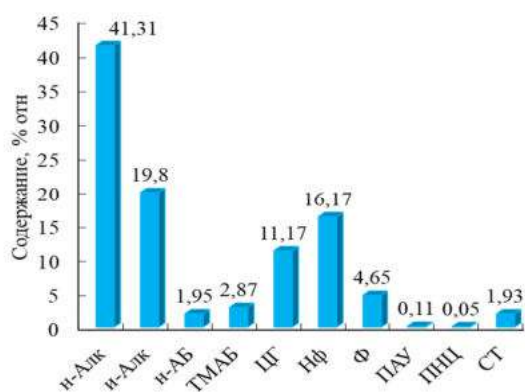


Рисунок 13 – Групповой состав ДТ

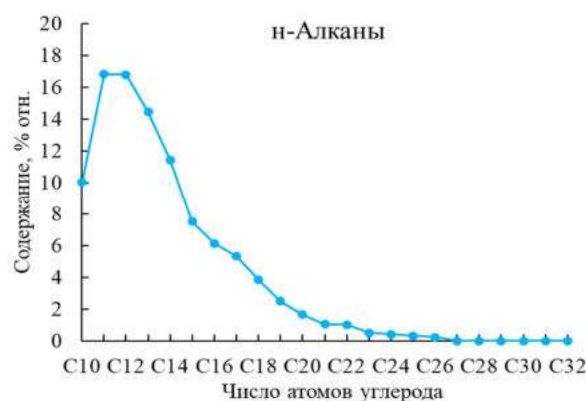


Рисунок 14 – ММР *n*-алканов в ДТ

Основными соединениями ДТ являются *n*-алканы, молекулярно-массовое распределение (ММР) которых показано на рисунке 14. Они характеризуются унимодальным распределением с максимумом приходящимся на C_{11} , C_{12} . На долю C_{11} – C_{23} приходится около 80 % отн. от суммы идентифицированных *n*-алканов.

Распределение алкилбензолов и циклогексанов имеет схожий унимодальный характер с максимумами, приходящимися на C_{15} , C_{16} (рисунок 15).

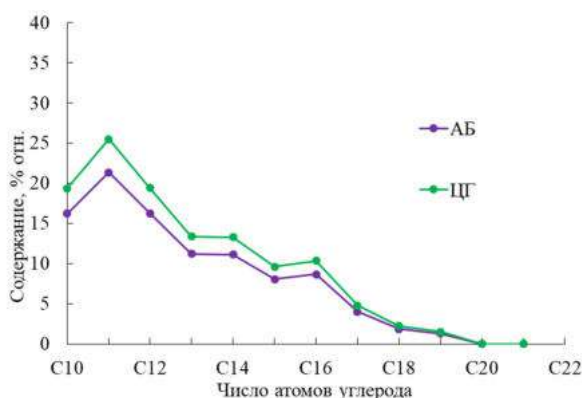


Рисунок 15 – Распределение АБ и ЦГ в ДТ

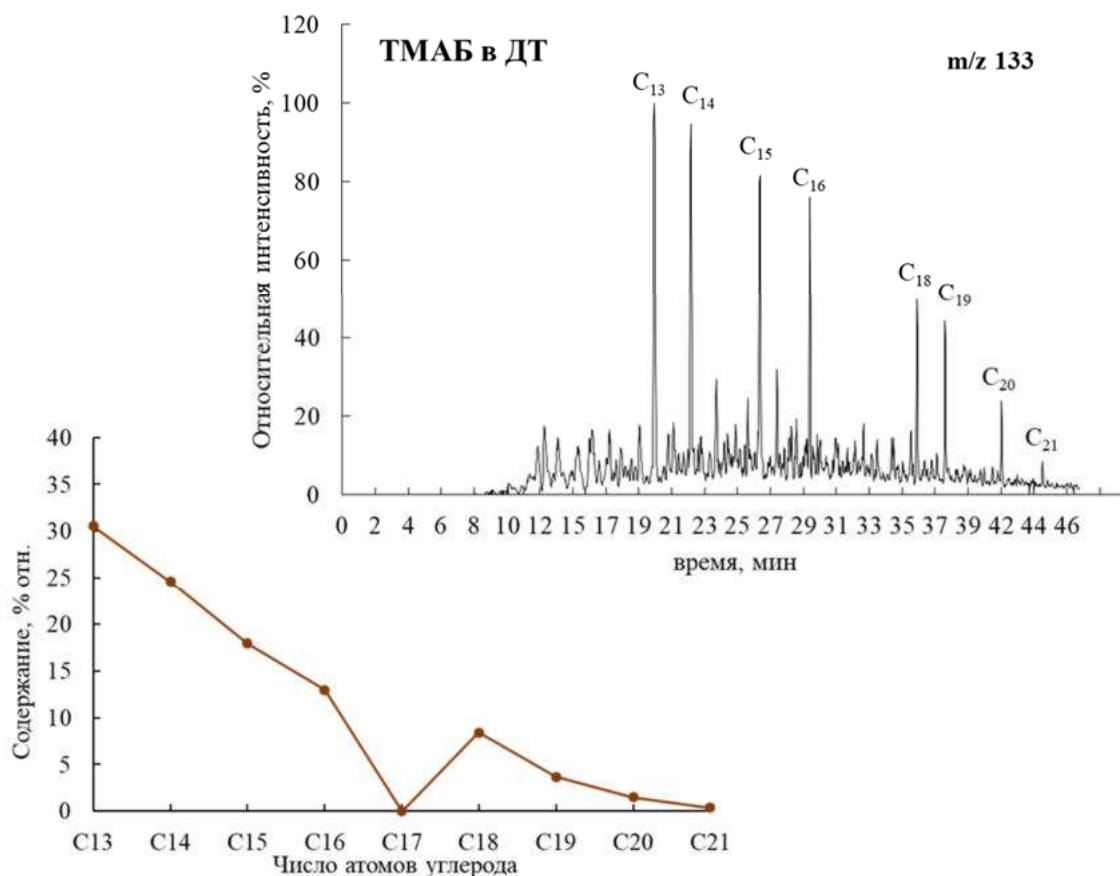


Рисунок 16 – Масс-фрагментограмма ТМАБ в дизельном топливе

Отличительной особенностью ТМАБ является отсутствие в их составе C_{17} и неравномерное, характерное для изопреноидных структур, удерживание при хроматографическом разделении (рисунок 16) [34, 139].

Величина отношения изопреноидных к n -алканам (K_i), рассчитанная по формуле 2 составляет 0,93, пристана (Pr) к фитану (Ph) – 1,17. Средняя молекулярная масса (ср. ММ), которая показывает преобладание НМ или ВМ гомологов в составе, рассчитывается по формуле:

$$\text{Ср. ММ} = \frac{\sum[(\text{ММ})_i \times C_i]}{\sum C_i}, \quad (8)$$

где $(\text{ММ})_i$ – молекулярная масса гомолога, C_i – его содержание.

В ДТ ср. ММ для n -алканов составляет 193, ЦГ – 186, АБ – 201, ТМАБ – 215.

Все эти особенности состава исходного ДТ необходимо учитывать при идентификации источника загрязнения в объектах исследуемой территории.

3.1.2 Моделирование взаимодействия дизельного топлива с природными водными объектами в лабораторных условиях

Существует проблема идентификации источника нефтяного загрязнения, поступающего в водные объекты. Это связано с изменением его состава, обусловленного различием в химических свойствах отдельных соединений. Для уточнения и детализации возможных процессов перехода компонентов ДТ в водную среду, а затем и в ДО, нами был проведен модельный эксперимент в лабораторных условиях по дифференциации состава ДТ в системе ДТ – вода – минеральная фаза.

Для модельного эксперимента было использовано разлившиеся ДТ на территории севера Красноярского края. Смоделирована система природного состава включила родниковая вода, в которой отсутствуют соединения нефтяной природы, ДТ и донные осадки, отобранные на чистом участке русла реки. Методами ГХ-МС проведен анализ состава ОВ, выделенного экстракцией из водной фазы и донных отложений после 3 и 6 месяцев контакта с ДТ (таблица 5). Схема эксперимента описана в главе 2 рис 9. В рассматриваемых экспериментах модель поведения дизельного топлива в воде по сравнению с природными условиями существенно упрощена. Минимизированы процессы испарения, эмульгирования и диспергирования, фотохимического окисления. Тем не менее, она позволяет оценить направленность изменения состава ДТ при его взаимодействии с водной и опосредствованно – с минеральной фазой.

Таблица 5 – Характеристика образцов модельных экспериментов

ШИФР	Система	Время	Описание
1Вм	Родниковая Вода +ДО + ДТ	Контакт 3 месяца	Экстракт из Водной части
2ДОм			Экстракт из минеральной части
3Вм		Контакт 6 месяцев	Экстракт из Водной части
4ДОм			Экстракт из Минеральной части
5Вм		Перемешивание 3 час, отстаивание 3 дня	Экстракт из Водной части
6ДОм			Экстракт из минеральной части
7Вм			Экстракт из повторной водной вытяжки из ДО

После разделения фаз ДО высушивали и компоненты ДТ, перешедшие в воду и сорбированные минеральной составляющей экстрагировали хлороформом, полученные экстракты исследовали методом ГХ-МС.

Анализ результатов экспериментов, моделирующих распределение компонентов ДТ в непроточной (типа затона) стационарной системе ДТ-вода-осадок, показал, что через 3 месяца контакта с ДТ в стоячую воду переходит 0,16 % масс. ДТ, в минеральной фазе аккумулируется 0,19 масс.%. Дальнейшее взаимодействие (еще через 3 месяца) незначительно повлияло на долю компонентов ДТ в воде (0,19 % масс.), а в минеральной составляющей системы эта доля увеличилась до 0,91 % масс.. В таблице 6 представлено содержание основных групп органических соединений в водной и минеральной фазах.

Таблица 6 – Групповой состав в образцах модельных экспериментов, мкг/г и мкг/л

УВ	3 месяца		6 месяцев		Перемешивание		
	1Вм	2ДОм	3Вм	4ДОм	5Вм	6ДОм	7Вм
<i>n</i> -Алканы	2474,12	450,48	6275,60	1341,36	8192,62	862,64	4542,18
<i>i</i> -Алканы	377,03	135,38	1130,86	268,63	964,40	182,92	1336,22
ЦГ	355,80	44,93	670,43	52,85	1111,24	95,59	500,42
АБ	57,43	8,28	104,81	23,32	192,12	19,67	84,31
ТМАБ	82,61	10,38	147,86	29,81	253,68	28,59	100,80
ПАУ	1097,01	15,74	983,28	137,15	2630,64	278,42	1032,52
гопаны	0,00	1,20	0,93	0,03	0,23	0,06	0,60
Сумма	4444,00	666,39	9313,76	1853,15	13344,94	1467,89	7597,06

Суммарное содержание *n*-алканов, АБ, ТМАБ, ЦГ и гопанов, выделенных из водной и минеральной фаз через 3 месяца контакта с ДТ, составляет 4444,0 мкг/л воды и 666,39 мкг/г минеральной компоненты, а через 6 месяцев – 9313,76 мкг/л и 1853,15 мкг/г, т.е. увеличение времени воздействия ДТ приводит к увеличению содержания рассматриваемых компонентов ДТ как в водной, так и в минеральной части системы (таблица 7). В составе этих компонентов с увеличением времени взаимодействия с ДТ возрастает доля *n*-алканов (от 55 % отн. до 67 % отн. в водной фазе и в меньшей степени – от 68 % до 72 % отн. в минеральной). С увеличением времени контакта в перешедшей в воду части ДТ возрастает также доля изопреноидных алканов (от 8,50 до 12,10 % отн.), но в ДО, в отличие от *n*-алканов их содержание снижается от 20,30 до 14,50 % отн. Обратное наблюдается в случае

ПАУ, доля которых в водной фазе со временем снижается (от 25 % отн. до 11 % отн.), а в ДО – возрастает от 2,40 до 7,40 % отн. Это может быть обусловлено преимущественной сорбцией ПАУ минеральной составляющей и накоплением в ней этих, более хроматографически полярных по сравнению с остальными, соединений. Изменение относительного содержания ЦГ, АБ и ТМАБ в водной фазе и ДО с увеличением времени контакта с ДТ не превышает 1 % отн.

Гопаны появляются в воде через 6 месяцев и составляют 0,01 % отн. от суммы всех идентифицированных соединений. В составе сорбированных породой компонентов они зафиксированы уже через 3 месяца, а через 6 месяцев их доля резко падает от 0,18 до 0,002 % отн.

Введение в систему ДТ-вода-порода дополнительного фактора, связанного с движением водной массы, характеризующимся перемешиванием слоев, продемонстрировало большую, по сравнению со стационарной системой, весовую долю компонентов ДТ, переходящую в водную (0,93 % масс.) и минеральную (1,68 % масс.) фазы, соответственно. При этом соотношение основных групп соединений не изменилось: доминируют нормальные алканы, на долю АБ и ТМАБ приходится 2 % отн. и 3 % отн., соответственно, доля ЦГ несколько выше в воде (8 % отн.), а гопанов – в породе (0,006 % отн.).

Поскольку река представляет собой лабильную систему, то из донных отложений могут вымываться сорбированные ранее загрязняющие компоненты. Для моделирования проточности системы через часть донных отложений, загрязненных ДТ (6ДОм), нами была пропущена порция родниковой воды (7Вм), которая экстрагировала часть сорбированных компонентов.

Было показано, что свежая порция воды (7Вм), которая вымывает из донных отложений сорбированные компоненты ДТ, содержит их меньше, чем вода, контактировавшая с ДТ (5Вм). Суммарное содержание *n*-алканов, АБ, ТМАБ, ЦГ и гопанов, выделенных из этой порции воды составляет 7597,06 мкг/л. Их процентное соотношение (*n*-алканы : ПАУ : ЦГ : АБ : ТМАБ : гопаны – 59,8 : 13,6 : 6,6 : 1,1 : 1,3 : 0,01) в большинстве практически идентично долям этих соединений в ДО. Исключением являются гопаны, доля которых в водной вытяжке в 2 раза

выше, чем в составе соединений, сорбированных минеральной составляющей, а также ПАУ, доля которых в 1,4 раза ниже. Это согласуется со снижением в ДО относительного содержания гопанов при увеличении времени проведения эксперимента в стационарных условиях. Видимо, при увеличении времени взаимодействия вода–осадок активизируется процесс десорбции пентациклических нафтеновых структур гопанов, в то время как процессы сорбции и десорбции циклических соединений с длинным алкильным заместителем (ЦГ, АБ, ТМАБ) в системе вода–осадок находятся в равновесии, а в случае ПАУ скорость десорбции минимальна.

При сопоставлении различных нефтей и получаемых из них нефтепродуктов обычно используют коэффициенты, основанные на соотношениях изпреноидных и нормальных алканов, величина которых зависит от условий формирования и преобразования исходного нефтематеринского вещества.

Расчет этих коэффициентов (отношение пристана к фитану – Pr/Ph и отношение суммы пристана и фитана к сумме n -C₁₇ и n -C₁₈ – Ki) для модельных систем и дизельного топлива показал, что их величина по сравнению с ДТ несколько меняется (таблица 7). Меняется также средняя молекулярная масса (формула 8) и соотношение низко- и высокомолекулярных гомологов для каждой группы идентифицированных соединений.

Таблица 7 – Расчетные соотношения для модельных систем

<i>Коэффициенты</i>	ДТ	3 месяца		6 месяцев		Перемешивание		
		1Вм	2ДОм	3Вм	4ДОм	5Вм	6ДОм	7Вм
Pr/Ph	1,17	1,41	1,24	1,42	1,35	1,50	1,40	1,24
Ki	0,93	0,87	0,83	0,82	0,78	0,91	0,84	0,87
Средняя молекулярная масса								
<i>n</i> -Алк	193	222	231	250	233	210	234	248
ТМАБ	215	199	227	210	213	192	208	232
ЦГ	186	228	228	223	230	231	221	238
АБ	201	203	217	200	200	194	213	237
$\sum C_{13}-C_{15} / \sum C_{16}-C_{25}$								
<i>n</i> -Алк	2,91	1,25	0,19	0,77	0,62	2,05	1,50	0,20
ТМАБ	2,71	3,09	0,51	1,75	1,44	4,45	1,97	0,43
ЦГ	5,32	1,42	0,82	0,94	0,92	3,21	1,11	0,29
АБ	5,1	1,91	0,79	2,10	1,93	3,25	1,10	0,29

Если K_i в водной и минеральной фазах в большинстве меньше, чем в ДТ, величина отношения пристана к фитану повышена.

Анализ индивидуального состава каждой из идентифицированных групп соединений показал более высокую среднюю молекулярную массу сорбированных породой *n*-алканов, АБ и ТМАБ после трех месяцев контакта с ДТ по сравнению с присутствующими в водной фазе и ДТ, т.е. дифференциацию их индивидуального состава в системе ДТ–вода–порода. Через 6 месяцев наблюдается стирание различий и характер молекулярно-массового распределения этих групп соединений в водной и твердой фазах выравнивается. На рисунке 17 показано типичное смещение максимумов *n*-алканов в сторону высокомолекулярных ГОМОЛОГОВ.

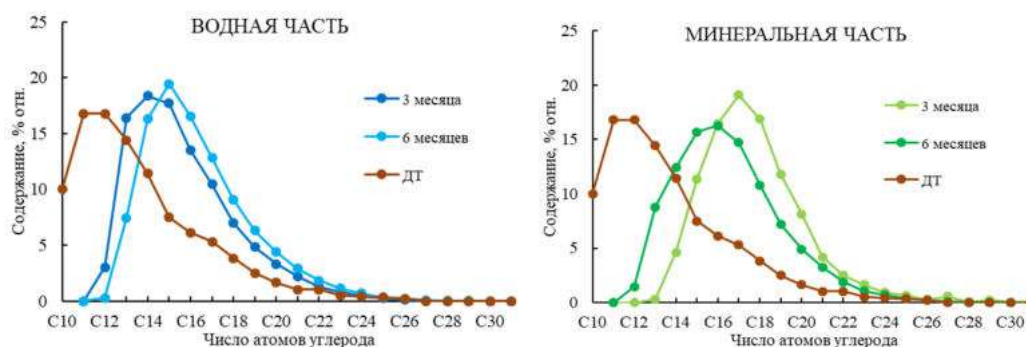


Рисунок 17 – Типичное ММР *n*-алканов в ДТ, в водной и минеральной части через 3 и 6 месяцев

В составе ПАУ водной и минеральной фаз были определены нафталины, фенантрены и их гомологи (метил-, диметил-, триметил-), а также флуорантен и пирен. Как и в ДТ, нафталины преобладают над остальными ПАУ.

На рисунке 18 показано перераспределение ТМАБ в ДО с течением времени в смоделированных природных системах. С увеличением времени контакта с ДТ до 6 месяцев возрастает количество НМ гомологов C_{13} – C_{17} , при этом в системе с перемешиванием сорбция происходит значительно быстрее и распределение соответствует распределению в ДТ.

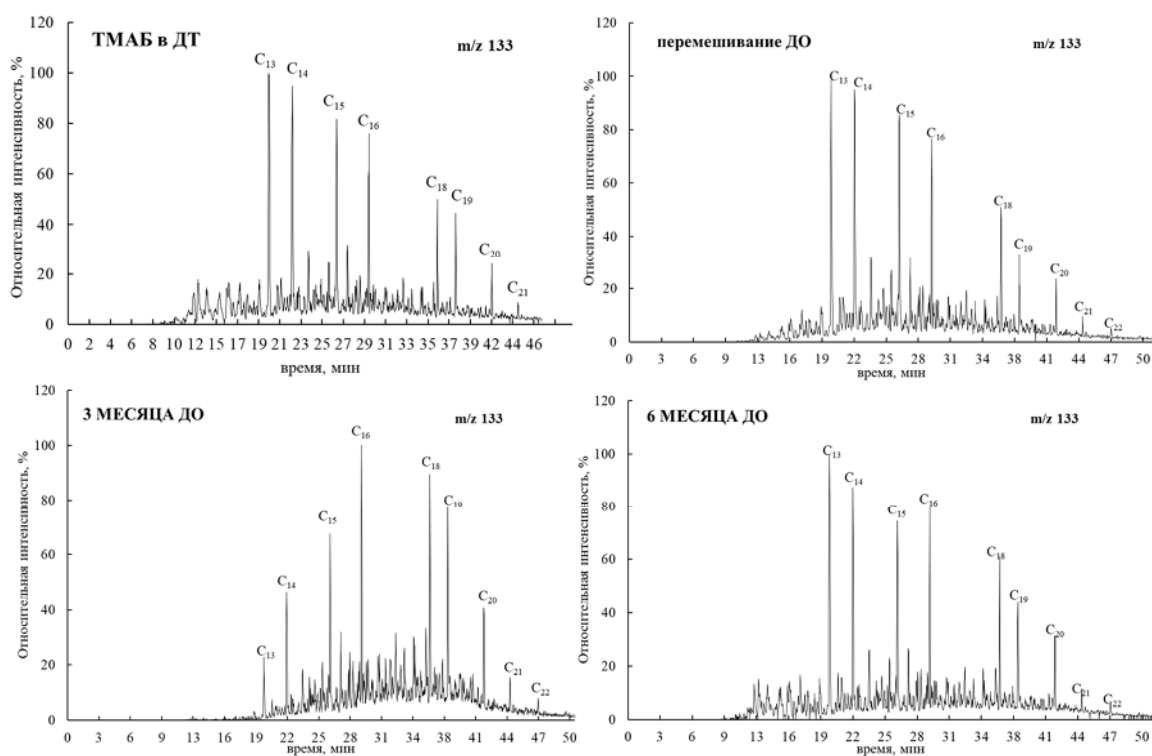


Рисунок 18 – Масс-фрагментограммы ТМАБ в ДТ и минеральной фазе модельных систем

Изменение отношения суммы C₁₃–C₁₅ НМ ТМАБ к сумме C₁₆–C₂₅ ВМ в донных отложениях с течением времени приближается к составу ДТ после 6 месяцев. Это может быть связано с тем, что ВМ плохо растворяются и быстрее сорбируются в ДО, в то время НМ находятся в растворенном состоянии в воде, сорбируясь с течением времени на ДО. Определена закономерность по соотношениям, которая представлена на рисунке 19.

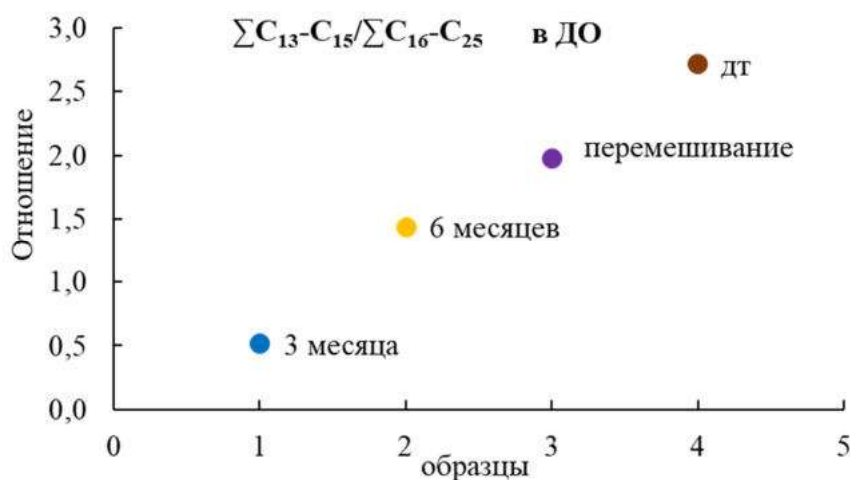


Рисунок 19 – Отношение НМ к ВМ ТМАБ для образцов донных отложений из модельных экспериментов и ДТ

Аналогичное изменение соотношений НМ и ВМ соединений в ДО получено также и для *n*-алканов, ЦГ, АБ. Поэтому для выявления загрязнения природных объектов, обусловленного разливом этого ДТ, целесообразно использовать не только суммарное содержание, но соотношение НМ и ВМ соединений. При этом для водной части подобного изменения не было выявлено.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что присутствующие в ДТ *n*-алканы, АБ, ТМАБ, ЦГ и гопаны в системе ДТ–вода–осадок частично переходят в водную и минеральную фазы. При этом доля компонентов, сорбированных породой выше, чем присутствующих в водной фазе. В воде и породе сохраняется характерное для ДТ преобладание *n*-алканов, но в более высоком относительном содержании (до 67 % отн.), чем в ДТ. Перешедшие в воду и сорбированные породой *n*-алканы, АБ, ТМАБ и ЦГ отличаются большими значениями средней молекулярной массы по сравнению с присутствующими в ДТ, а гопаны характеризуются более узким набором и отсутствием соединений с $C_n > C_{30}$. Величина отношения пристана к фитану в ДТ при переходе в водную и минеральную фазы возрастает, в среднем на 15 % отн., а K_i меняется не так значительно, снижаясь в среднем на 8 % отн..

Полученные результаты показали, что при идентификации источника загрязнения водных объектов, находящихся в районе разлива ДТ в КрК, наряду с данными об особенностях набора соединений, слагающего это ДТ, необходимо учитывать выявленную в результате проведения модельных экспериментов направленность изменения состава ДТ при его попадании в водные объекты.

3.2 Изучение состава и распространения нефтяных поллютантов в водных объектах Красноярского края, подвергшихся антропогенной нагрузке

С учетом полученных данных об особенностях состава ДТ, разлившегося на севере Красноярского Края, и результатов модельных экспериментов были исследованы распространение и состав нефтяных поллютантов в образцах поверхностной воды, ДО и прибрежных почв по мере удаления от места разлива.

Распространение нефтепродуктов, поступающих в окружающую среду в результате аварий, обычно происходит при перемещении в водотоках. Для оценки степени загрязнения водотоков и озера Норило–Пясинской озерно-речной системы в поверхностной воде определено суммарное содержание нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии, которое представлено на рисунке 20.

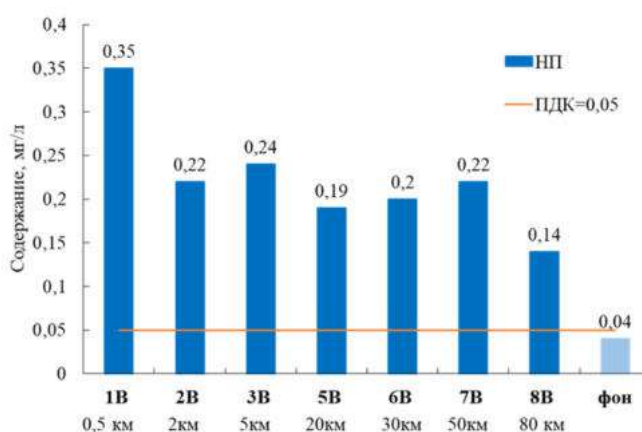


Рисунок 20 – Содержание нефтепродуктов в поверхностной воде, мг/л

Содержание нефтепродуктов в поверхностной воде варьируется от 0,04 до 0,35 мкг/л. Максимальная концентрация зафиксирована в поверхностной воде на участке в 0,5 км от разлива ДТ, которая в 7 раз превышает значение ПДК. В остальных образцах превышение отмечается в среднем в 4 раза. Однако данный метод не позволяет установить источник загрязнения поверхностной воды, поскольку фиксирует сумму, наряду с нефтяными, УВ природного генезиса. Исследование экстрактов из воды методом ГХ-МС показало, что в них присутствуют только нормальные алканы в концентрации 0,02 до 0,15 мкг/л, циклические структуры не были обнаружены.

На рисунке 21 представлено молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в поверхностной воде КрК.

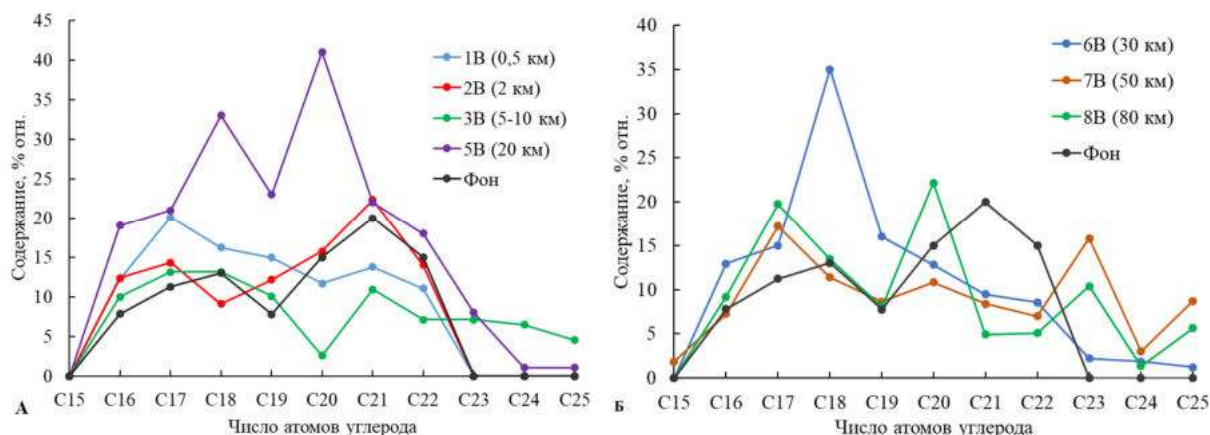


Рисунок 21 – ММР *n*-алканов в поверхностной воде А) расположение образцов до 20 км Б) от 30 км от разлива

Алканы, потенциально нефтезагрязненных (НЗ) участков, представлены рядом C_{15} – C_{25} с преобладанием в основном нечетных гомологов, свидетельствуют о преимущественном вкладе в состав водного ОВ соединений, продуцированных водными, или наземными растениями (рисунок 21 А). Преобладание *n*-алканов C_{16} , C_{18} , C_{20} в образцах участков 5В, 6В характерно для деятельности микроорганизмов, что может быть связано с интенсивным развитием углеводородокисляющих бактерий в среде с повышенным содержанием нефтяных компонентов. В остальных образцах преобладает C_{17} , C_{21} , которые характерны для фитопланктона и водорослей. Фоновый участок характеризуется низким содержанием *n*-алканов 0,04 мкг/л и преобладанием C_{18} и C_{21} , характерных для микроорганизмов и водных растений. ММР *n*-алканов в поверхностной воде отличаются по своему характеру и от ММР *n*-алканов в модельном эксперименте, что отражается и в более высоких значениях ср. ММ (272), показывая смещение максимума в более ВМ область.

В ДО и в почвах береговой полосы загрязняющие компоненты накапливаются преимущественно на участках с затрудненным водообменом. Для оценки количества и особенностей состава нефтепродуктов, попадающих в ДО и прибрежную почву проведено сравнительное исследование ОВ этих объектов на смежных участках территории (таблицы 8 и 9).

Таблица 8 – Групповой состав УВ в ДО (мкг/г) и значений соотношения отдельных соединений по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Река						Озеро		Фон
	0,5 км	2 км	5 км	10 км	20 км	30 км	50 км	80 км	
	1ДО	2ДО	3ДО	4ДО	5ДО	6ДО	7ДО	8ДО	
<i>n</i> -Алк	1,07/248 *	3,34/288	0,39/260	0,2/271	90,05/216	0,13/310	0,07/31 0	0,08/298	0,09
<i>i</i> -Алк	0,56	0,74	0,17	0,06	25,3	0,01	0,004	0,01	0,02
<i>n</i> -АБ	0,01/220 *	0,03/244	0,01/219	0,002/233	2,49/205	0	0	0	0,001
ТМАБ	0,04/231 *	0,05/239	0,01/235	0,003/258	3,83/210	0,0003/257	0	0,0003/2 56	0
ЦГ	0,05/204 *	0,02/205	0,01/205	0,002/208	18,65/208	0,001/265	0	0,0003/2 65	0,002
СТ	0,01	0,03	0,01	0,003	3,51	0,01	0,01	0,005	0,01
ΣПАУ:	0,32	0,45	0,11	0,024	8,48	0,035	0,023	0,028	0,05
Нф	0,12	0,18	0,04	0,004	6,32	0,01	0,003	0,007	0,02
Ф	0,1	0,18	0,03	0,01	2,13	0,02	0,01	0,018	0,02
ТеЦ	0,1	0,09	0,04	0,01	0,03	0,005	0,01	0,003	0,01
Г	0,03	0,03	0,02	0	0,03	0,003	0	0,006	0,004
С	0,04	0,38	0,04	0	0,1	0	0	0,01	0
Сумма	2,13	5,08	0,77	0,29	153,69	0,19	0,11	0,14	0,21
Ki	1,3	1,12	0,93	1	1,01	0,82	0,5	0,4	1,3
Pr/Ph	1,33	1,12	1,17	1,50	1,45	0,80	0,50	1,00	1,33

*содержание группы соединений / ср. ММ

Таблица 9 – Групповой состав УВ в почве (мкг/г) по пути распространения нефтяного загрязнения

УВ	Река						Озеро		фон
	0,5 км	2 км	5 км	10 км	20 км	30 км	50 км	80 км	
	1П	2П	3П	4П	5П	6П	7П	8П	
<i>n</i> -Алк	0,71	0,93	0,22	1,01	12,69	0,51	0,41	0,36	0,32
<i>i</i> -Алк	0,02	0,34	0,02	0,37	3,49	0,37	0,03	0,05	0,01
<i>n</i> -АБ	0,02	0,09	0,004	0,07	0,76	0,02	0,005	0,01	0,002
ТМАБ	0,006	0,02	0,001	0,02	1,67	0,03	0	0	0
ЦГ	0,07	0,014	0,08	0,05	2,28	0,04	0,01	0,005	0,001
СТ	0,009	0,02	0,004	0,01	0,94	0,01	0,003	0,01	0,001
ΣПАУ:	0,34	0,19	0,08	0,17	1,86	0,07	0,02	0,55	0,022
Нф	0,03	0,06	0,007	0,09	1,13	0,01	0,003	0,02	0,002
Ф	0,14	0,10	0,06	0,10	0,70	0,05	0,01	0,03	0,012
ТеЦ	0,17	0,04	0,01	0,02	0,03	0,01	0,002	0,003	0,008
Г	0,10	0,11	0,02	0,02	0,04	0,007	0	0,01	0,002
С	0,18	0,16	0,03	0,03	0,06	0,03	0	0	0,004
Сумма	1,46	1,87	0,46	1,75	23,79	1,09	0,48	1,00	0,36

Суммарное содержание идентифицированных групп органических соединений для донных отложений варьируется от 0,11 до 153,69 мкг/г, в почве – от 0,36 до 23,79 мкг/г. Высокое содержание всех компонентов сконцентрировано на участках до 20 км, по мере удаленности от разлива содержание уменьшается. Как в ДО, так и в почве участка 5 в зоне заиленного края поймы протока реки зафиксирована максимальная концентрация большинства групп соединений, за исключением тетрациклических ароматических УВ (ТеЦ), а также тетра- и пентациклических нафтеновых УВ (стеранов и гопанов, соответственно). Наибольшей концентрацией этих соединений характеризуются точки вблизи разлива ДТ (0,5 и 2 км). В более удаленных районах их концентрация ниже. Это может быть следствием их большей гидрофобности и сорбируемости минеральной составляющей и, в результате, потерей по пути перемещения по водотоку.

Как и в ДТ, в модельных экспериментах, в исследованных образцах основной группой соединений являются алканы нормального строения состава C₁₁–C₃₅. В результате анализа экстрактов методом хроматомасс-спектрометрии установлено

содержание *n*-алканов для образцов поверхностной воды КрК, которое варьируется от 0,02 до 0,15 мкг/л, для донных отложений от 0,07 до 90 мкг/г, в почве от 0,22 до 12,69 мкг/г. Доля *n*-алканов, как основной группы соединений, составляет в ДО около 58 % отн., в почвах (П) – 60 % отн. от общего количества идентифицированных соединений.

Доля *n*-алканов в составе органического вещества ДО составляет 58 % отн.. ММР *n*-алканов в донных отложениях представлено на рисунке 22.

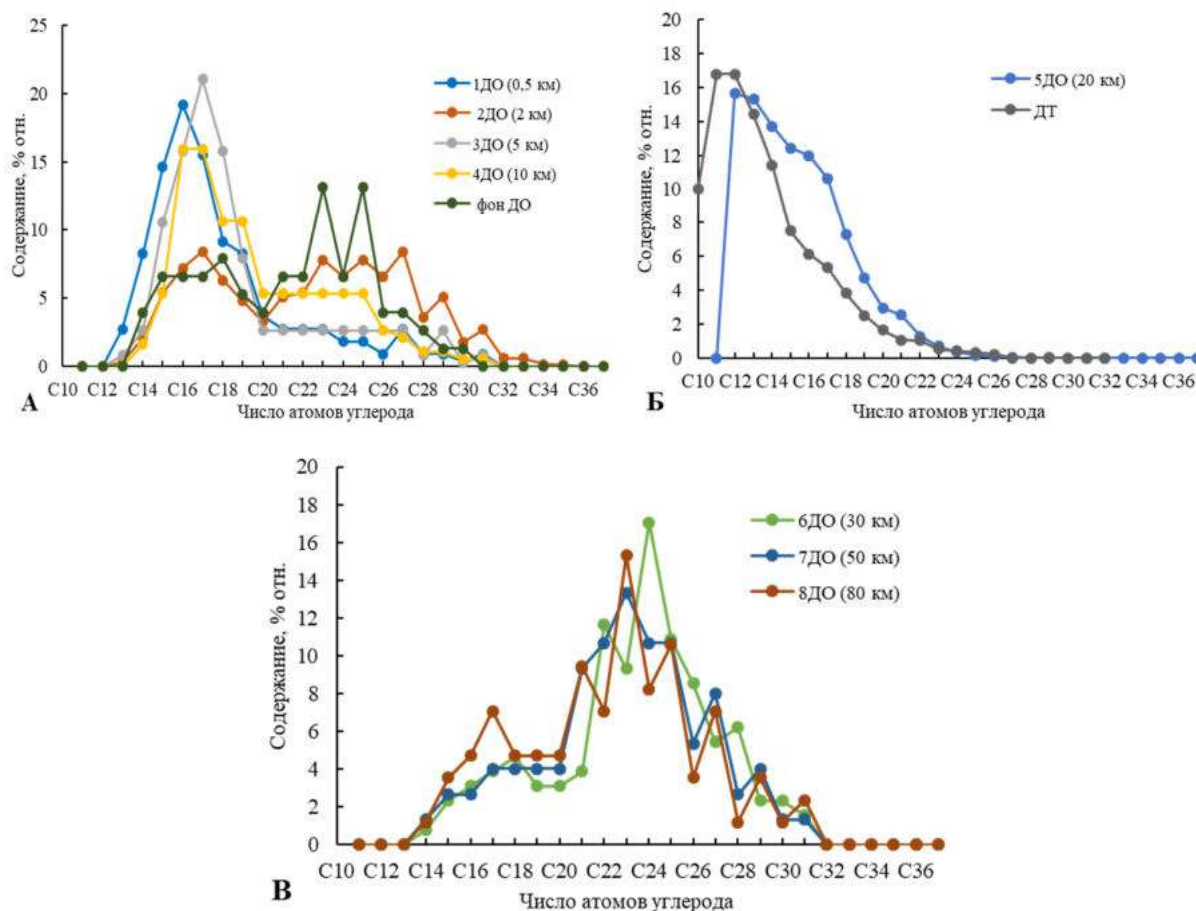


Рисунок 22 – ММР *n*-алканов в ДО образцов, расположенных на различном расстоянии от места разлива ДТ: А) до 10 км, Б) 20 км, В) больше 30 км

Образцы ДО, отобранные на участках в 0,5 км и 5-10 км от места разлива (1, 3, 4), имеют похожие распределения *n*-алканов с максимумом в области C₁₃–C₁₇ и последующим снижением их концентрации до C₂₁, что указывает на возможное наличие следов ДТ. При этом на долю C₁₃–C₁₇ приходится меньшее количество, чем в ДТ, что отражено в более высоких значениях ср. ММ, показывая смешение в область более ВМ гомологов. В образце участка 2ДО преобладают нечетные

гомологи ряда C_{23} – C_{33} , указывающие на высокий вклад наземного ОВ. Для фонового участка максимум *n*-алканов приходится на область C_{21} – C_{27} с преобладанием нечетных ВМ гомологов, что свидетельствует о вклад *n*-алканов, продуцированных наземными растениями, в ОВ этих донных отложений.

Для участка 5ДО, образец отобран в 20 км от места разлива и представляет собой заиленную часть поймы протоки реки, зафиксирована наибольшая концентрация среди остальных участков *n*-алканов, распределение соответствует *n*-алканам в ДТ с максимумом в C_{13} . На участках более 30 км от разлива 6, 7 и 8 НМ *n*-алканы не характеризуют наличие следов ДТ, доминируют нечетные высокомолекулярные гомологи, что характерно для водных и наземных растений.

Как и в модельных экспериментах значения отношения пристана к фитану и средняя ММ выше в донных отложениях на участках до 20 км от разлива, по сравнению со значением в ДТ. Исключением является участок в 20 км, возле бон, где значения близки к значениям ДТ. Показатель K_i , зависящий от степени биodeградации органического вещества, на участках до 20 км от разлива варьируется от 0,93 до 1,30, что выше или согласуется со значением в ДТ, затем резко снижается. Возможно, это связано с наличием микроорганизмов, которые питаются соединениями ДТ, приводя к увеличению K_i . На более удаленных участках поступления дополнительной пищи для питания углеводородокисляющих микроорганизмов нет, поэтому биodeградация УВ затруднена и значение K_i низкое.

Выявлено, что для образцов почв распределение *n*-алканов в большинстве имеет бимодальный характер, с преобладанием в большинстве характерных для растений нечетных гомологов C_{23} – C_{27} (рисунок 23). Низкое содержание и схожий с фоном состав *n*-алканов зафиксированы в почвах на расстоянии 5, 30, 50 и 80 км от разлива ДТ.

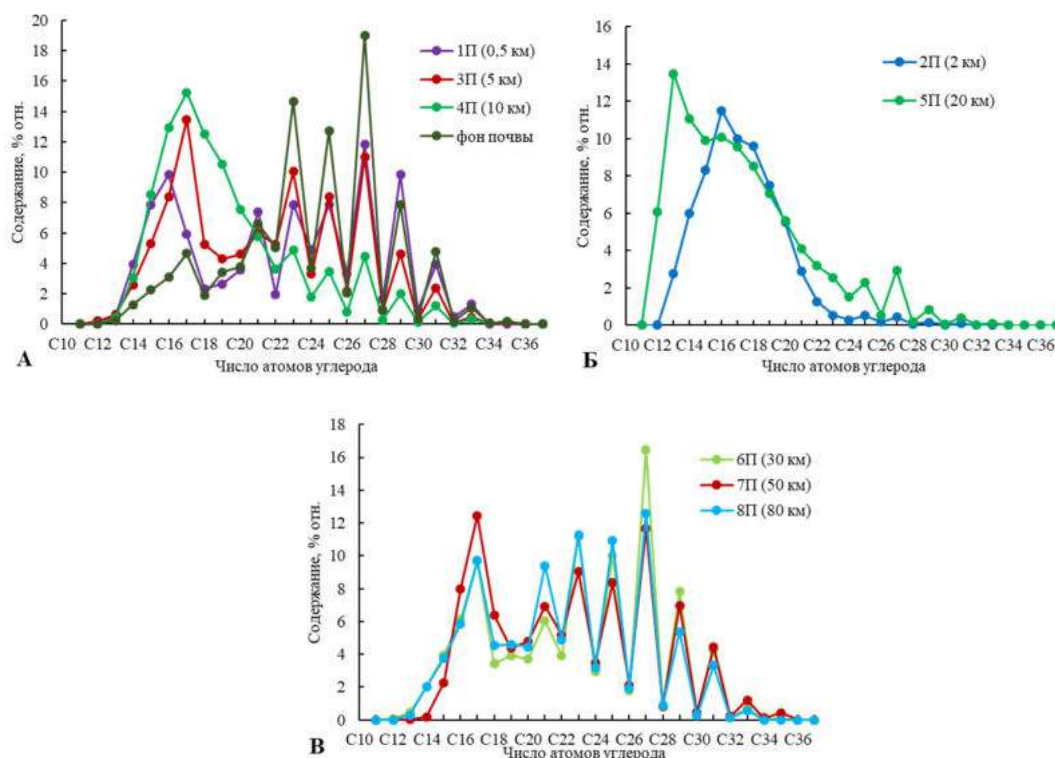


Рисунок 23 – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в почве: А) расположение образцов до 10 км, Б) 20 км, В) от 30 км от разлива

Высокое содержание *n*-алканов и доминирующая доля C_{11} – C_{21} , характерная для ДТ, отмечена в почвенных образцах участков 2П и 5П (рисунок 20). Следовые количества в них нечетных гомологов состава C_{25} – C_{29} указывают на незначительный вклад *n*-алканов растительного генезиса. Схожий между собой состав *n*-алканов и их невысокое содержание зафиксировано в почве на расстоянии до 10 км от разлива ДТ (в образцах участков 3, 4), более 30 км (образцы 6, 7, 8) и фоном. Здесь зафиксировано бимодальное распределение *n*-алканов с преобладанием C_{17} в области C_{13} – C_{19} и нечетных гомологов в области C_{23} – C_{33} . В отличие от остальных, в непосредственной близости от места разлива (образец 1П) в низкомолекулярной области *n*-алканов в почве преобладает C_{16} , продуцируемый гетеротрофными бактериями. Это может быть следствием интенсивного развития углеводородокисляющих бактерий в почве, загрязненной нефтяными компонентами. С биодеструкцией *n*-алканов может быть связана также их низкая концентрация в почве и повышенная по сравнению с исходным ДТ доля ПАУ (11,4 % отн.) и ПЦН (18,7 % отн.).

Для оценки вклада в ОВ почв растительных *n*-алканов был рассчитан индекс СРІ по формуле 1 в области C₂₀–C₃₄ [53,54]. Максимальные значения, отражающие отсутствие, или незначительное загрязнение образцов нефтепродуктами, которое приближает значение СРІ к 1, зафиксированы в почвах с фонового участка и на расстоянии больше 20 км от места разлива ДТ (рисунок 24). В качестве существенно загрязненного нефтепродуктами может рассматриваться только почва с участка 2 (10 км от разлива) и с участка 5.

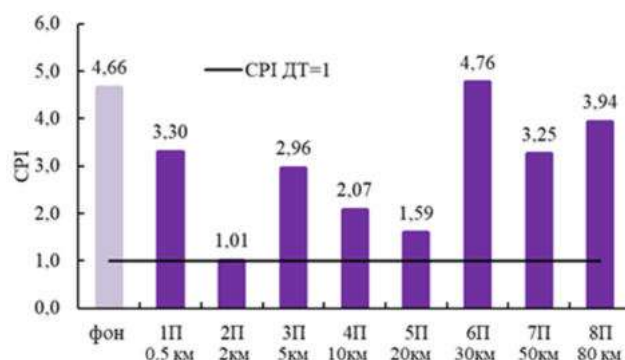


Рисунок 24 – Показатель СРІ *n*-алканов прибрежных почв в области C₂₀ –C₃₄

Полученные данные свидетельствуют о невысокой информативности *n*-алканов для определения НЗ почв, поскольку почвы содержат многочисленные остатки различных растительных и микробных форм, продуцирующих *n*-алканы и затрудняющих оценку вклада соединений нефтяного генезиса.

В исследованных образцах донных отложений и почвы среди ароматических углеводородов были идентифицированы моно-, би-, три-, тетрациклические соединения. Представителями моноароматических УВ являются нормальные алкилбензолы и изопреноидные ТМАБ. *n*-Алкилбензолы не обнаружены в живой природе, они могут образовываться при трансформации органических веществ в недрах и в дальнейшем поступать в водные объекты [66,67]. Согласно модельному эксперименту АБ в первые месяцы находятся в растворенном состоянии в водной части, затем со временем накапливаются в ДО.

Содержание *n*-алкилбензолов в ДО (0,49 мкг/г) выше, чем в почве (0,22 мкг/г) в среднем во всех исследованных образцах в 2–4 раза, распределение содержания представлено на рисунке 25. Наблюдается тенденция к накоплению веществ в 20 км от разлива нефтепродуктов, где зафиксирована максимальная концентрация как

для ДО (2,49 мкг/г) заиленного края поймы реки возле бон, так и для почвы (0,76 мкг/г). По мере удаленности от разлива концентрация данной группы веществ уменьшается.

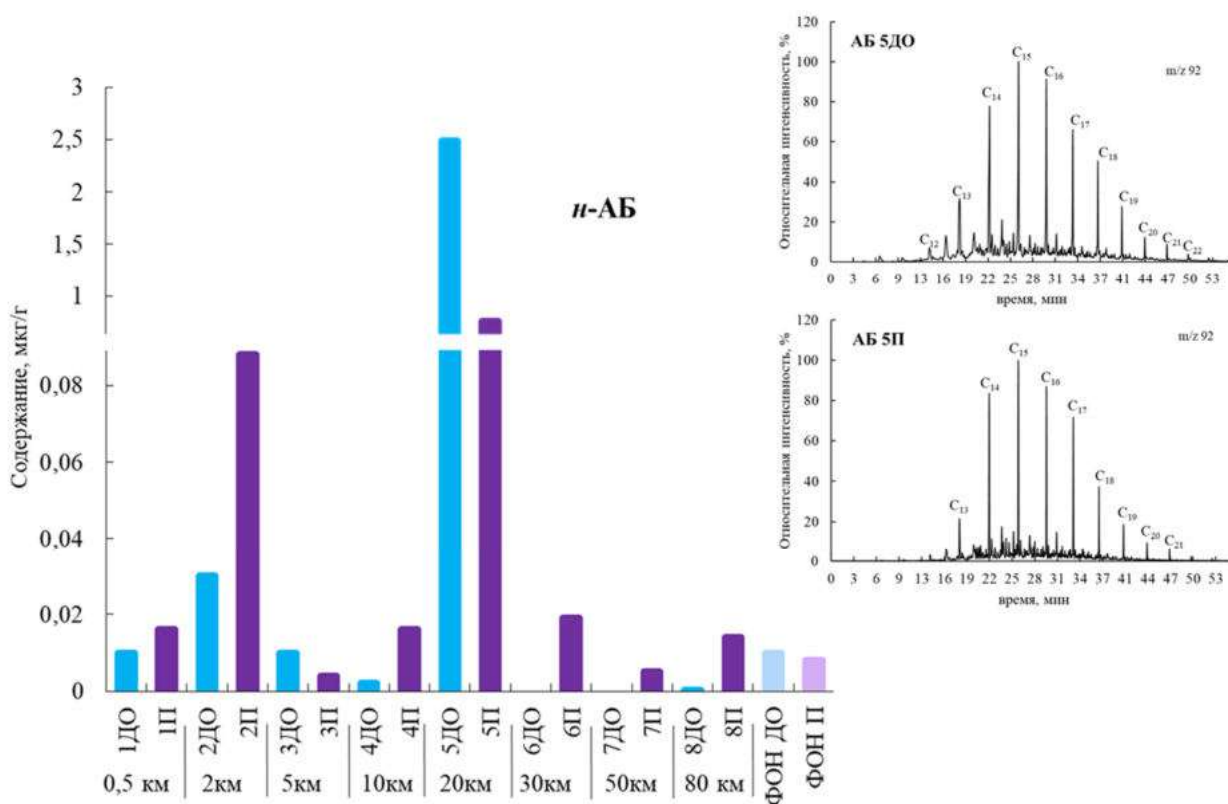


Рисунок 25 – Содержание *n*-АБ в донных отложениях и почве КрК

Алкилбензолы в ДО представлены гомологами от C₁₂ до C₂₄ с преобладанием C₁₅, C₁₆, почвы содержат более низкомолекулярные C₁₀–C₂₁ с преобладанием C₁₂ и C₁₅. На участке 5, возле бон, где зафиксирована максимальная концентрация, распределение в донных отложениях и почвах соответствует распределению АБ в ДТ (рисунок 27), на остальных участках наблюдается смещение максимума в сторону высокомолекулярных гомологов. В ДО это отражается в показателях ср. ММ, которые незначительно выше, чем в ДТ.

Поскольку основными соединениями, редко встречающимися в нефтяном сырье, но входящими в состав разлившегося ДТ являются ТМАБ с изопреноидными заместителями, их присутствие в ДО и почвах исследованной территории может служить маркером загрязнения отдельных участков этим ДТ. Анализ распространения ТМАБ показывает, что они в той, или иной концентрации состава C₁₃–C₁₆, C₁₈–C₂₁ присутствуют в большинстве потенциально НЗ образцов,

а на фоновых участках не выявлены (рисунок 26). В ДО ТМАБ были обнаружены на всем протяжении исследованного водотока, но на расстоянии 30–80 км в устье реки (участок 6) и затем в озере (участки 7 и 8) они присутствуют только в следовых количествах. В почвах побережья озера ТМАБ отсутствуют, а в зоне устья реки содержание ТМАБ в почве выше, чем в ДО. По пути распространения ДТ концентрация ТМАБ в ДО снижается, резко возрастая, как и большинства остальных групп органических соединений, возле бон, в районе временного водотока у края поймы основного русла реки (20 км, участок 5). На этом участке, а также на протяжении первых пяти километров содержание ТМАБ в ДО выше, чем в почвах. Обратное зафиксировано на участке 4 (10 км) – в месте слияния двух рек.

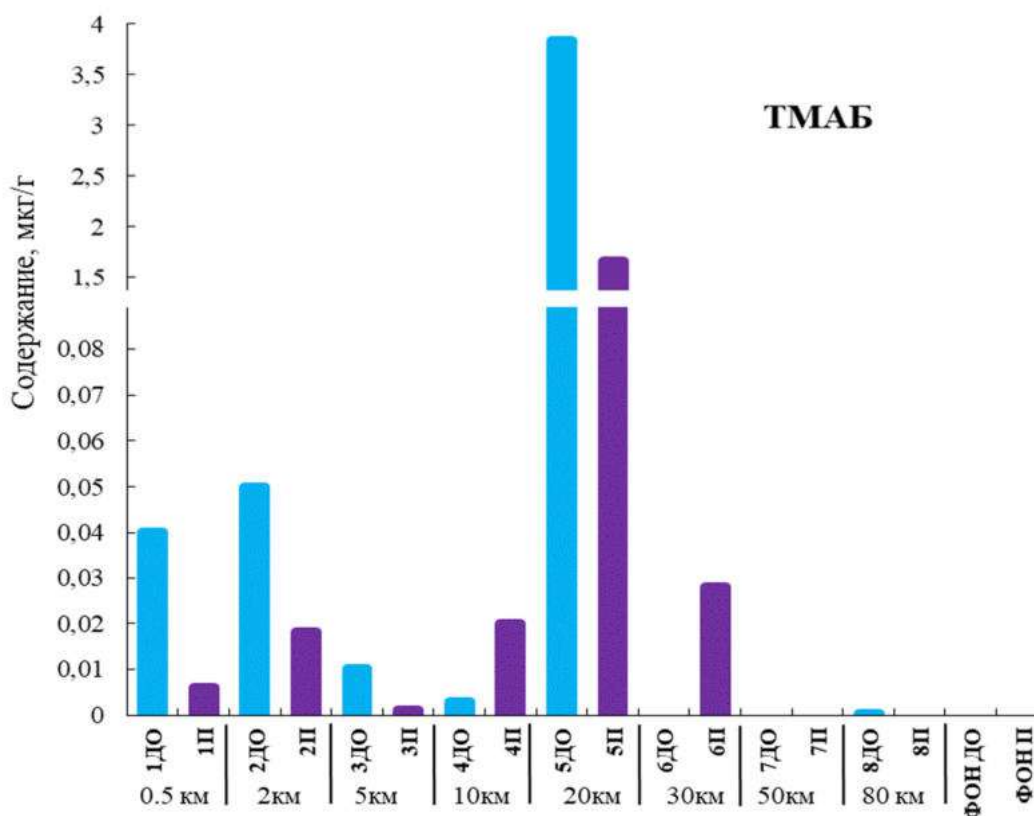


Рисунок 26 – Распределение ТМАБ в донных отложениях и почве

Высокое содержание нефтяных поллютантов, определено на участке 5, связано с присутствием бон – это специальные сорбирующие изделия, применяющиеся для локализации разливов опасных жидкостей как на твердой поверхности, так и на водной глади. Они помогают создать барьер и предотвратить распространение загрязнений. На этом участке реки была сформирована застойная

зона, которая способствовала интенсивной седиментации компонентов ДТ в донные отложения.

ТМАБ с участка 5 по качественному составу соответствуют ТМАБ в ДТ (рисунок 27). Это подтверждает, что поступившее в водоток ДТ сорбировалось в ДО и прибрежных почвах в 20 км ниже по течению реки возле бон.

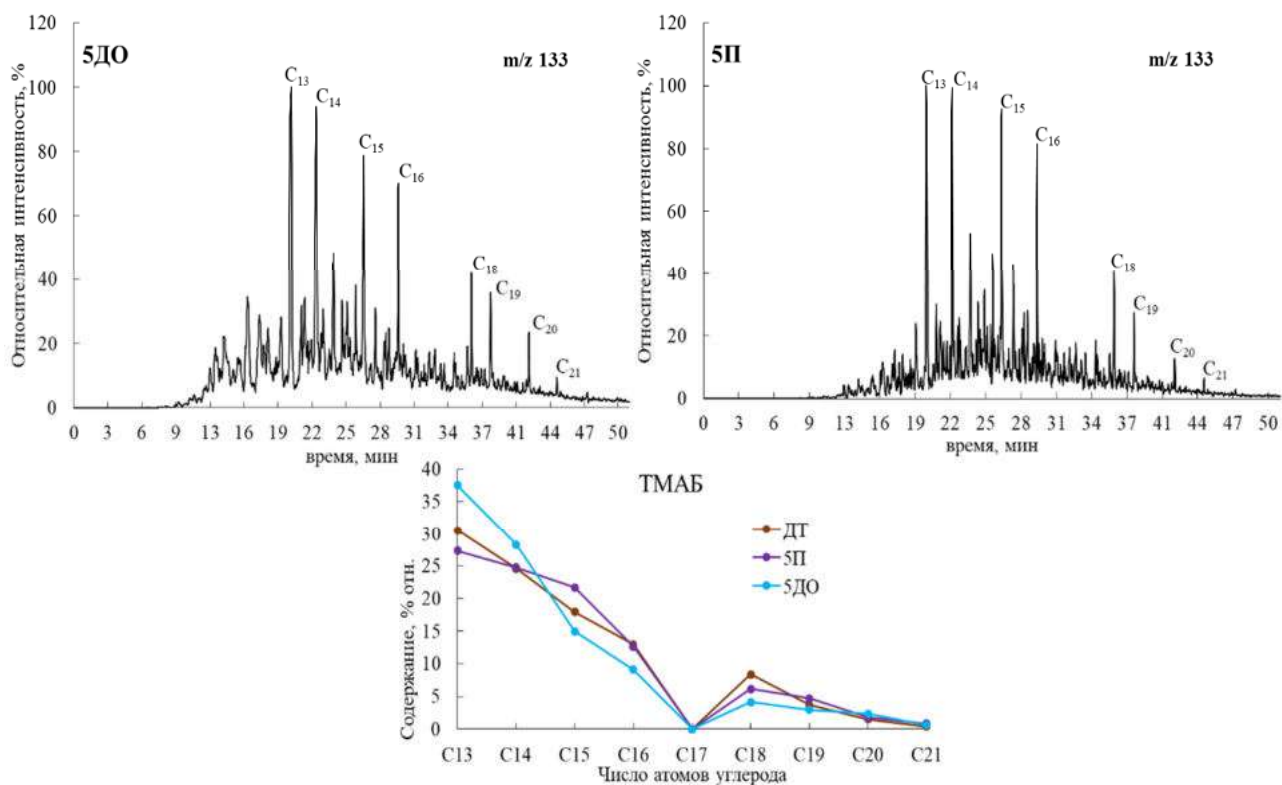


Рисунок 27 – Масс-фрагментограммы и распределение ТМАБ в донных отложениях и почве на участке в 20 км от разлива

Исходя из полученных данных в модельных экспериментах по распределению ПАУ, они хорошо сорбируются в ДО. Определено, что в природных образцах суммарное количество полициклических ароматических углеводородов (Σ ПАУ), включающих в себя нафталины, фенантрены, и остальные ПАУ (антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен) по всей исследуемой территории варьирует от 0,03 до 8,48 мкг/г (рисунок 28).

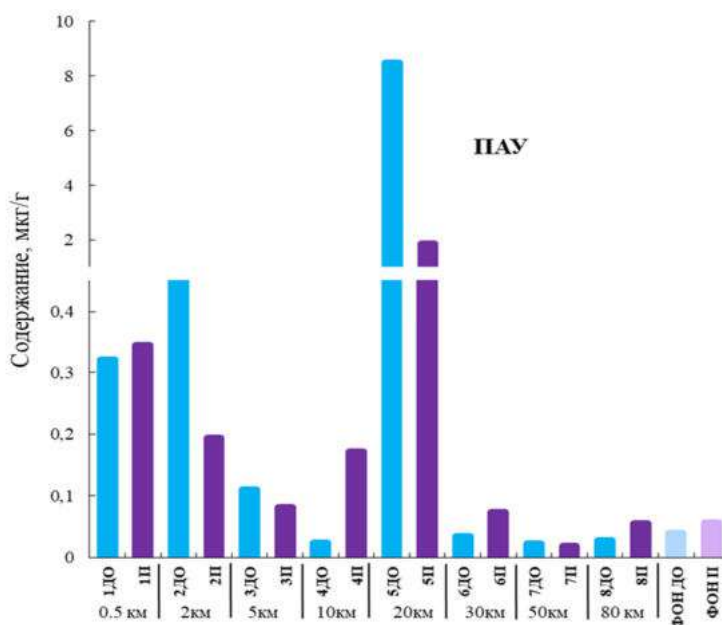


Рисунок 28 – Распределение ПАУ в донных отложениях и почве

Максимальная концентрация Σ ПАУ зафиксирована в 20 км от разлива, и составляет 8,48 мкг/г (5,52 % отн. от суммы идентифицированных соединений) и 1,86 мкг/г (7,82% отн. от суммы идентифицированных соединений). В 40–90 км от разлива содержание ПАУ в исследуемых образцах существенно ниже и составляет в среднем 0,04 мкг/г.

Достаточно большой вклад в суммарное содержание ПАУ как в состав ДТ, так и в исследованные образцы вносят нафталин, несколько меньший – фенантрен, а также их метилзамещенные гомологи. На рисунке 29 представлены масс-фрагментограммы нафталинов (метил-, диметил-, триметил-) и на рисунке 30 – фенантронов (метил-, диметил-, триметил-).

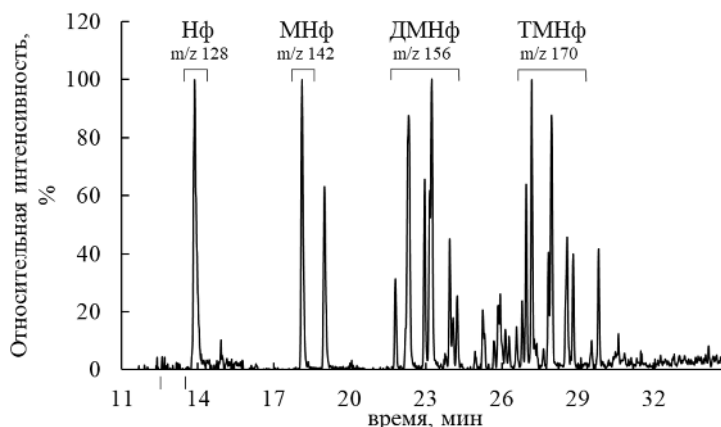


Рисунок 29 – Типичная масс-фрагментограмма нафталина и его гомологов в природных образцах

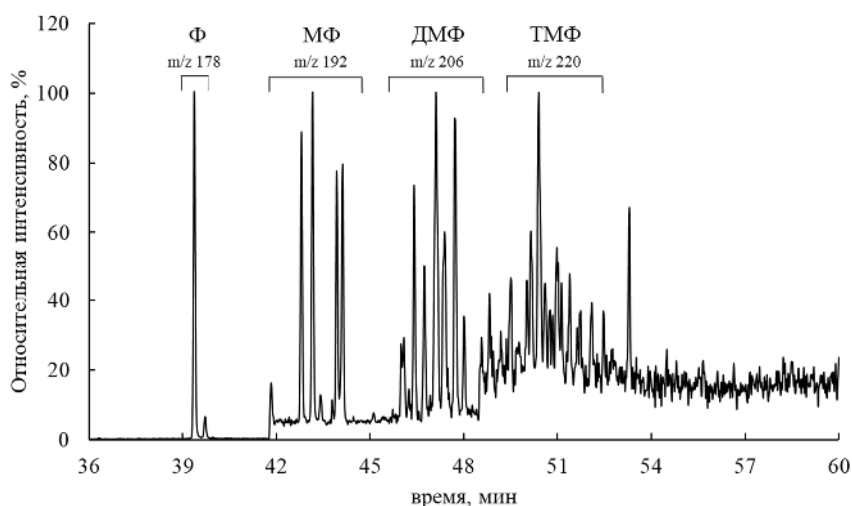


Рисунок 30 – Типичная масс-фрагментограмма фенантрена и его гомологов в природных образцах

В среднем в почве выявлено нафталинов 0,21 мкг/г и фенантронов 0,18 мкг/г, в ДО определено 1,09 мкг/г и 0,39 мкг/г, соответственно, что свидетельствует о преобладающем нефтяном генезисе загрязняющих веществ [71]. В составе донных отложений и почв были идентифицированы в небольшом количестве высокомолекулярные ПАУ, представленные флуорантеном, пиреном, которые присутствуют во всех образцах. На участке 2 обнаружены хризен и бенз(а)пирен, которые отсутствуют в ДТ и могут поступать в объекты исследования в результате различных процессов, не связанных с разливом нефтепродуктов.

Наибольшее содержание загрязняющих компонентов ДТ было обнаружено в ДО, так как они сохраняют от трансформации накопленные соединения, в то время как в воде и почве нефтяные компоненты более подвержены процессам изменения (миграция, испарение, трансформация).

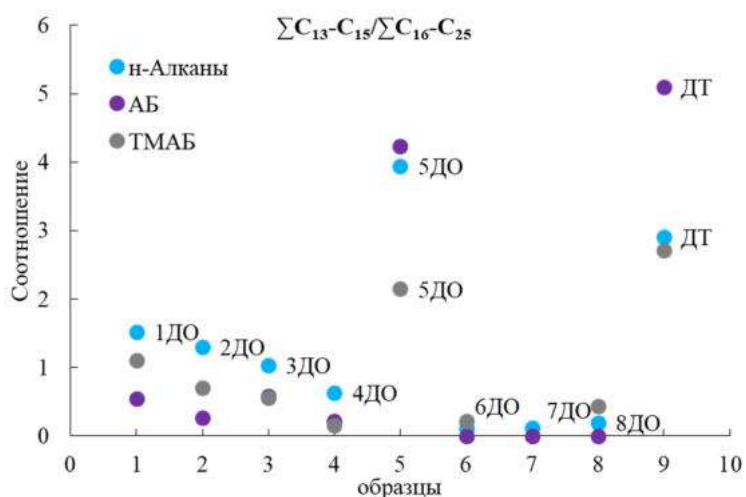


Рисунок 31 – Соотношение В1 для групп соединений в донных отложениях

Анализ изменения отношения НМ к ВМ гомологам для *n*-алканов, АБ и ТМААБ в донных отложениях (рисунок 31) показывает, что с увеличением расстояния от разлива ДТ значение этого отношения уменьшается, что сопоставимо с результатами качественного и количественного анализа компонентов ДТ в модельных экспериментах. Значения отношений для участка 5 выпадают из зависимости и приближаются к значениям в ДТ, что подтверждает накопление компонентов этого ДТ в ДО участка 5. Для почвенных образцов закономерности не выявлено, возможно это связано со значительным вкладом растительности в состав ОВ. Поэтому впервые введенное соотношение можно применять для прослеживания распространения компонентов ДТ по водотоку.

На нефтяное происхождение ОВ в ДО и почвах также указывает состав стераны и гопаны. Нефтяные гопаны (C₃₀) более устойчивы к процессам биодеструкции и выветриванию, по сравнению со стеранами [134]. На удалении от источника загрязнения меньше 40 км во всех исследованных образцах (участки 1,2,3,4,5) наблюдается преобладание стеранов над гопанами, что характерно для ДТ. Установлено, что в исследованных образцах содержание стеранов и гопанов выше в почве, чем в ДО. На фоновых участках в почве данные соединения присутствуют в очень малом количестве, а в ДО они не обнаружены. В образцах, отобранных на расстоянии от 0,5–20 км средняя концентрация стеранов составляет 0,09 мкг/г для почвы и 0,04 мкг/г для ДО, гопанов в почве в среднем 0,06 мкг/г и в ДО 0,02 мкг/г (рисунок 32). На расстоянии более 40 км от разлива концентрация

варьирует от 0,003 до 0,007 мкг/г для гопанов и от 0,01 до 0,34 мкг/г – для стеранов. В образцах 7ДО, 7П стеранов и гопанов не выявлено.

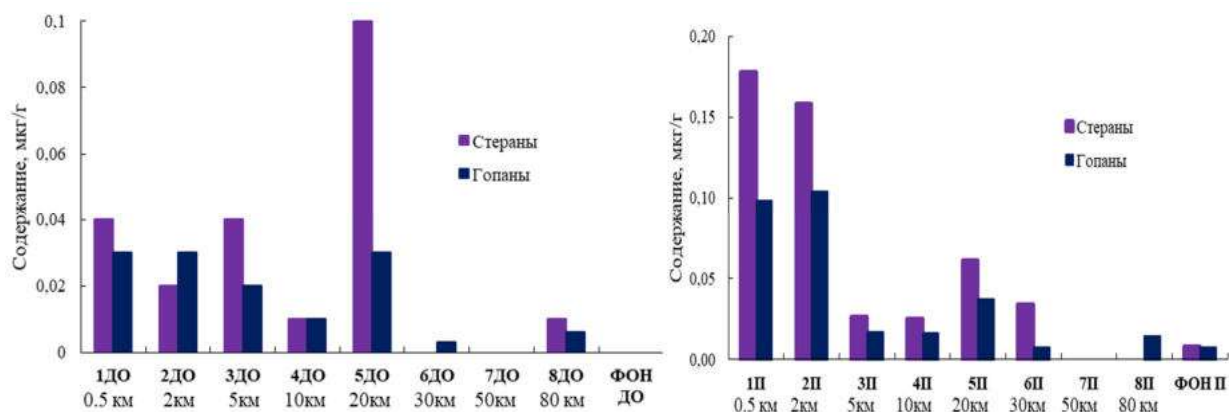


Рисунок 32 – Распределение стеранов и гопанов в донных отложениях и почвах

Состав гопанов представлен в ДО рядом Г₂₇, Г₂₉, Г₃₀, в большинстве почв распределение шире – Г₂₇, С₂₉–С₃₃. Стераны во всех образцах представлены изомерами состава С₂₇–С₂₉.

Сесквитерпаны с преобладанием в их составе гомодриманов, обнаружены в почвах и ДО, отобранных на удалении от источника разлива менее 40 км и подтверждают наличие в этих образцах следов ДТ, распределение которых показано на рисунке 33. На более удаленных участках в 40-90 км в составе сесквитерпанов преобладают дриманы. В отличие от дизельного топлива, содержание сесквитерпанов, по отношению к полициклическим нафтенам (ПНЦ – сумма стеранов, гопанов) ниже в большинстве исследованных образцов, за исключением 5ДО и 5П, где концентрация сесквитерпанов на порядок выше, чем ПНЦ. Низкая доля сесквитерпанов в ДО и почвах с пониженным общим содержанием соединений нефтяной природы может быть следствием меньшей адсорбируемости этих соединений минеральной фазой и большей миграционной способности по сравнению с ПНЦ.

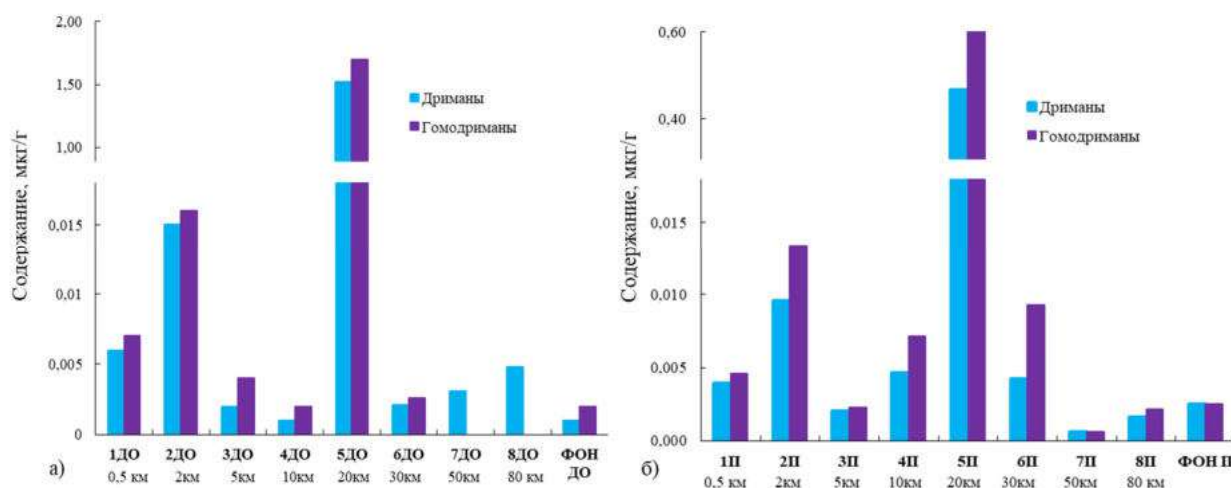


Рисунок 33 – Распределение дриманов и гомодриманов в донных отложениях и почве

В целом, вдоль водотока в образцах почв, по сравнению с соответствующими ДО, понижено содержание большинства идентифицированных классов соединений. Обратное отмечено только в месте слияния двух рек (участок 4) и в зоне впадения реки в озеро (участок б). Следовательно, при перемещении нефтепродуктов в водотоке преимущественное загрязнение ими прибрежной почвы, по сравнению с аккумуляцией в ДО, происходит в зонах смены гидрологического режима.

В составе органических компонентов почв речной прибрежной зоны, по сравнению с соответствующими ДО, повышена доля АБ, ЦГ и тетрациклических нафтеннов (стеранов). Особенно ярко концентрирование стеранов в почвах фиксируется вблизи разлива ДТ. На берегах озера в составе органического вещества больше, чем в ДО, относительное содержание *n*- и *и*-алканов. Выше, чем в почвах, доля нафталинов в составе битуминозных компонентов большинства ДО, а тетрациклических ароматических УВ – преимущественно в озерных ДО.

Таким образом, получены новые данные об индивидуальном и групповом составе нефтяных поллютантов, их соотношениях в почвах и водных объектах Норило-Пясинской озерно-речной системы, загрязненной компонентами разлившегося дизельного топлива, направленности изменения его состава в системе вода – осадок, распределении содержания отдельных групп нефтяных

соединений между донными отложениями и прибрежной почвой по мере удаления по водотоку от источника загрязнения.

- Впервые установлены особенности распределения изопреноидных и нормальных алканов, *n*-алкилбензолов и изопреноидных триметилалкилбензолов, алкилциклогексанов и гопанов в системе: нефтепродукты, водная и минеральная фазы – увеличение средней молекулярной массы этих соединений при переходе в водную фазу и осадок, возрастание доли алканов и пристана по отношению к фитану.

- Показано, что наибольшее НЗ почвы и ДО на территории севера Красноярского края фиксируется вблизи разлива ДТ и на 20 км ниже по течению реки возле бон. На расстоянии 40–90 км от разлива состав органического вещества не соответствуют комплексу специфичного для ДТ признаков и в следовых количествах сохраняется только в ДО.

- Впервые показано, что при перемещении нефтепродуктов в водотоке преимущественное загрязнение ими прибрежной почвы, по сравнению с аккумуляцией в ДО, происходит в зонах смены гидрологического режима (слияния двух рек и впадения реки в озеро). На остальных участках содержание загрязняющих компонентов ДТ в системе вода–ДО–почва больше в ДО, так как они сохраняют от трансформации накопленные соединения, в то время как в воде и почве нефтяные компоненты более подвержены процессам изменения (миграция, испарение, биодegradация).

- Установлено, что состав компонентов ДТ в почвах незначительно отличается от присутствующих на смежных участках в ДО, при этом распределение содержания отдельных групп соединений между ДО и почвой по мере удаления по водотоку от источника загрязнения меняется, что может быть следствием преобразования состава поллютантов при перемещении в водном потоке.

- Вблизи разлива в почве по сравнению с ДО понижена доля *n*-алканов за счет существенно более высокого относительного содержания полициклических ароматических и насыщенных УВ, снижающегося в почвах по мере удаления вниз

по течению реки. Возле бона сконцентрированные компоненты ДТ пропорционально распределены между ДО и почвой, затем доля полициклических УВ в почвах по сравнению с ДО вновь снижается, а в прибрежных почвах озера эти УВ присутствуют лишь в следовых количествах.

- В отличие от почвы и ДО, в воде водотоков и озера отсутствуют циклические органические соединения, а УВ представлены исключительно *n*-алканами смешанного генезиса, источником которых, наряду с нефтепродуктами, служили водные и наземные растения, а также бактериально переработанное органическое вещество.

Глава 4. Исследование состава органического вещества поверхностных вод с нефтедобывающих территорий Пуровского района ЯНАО

На территории Пуровского района ЯНАО сосредоточены огромные запасы нефти и располагаются крупные месторождения, природные объекты территории подвергаются ежедневной антропогенной нагрузке. Поэтому с целью оценки воздействия на водные объекты и сравнение с объектами, подвергшимися точечному одноразовому разливу в КрК, нами был проведен анализ состава поверхностных вод рек Пуровского района.

В составе растворенного органического вещества поверхностных вод ЯНАО бассейна р. Пур методом ГХ-МС, в отличие от вод КрК, были определены соединения, представленные в таблице 10. Идентифицированы: *n*-алканы, циклогексаны, ПАУ, гопаны, фталаты, эфиры бензойной кислоты (ЭБК), насыщенные (ЖК) и ненасыщенные жирные кислоты (НЖК), метиловые (МЭЖК) и изопропиловые (ИПЭЖК) эфиры ЖК, длинноцепочечные эфиры ($C_n > C_{26}$) насыщенных (ДЦЭЖК) и ненасыщенных (ДЦЭНЖК) кислот.

Таблица 10 – Содержание ОВ (мкг/л) в водах бассейна р. Пур

Индекс образца	1000	1005	1029	1032	
Место отбора	р. Ям-совей	р. Пур	р. Апоху- яха	Озеро	Фон
<i>n</i> -Алканы	0,43	3,71	0,49	0,18	0,31
∑ПАУ:	0,001	0,44	0,004	1,03	0,003
Ф	0,001	0,003	0	0	0
ТеЦ	0	0,44	0,004	1,03	0,003
ЦГ	0,004	0,15	0,05	0,004	0,001
Гопаны	0	0,15	0,03	0	0
Фталаты	0,51	0,48	0,22	0,17	0,09
ЖК	0,38	4,00	2,08	1,27	0,08
НЖК	0,02	0,58	0	0,07	0,04
Эфиры ЖК и НЖК	0,93	5,38	1,3	0,86	0,37
ЭБК	1,75	7,53	2,23	1,94	1,21
Фитон	0,012	0,025	0,016	0,012	0,01
Стероиды	0,03	0,51	0,17	0,10	0,02
СУММА	4,07	22,97	6,59	5,64	2,13

Содержание всех идентифицируемых групп органических соединений в поверхностной воде Пуровского района ЯНАО варьируется от 2,13 мкг/л до 22,97 мкг/л. Максимальная концентрация зафиксирована р. Пур, так как река является основной в бассейне и вещества могут поступать из многочисленных притоков.

Определено, что одной из основных групп органических веществ в исследованных водах являются *n*-алканы содержание которых в изученных образцах бассейна р. Пур изменяется от 0,18 до 3,71 мкг/л, что на порядок выше, чем в водах севера КрК. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в поверхностных водах представлено на рисунке 34.

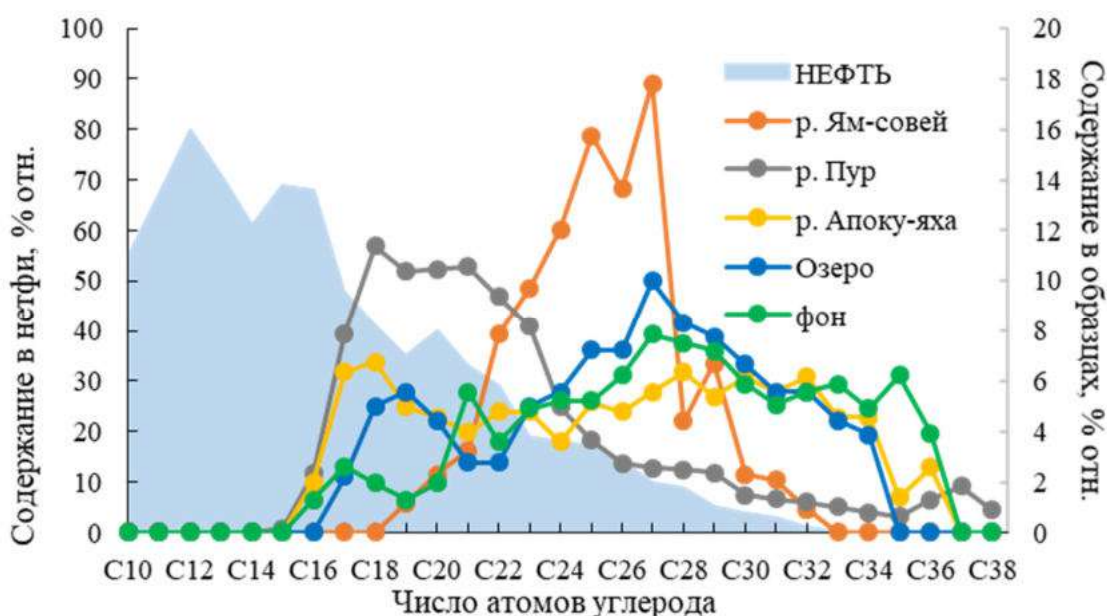


Рисунок 34 – ММР *n*-алканов в поверхностных водах бассейна р. Пур и в нефти Харампурского месторождения

Большинство нефтей, залегающих в Пуровском районе, характеризуются повышенным содержанием в составе *n*-алканов низкомолекулярных C₁₀–C₁₅ гомологов. Кроме того, за счет испарения с водной поверхности должна снижаться доля в смеси низкомолекулярной летучей части *n*-алканов. Анализ с этой точки зрения состава *n*-алканов, присутствующих в реках и озере Пуровского района (рисунок 38), показывает высокую вероятность загрязнения рек Пур и Апоку-яха за счет разлива нефти находящихся вблизи них месторождений, хотя воды р. Апоку-яха, наряду с нефтяными *n*-алканами, содержат сопоставимое количество соединений растительного генезиса (преобладание в высокомолекулярной части

нечетных гомологов над четными), а в воде р. Ям-совей растительные *n*-алканы занимают доминирующее положение, на фоне которых выявление возможного нефтяного загрязнения водотока затруднено. В составе *n*-алканов озера преобладают гомологи C₂₂–C₃₄, источником которых могли быть высококипящие нефтепродукты. Для подтверждения присутствия нефтепродуктов был рассчитан индекс СРІ по формуле 1 для образцов исследуемой территории ЯНАО (рисунок 35).

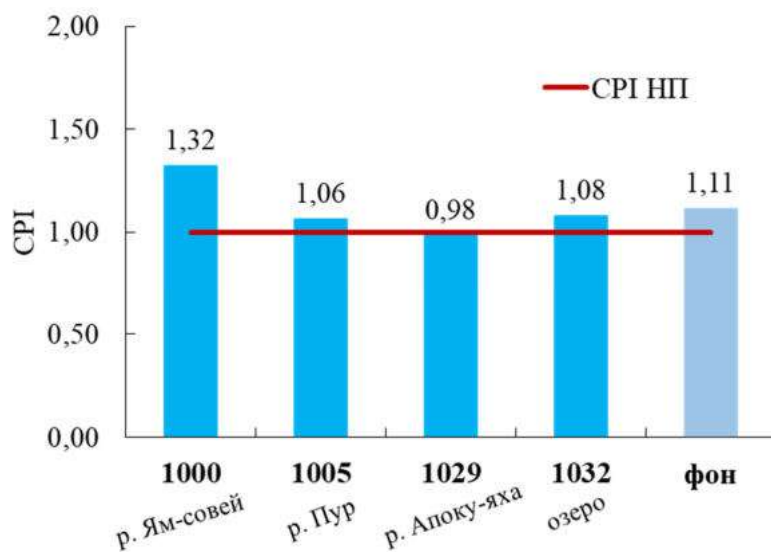


Рисунок 35 – Показатель СРІ для поверхностной воды ЯНАО

Показано, что в объектах, расположенных на территориях действующих нефтяных предприятиях, показатель СРІ имеет значение близкое к 1, что подтверждает нефтяной вклад в состав ОВ.

Соединениями нефтяного генезиса, которые не встречаются в живой природе, являются циклогексаны с длинными алкильными заместителями [137,140]. ЦГ состава C₂₀–C₂₈ были обнаружены в образцах поверхностной воды р. Пур (1005) и р. Апоку-яха (1029) в количестве 0,15 мкг/л и 0,05 мкг/л, соответственно, в р. Ям-совей и озере содержание их составляет 0,004 мкг/г. Об нефтяном генезисе свидетельствует присутствие в образцах гопанов, а именно гопана C₃₀ (17α, 21β). В р. Пур были идентифицированы гопаны состава C₂₉–C₃₁, а р. Апоку-яха – C₂₉ и C₃₀, В р. Ям-совей, в озере Кирилл и на фоновом участке данные соединений не выявлены (рисунок 36).

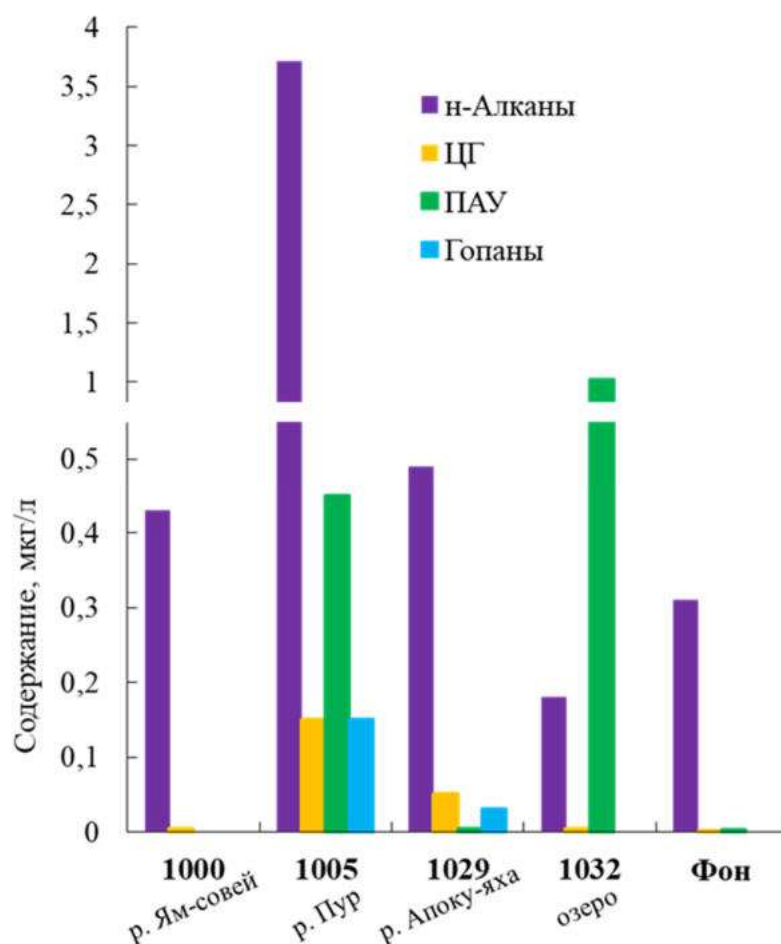


Рисунок 36 – Распределение содержания групп соединений

В составе ПАУ в водах р. Апоку-яха идентифицированы фенантрен, пирен, в р. Пур ПАУ представлены флуорантеном и пиреном, в водах озера – флуорантеном, в р. Ям-совей обнаружено невысокое содержание фенантрена. Несмотря на то, что эти соединения обычно присутствуют в нефтяных системах, отсутствие среди них алкилированных гомологов вызывает сомнение в нефтяном генезисе этой группы УВ [71,98].

Поверхностные воды Пуровского района отличаются от вод КрК повышенным содержанием кислородорганических соединений, генезис которых может быть не связан с нефтью и нефтепродуктами.

Общее содержание всех органических соединений, идентифицированных в поверхностных водах Пуровского района, максимально в р. Пур (18,5 мкг/л). Они состоят из 43 % жирных кислот и их эфиров, 35 % эфиров ароматических кислот, 19 % углеводов и около 2 % стероидов. В водах р. Ям-совей, при общем

содержании органических соединений 4,1 мкг/л, доминируют эфиры ароматических кислот (56 %), доля ациклических кислородорганических соединений, углеводов и стероидов понижена (33 %, 11 % и 1 %, соответственно). Максимальным относительным содержанием жирных кислот и их эфиров (51 %) характеризуются воды р. Апоку-яха с общим содержанием органических соединений 6,6 мкг/л. Доли в них эфиров ароматических кислот, углеводов и стероидов составляют 37 %, 9 % и 3 %. В озерных водах (6,60 мкг/л) распределение этих групп органических соединений близко зафиксированному в р. Пур. Сопоставление содержания отдельных групп кислородорганических соединений и углеводов потенциально нефтяного генезиса показывает отсутствие какой-либо связи между ними, хотя максимальное содержание однозначно нефтяных циклогексанов и гопанов отмечено в водах с повышенным содержанием большинства идентифицированных КОС (р. Пур). Возможно, это обусловлено гидрохимическими и гидрологическими факторами, характеризующими этот водоток и способствующими сохранности в нем органических соединений.

В составе кислородорганических соединений идентифицированы фталаты (сложные эфиры *o*-фталевой кислоты). Данные соединения являются широко распространенными загрязняющими веществами, так как используются в качестве пластификаторов полимерных материалов, при этом химически не связаны с полимером и вымываются из пластиковых изделий в ходе эксплуатации, попадая в водную среду [100,101]. В исследованных образцах фталаты идентифицированы в небольших количествах, и детально не были изучены.

Среди идентифицированных соединений основная доля приходится на эфиры бензойной кислоты (ЭБК) от 1,73 до 7,53 мкг/л, в случаях повышенных концентраций (более 2 мкг/л), источником бензойной кислоты являются стоки промышленных предприятий, а также она содержится в невысоких количествах в растениях и бактериях [100].

Содержание насыщенных и ненасыщенных ЖК в водных объектах исследованной территории бассейна р. Пур составило 0,02 и 4 мкг/л,

соответственно. На рисунке 37 показано распределение кислородорганических соединений в водных объектах бассейна р. Пур.

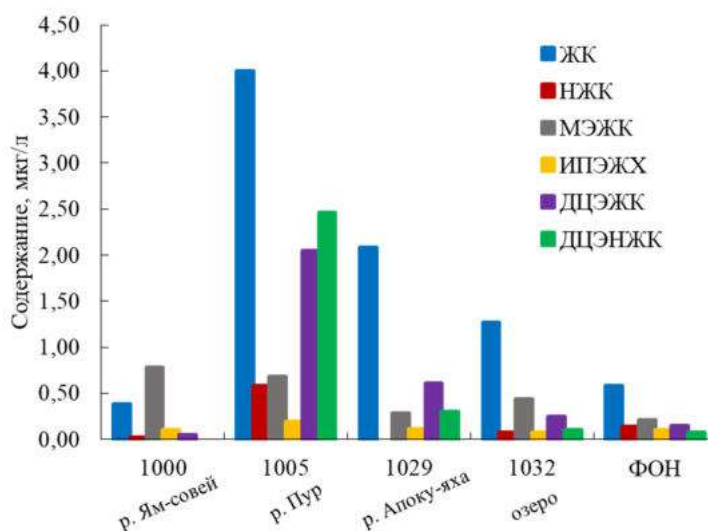


Рисунок 37 – Распределение КОС в объектах бассейна р. Пур

В составе ЖК (C_8 – C_{20}) преобладают пальмитиновая ($C_{16:0}$), стеариновая ($C_{18:0}$) и миристиновая ($C_{14:0}$) кислоты, а также их метиловые эфиры. Суммарное содержание длинноцепочечных эфиров насыщенных и ненасыщенных кислот в водных объектах варьирует от 0,05 мкг/л до 2,46 мкг/л. Источником поступления данных компонентов могут служить присутствующие в водоемах водоросли, бактерии и животные, а также торфяные отложения [101]. Наряду с жирными кислотами и их эфирами, к соединениям биогенного характера относятся: фитон – продукт окисления фитола – в водах исследованной территории его содержание не превышает 0,025 мкг/л.

Другая группа биогенных соединений представлена стероидами состава C_{27} – C_{29} . Стероиды C_{27} (холестерин) характерный для разных видов животных, а также поступающий в водные объекты с загрязненными сточными водами, обнаружен в р. Пур (0,18 мкг/л), в р. Апоку-яха (0,01 мкг/л), в озеро (0,01 мкг/л). Стероиды C_{29} (стигмастаноны) являются показателями растительности, средняя концентрация которых в исследованных образцах составляет 0,20 мкг/л. Представители стероидов C_{28} (эргостаноны), содержащиеся, в основном в диатомовых водорослях и цианобактериях, зафиксированы в образцах р. Пур (0,004 мкг/л), в р. Апоку-яха (0,003 мкг/л), в озеро (0,001 мкг/л), на фоновом участке (0,001 мкг/л). По составу

стероидов в исследованных образцах, можно сделать вывод, что поступающие вещества данной группы имеют биогенный характер.

Наличие циклических УВ отличает воды Пуровского района ЯНАО от вод севера КрК, в которых обнаружены только невысокие концентрации *n*-алканов. Видимо, в районе, где в недрах присутствуют залежи нефти, загрязнение поверхностных вод нефтяными компонентами происходит не только за счет единовременного разлива, как в случае КрК, или отдельных порций поллютантов, а постоянного дополнительного поступления в результате просачивания нефтяных флюидов из недр. Кроме того, воды этого региона существенно загрязнены органическими соединениями, происхождение которых не связано с нефтью.

Таким образом, в поверхностных водах нефтедобывающего Пуровского района ЯНАО, в отличие от КрК, в составе поллютантов нефтяного генезиса присутствуют, наряду с *n*-алканами, ЦГ, гопаны и ПАУ, высокие концентрации кислородорганических соединений. Максимальное суммарное содержание нефтяных компонентов и кислородорганических соединений обнаружено в р. Пур, воды которой аккумулируют загрязнения, поступающие из ее многочисленных притоков.

Глава 5. Изучение состава полициклических ароматических углеводородов в поверхностных водах и донных отложениях севера Красноярского края и Пуровского района ЯНАО

В связи с тем, что полициклические ароматические углеводороды способны аккумулироваться в природных объектах, сохранять свойства и структуру в течение долгого периода, устойчивы к трансформации, состав и содержание ПАУ в природных объектах позволяют идентифицировать характер и источник поступления в них загрязняющих веществ [141,142].

Поэтому для выявления источника поступления и оценки состояния природных объектов Красноярского края и Пуровского района ЯНАО был проведен качественный и количественный анализ состава ПАУ в поверхностной воде и в донных отложениях методом ВЭЖХ.

В образцах поверхностных вод и ДО были определены в порядке выхода на хроматограммах следующие индивидуальные ПАУ: нафталин (Нф), 2-метилнафталин (2-МНф), флуорен (Фл), фенантрен (Ф), антрацен (Ант), флуорантен (Флт), пирен (Пир), бенз(а)антрацен (БаА), хризен (Хр), бенз(б)флуорантен (БвФлт), бенз(к)флуорантен (БкФлт), бенз(а)пирен (БаП), дибенз(а,һ)антрацен (ДБА). На рисунке 38 представлена типичная хроматограмма образца поверхностной воды, полученного методом 3-х кратной экстракции гексаном по методике [135].

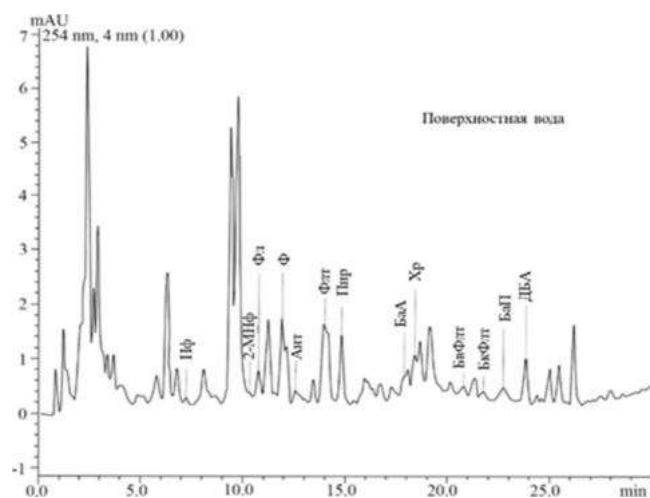


Рисунок 38 – Типичная жидкостная хроматограмма экстракта поверхностной воды

Содержание ПАУ в водной среде зависит от их молекулярной массы и физико-химических свойств. Известно, что низкомолекулярные ПАУ обладают более высокой растворимостью по сравнению с ВМ, которые лучше сорбируются минеральной частью донных отложений [86].

Суммарное содержание ПАУ в поверхностной воде КрК изменяется от 0,15 до 0,37 мкг/л (рисунок 39 А). На долю низкомолекулярных ПАУ, представленных би- и трициклическими структурами, приходится в среднем 78 % от всех идентифицированных ПАУ, что указывает на преимущественный вклад нефтяной составляющей [71]. Среди НМ ПАУ преобладают нафталин, флуорен и фенантрен, среднее содержание составляет 0,02 мкг/л, 0,08 мкг/л и 0,12 мкг/л, соответственно.

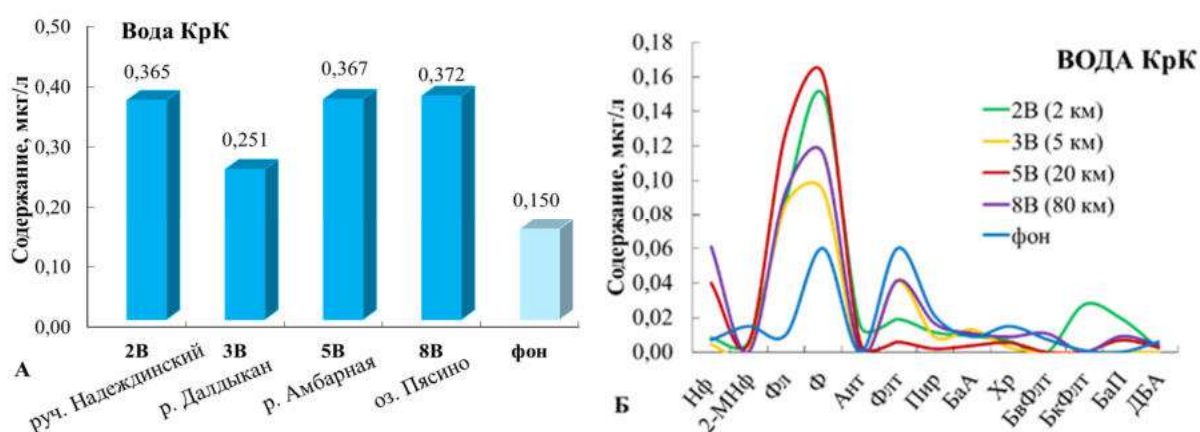


Рисунок 39 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в поверхностной воде по мере удаленности от разлива ДТ в КрК

Среди высокомолекулярных ПАУ доминирует флуорантен, источником поступления которого являются пиролизические процессы и выбросы автотранспорта [142], в образцах его содержится 0,02 мкг/л (2В), 0,04 мкг/л (3В), 0,005 мкг/л (5В) и 0,04 мкг/л (8В). Средние значения содержания пирена и хризена, которые поступают в результате процессов горения, составляет 0,01 мкг/л и 0,008 мкг/л, соответственно. Содержание бенз(а)антраценов, бенз(б)флуорантенов, бенз(к)флуорантенов и дибенз(а,һ)антраценов, которые могут указывать на выбросы автотранспорта, во всех образцах варьируют в среднем от 0,002 до 0,009 мкг/л.

Донные отложения являются адсорбентами и участвуют в процессе обмена в системе «вода – донные отложения», поэтому могут выступать в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения [19,26]. Верхний слой донных отложений (около 1 см) служит характеристикой годового процесса их накопления. На рисунке 40 представлена типичная хроматограмма экстракта донных отложений методом ВЭЖХ на приборе Shimadzu LC-20.

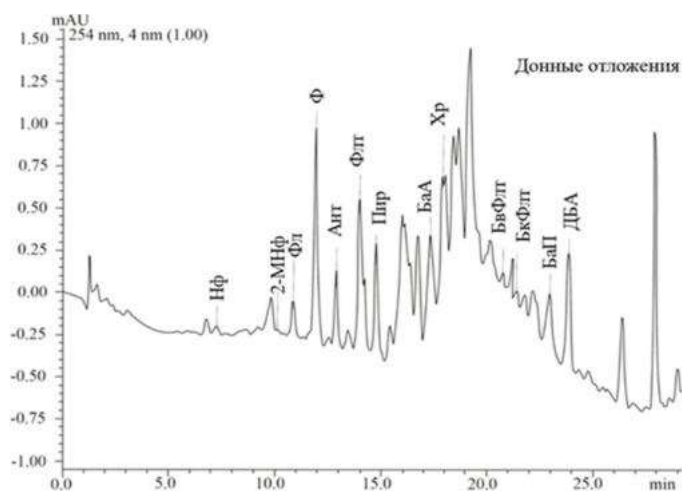


Рисунок 40 – Типичная жидкостная хроматограмма для экстракта из донных отложений

Содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Красноярского края, полученное методом ВЭЖХ, изменяется в интервале от 5,22 до 0,36 мкг/г, снижаясь по мере удаленности от разлива дизельного топлива. На фоновом участке содержание ПАУ составляет 0,21 мкг/г.

На рисунке 41А представлена диаграмма суммарного содержания полициклических ароматических углеводородов, а на рисунке 41Б характер распределения ПАУ с участков территории КрК, подвергшейся антропогенному воздействию.

Распределение содержания НМ и ВМ ПАУ по изучаемой территории аналогично с распределением суммарного содержания ПАУ, которое показывает закономерное уменьшение по мере удаленности от разлива ДТ данных веществ. Среди НМ ПАУ, указывающих на нефтяной генезис, в донных отложениях КрК

преобладают 2–метилнафталин и фенантрен, содержание которых составляет в среднем для всех образцов 0,11 мкг/г и 0,40 мкг/г, соответственно.

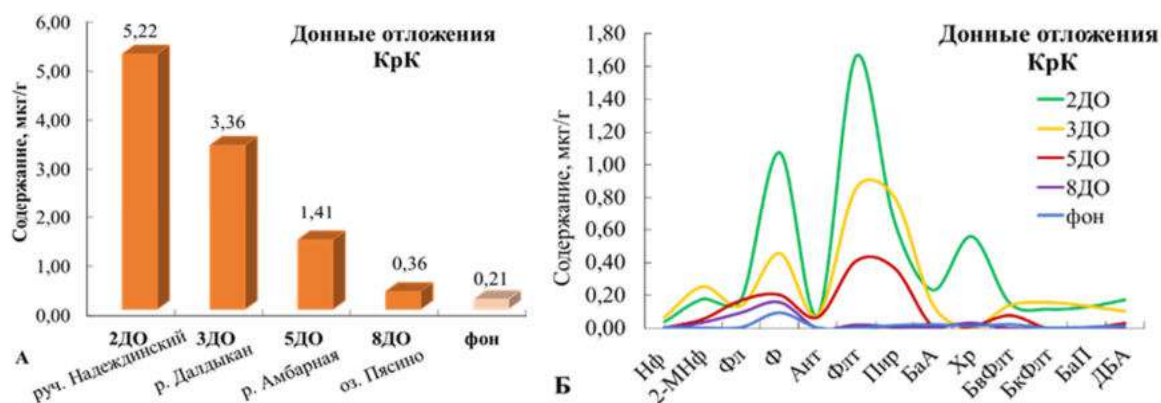


Рисунок 41 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в донных отложениях по мере удаленности от разлива ДТ в КрК

В ДО КрК содержание ВМ ПАУ, отражающих вклад пирогенных источников поступления, варьирует в пределах от 0,07 до 3,67 мкг/г, а доля их составляет от 19 до 70 % отн. от суммы всех идентифицированных ПАУ. Максимальная концентрация, относительно фонового участка, установлена в 2 км от разлива, в образце 2ДО, в составе преобладают флуорантен (1,66 мкг/г), пирен (0,65 мкг/г) и хризен (0,56 мкг/г). Содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и дибенз(а,һ)антрацена колеблется в интервале от 0,07 мкг/кг до 0,09 мкг/кг по всей изучаемой территории КрК.

Содержание ПАУ в поверхностных водах Пуровского района ЯНАО (от 0,27 мкг/л до 1,10 мкг/л) в среднем почти в 9 раз выше, чем в КрК, на фоновом участке в 2 раза (рисунок 42).

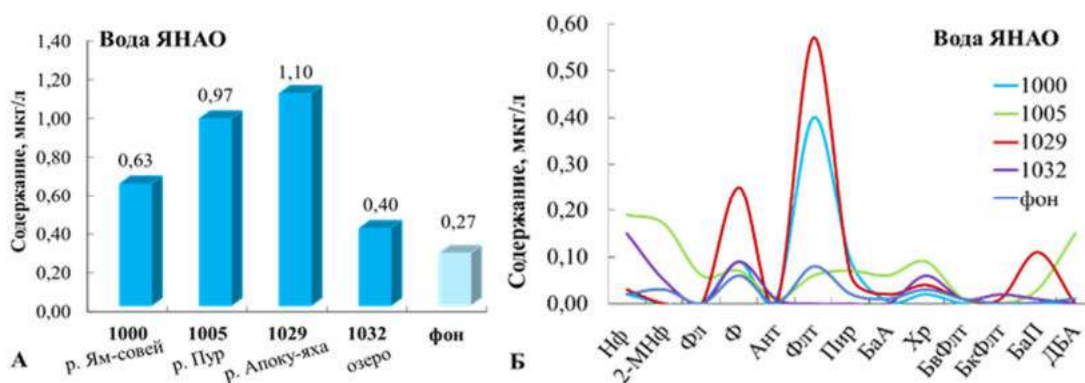


Рисунок 42 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в поверхностной воде Пуровского района ЯНАО

Преобладание низкомолекулярных ПАУ в образцах вод с территории Пуровского района отмечено в озере и р. Ям-совей, где выявлены высокие концентрации нафталина, 2-метилнафталина, фенантрена. Среди ВМ ПАУ преобладает флуорантен, образующийся в основном в результате пирогенных процессов (сжигание нефти, дров, угля, автомобильного топлива), его среднее содержание во всех исследуемых объектах Пуровского района составляет 0,22 мкг/л. Высокая концентрация флуорантена, относительно фонового участка, обнаружена в р. Пур, которая 0,40 мкг/л, а максимальное 0,57 мкг/л – в р. Апоку-яха, где наряду с ним зафиксированы хризен (0,40 мкг/л) и бенз(а)пирен (0,11 мкг/л). Содержание бенз(а)антрацена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена и дибенз(а,һ)антрацена колеблется в интервале от 0,01 мкг/л до 0,15 мкг/л по всей изучаемой территории Пуровского района.

В донных отложениях территории Пуровского района ЯНАО концентрация ПАУ варьирует от 1,50 до 19,44 мкг/г (рисунок 43), что почти в 4 раза выше, чем в ДО КрК.

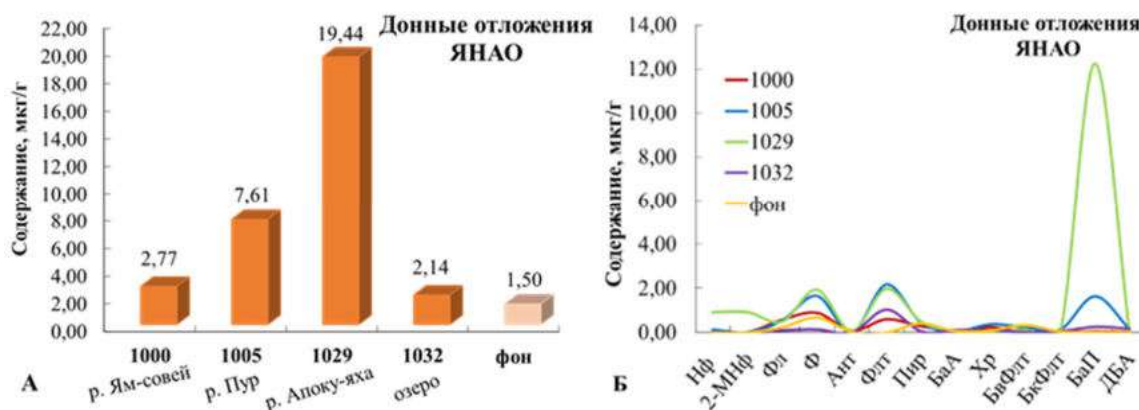


Рисунок 43 – Суммарное содержание (А) и распределение (Б) ПАУ в ДО Пуровского района ЯНАО

Содержание нефтяных компонентов (НМ ПАУ) в ДО Пуровского района ЯНАО выявлено в небольших количествах, их доля составляет в среднем 23 %, основная часть приходится на ВМ ПАУ. Среди НМ в донных отложениях преобладают флуорен и фенантрен, максимальное содержание определено в р. Пур, наименьшая наблюдается в озере. Среди ВМ ПАУ доминируют флуорантен (1,16

мкг/г), хризен (0,16 мкг/г) и бенз(а)пирен (3,55 мкг/г), остальные ВМ ПАУ варьируются от 0,06 до 0,19 мкг/г.

Известно, что наиболее канцерогенным веществом является бенз(а)пирен, обладающий свойством биоаккумуляции и высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям [142]. В России установлено значение ПДК только для питьевых вод, которое составляет 0,01 мкг/л, для ДО и почв значение ПДК не регламентируются [80,81]. Одним из источников бенз(а)пирена считаются нефтешламы, состоящие из нефтепродуктов и механических примесей, которые могут поступать со сточными водами и из взвесей воздуха, а также поступает в окружающую среду с выхлопами автотранспорта. На рисунке 44 представлено распределение бенз(а)пирена в образцах поверхностных вод и донных отложений для КрК и Пуровского района ЯНАО.

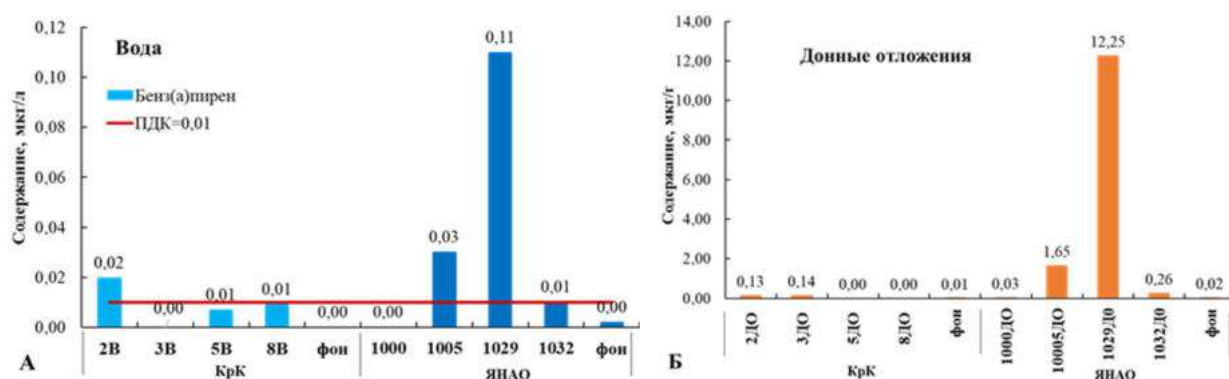


Рисунок 44 – Распределение бенз(а)пирена в образцах КрК и Пуровского района ЯНАО в поверхностной воде (А) и в ДО (Б)

В исследованных образцах поверхностной воды КрК содержание бенз(а)пирена изменяется по мере удаленности от разлива неравномерно, максимальная концентрация зафиксирована в 2 км от разлива ДТ (2В) и составляет 20 нг/л, что выше норм ПДК. В остальных образцах воды данной территории значения ПДК не превышено. Для образцов воды ЯНАО содержание бенз(а)пирена превышает ПДК в реках Апоку-яха и Ям-совей (рисунок 39). Содержание бенз(а)пирена в исследуемых ДО, как и в поверхностных водах, распределяются неравномерно.

На основе полученных данных о составе ПАУ изучаемых образцов Красноярского края и ЯНАО рассчитана степень канцерогенности с использованием коэффициентов опасности ПАУ ($K_{\text{ПАУ}}$) [28]. Степень опасности для человека и экосистем индивидуальных соединений варьирует от безвредных (нафталин, фенантрен) до крайне опасных (бенз(а)пирен, бенз(g,h,i)перилен), что необходимо учитывать при оценке уровня загрязнения.

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_{t_i} \times C_i), \quad (9)$$

где I_t – индекс токсичности индивидуального ПАУ, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; концентрации ПАУ в донных отложениях; C_i – концентрации ПАУ в донных отложениях, мкг/кг.

Для расчета использовалась сумма всех обнаруженных индивидуальных ПАУ с учетом индекса токсичности. Результаты расчета коэффициента опасности представлены на рисунке 45.

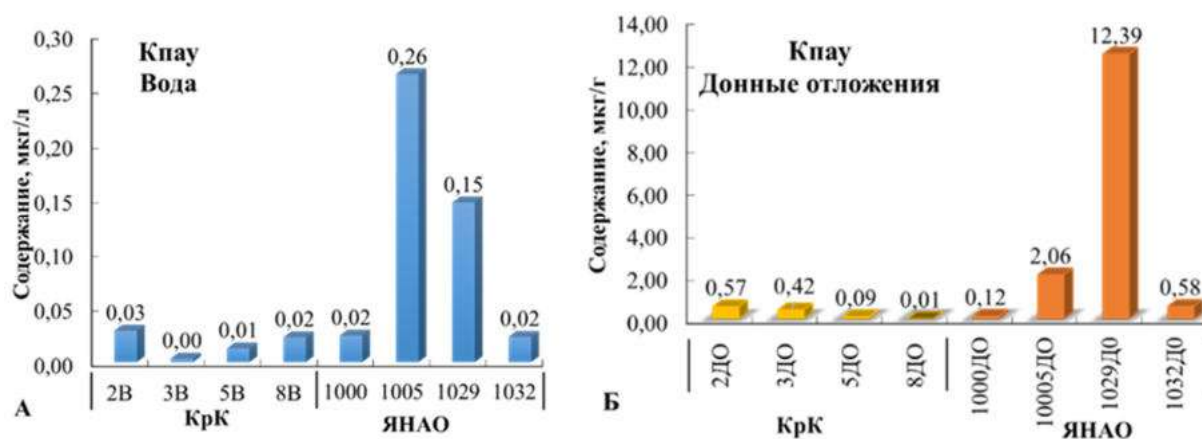


Рисунок 45 – Коэффициент опасности ПАУ в поверхностных водах (А) и донных отложениях (Б)

Низкий коэффициент опасности установлен для образцов воды (2В, 3В, 5В, 8В, 1000, 1032) и донных отложений (2ДО, 3ДО, 5ДО, 8ДО, 1000ДО, 1032ДО). Высокие величины КПАУ определены в р. Пур и р. Ям-совей как в воде, так и в донных отложениях. В образцах КрК данный показатель невысок, по сравнению с объектами ЯНАО, в донных отложениях он уменьшается по мере удаленности от разлива дизельного топлива.

Применение данного коэффициента позволяет сгруппировать содержание всех идентифицированных ПАУ в одно значение, облегчая сравнительный анализ по степени загрязненности объектов исследования. Проведенная экологическая оценка, основанная на расчетах коэффициента опасности, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения в водных объектах ЯНАО и невысокого уровня в водных объектах Красноярского края.

Для определения вероятного источника поступления ПАУ в природные объекты применяют различные методы. Наиболее часто используется расчет индикаторных соотношений на основании содержания индивидуальных ПАУ с схожей молекулярной массой [71,89,98]. Наиболее часто используются в следующие соотношения: Флт/(Флт+Пир) – С1 и БаА/(БаА+Хр) – С2 Ант/(Ант+Ф) – С3 [84,95,142,144].

Для проверки применимости предложенных соотношений нами были проведены эксперименты по моделированию поступления в дистиллированную воду ПАУ из ДТ (НП) и древесного угля (УГОЛЬ). Распределение индивидуальных ПАУ представлено на рисунке 46.

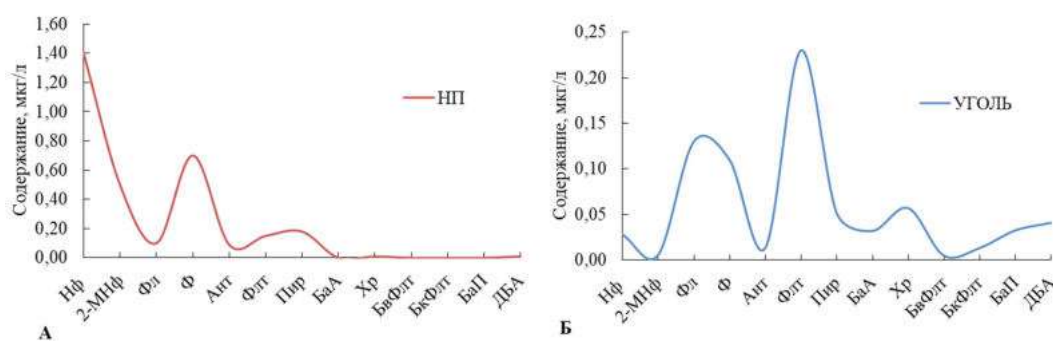


Рисунок 46 – Распределение ПАУ в воду из А) ДТ и Б) из угля

Из ДТ в воду переходят НМ ПАУ такие, как нафталин, фенантрен, и небольшое количество ВМ флуорантена и пирена, которые и были обнаружены в исходном составе ДТ. В системе с углем в воду поступают в основном ВМ: флуорантен, пирен и хризен, низкомолекулярные представлены нафталином, флуореном и фенантеном. Соотношения НМ/ВМ в этих системах согласуется с литературными данными (таблица 3).

Для полученных данных по модельному эксперименту были рассчитаны коэффициенты C_1 , C_2 и C_3 . Нанесение полученных значений на диаграммы, показало согласованность положения модельных точек соответствующим областям. Также были рассчитаны индикаторные соотношения для природных объектов КрК и ЯНАО, значения которых представлены на рисунке 47.

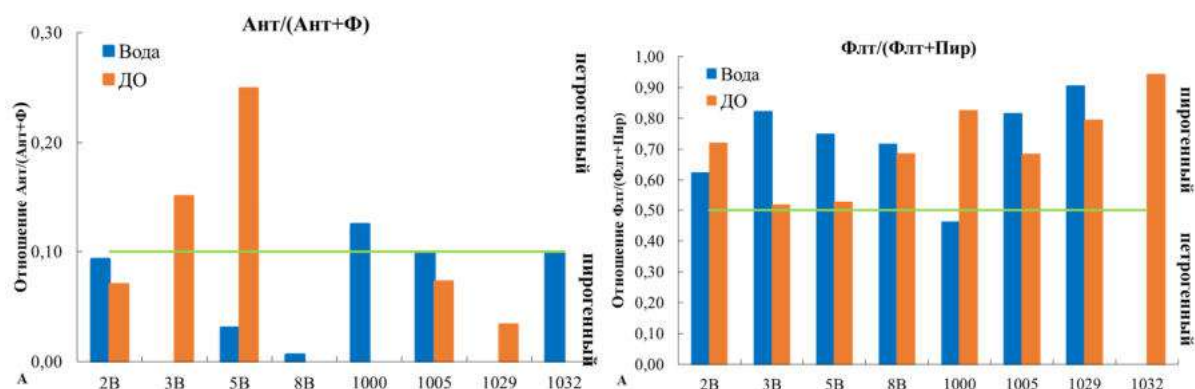


Рисунок 47 – Соотношение для воды и донных отложений КрК и ЯНАО А) C_1 и Б) C_3

Согласна авторам работы [143] значения $C_1 < 0,1$ соответствуют пирогенному источнику, а именно выбросам дизельного топлива и мазута, а $> 0,1$ – петрогенные (сырая нефть). По результатам индикаторных соотношений C_1 и C_2 , источник поступления ПАУ в природные объекты КрК и ЯНАО в основном имеет пирогенный характер. Исключением является поверхностная вода р. Пур и донные отложения руч. Надеждинского, в которые ПАУ поступают из петрогенных источников. Показатель C_1 не везде был определен, из-за отсутствия в составе ПАУ антрацена.

Согласно литературным данным можно применять разные комбинации соотношений для определения вероятного источника поступления ПАУ [143,144]. Так для поверхностных вод и донные отложения были рассчитаны индикаторные соотношения C_1 и C_2 , которые были скомбинированы и представлены на рисунке 48.

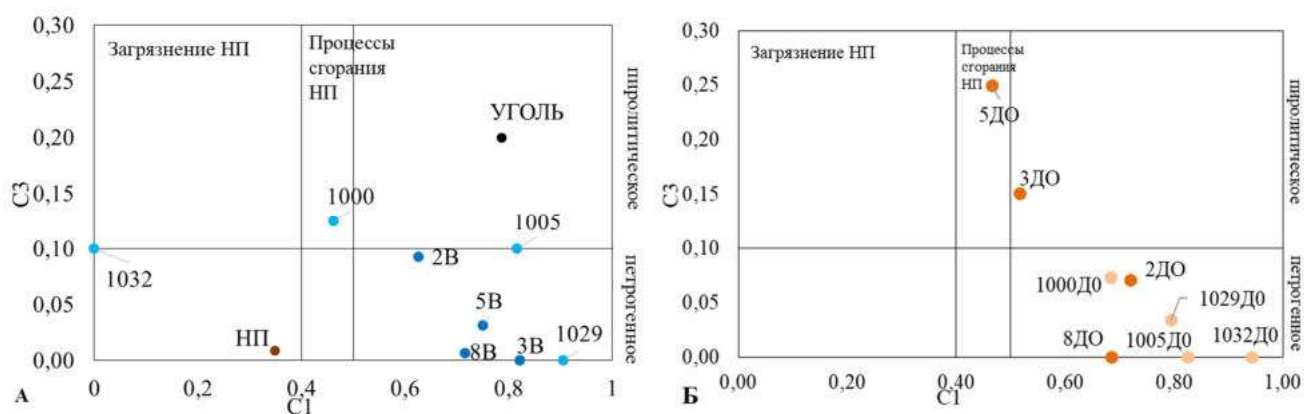


Рисунок 48 – Значения C_3 и C_1 для модельных образцов КрК и ЯНАО в природной воде (А) и в донных отложениях (Б) на диаграмме Шираповой, Морозова и др., 2013 [144]

На петрогенное происхождение ПАУ указывает значение отношения $\text{Ант}/(\text{Ант}+\Phi) < 0,1$ и $\text{Флт}/(\text{Флт}+\text{Пир}) < 0,4$. При значении отношения $\text{Ант}/(\text{Ант}+\Phi) > 0,1$ ПАУ относят к пирогенным.

По полученным результатам исследования из антропогенных петрогенных источников (разливы нефти и нефтепродуктов) полициклические ароматические углеводороды поступали в поверхностную воду озера (1032), из природных петрогенных – в водные объекты Красноярского края и в р. Япоху-яха ЯНАО, природный пирогенный источник определен для р. Пур. ПАУ, поступавшие при сжигании нефти выявлены в р. Ям-совей. В донных отложениях Красноярского края (2ДО и 8ДО) ПАУ поступали в результате природных петрогенных процессов, наряду с ними аналогичный источник может быть предложен для р. Ям-совей, р. Апоху-яха и озера. Пирогенный источник поступления ПАУ выявлен для р. Далдыкан и р. Амбарной.

Аналогичным образом были рассчитаны и скомбинированы соотношения C_1 и C_2 для вод и донных отложений исследованных объектов Красноярского края и ЯНАО (рисунок 49).

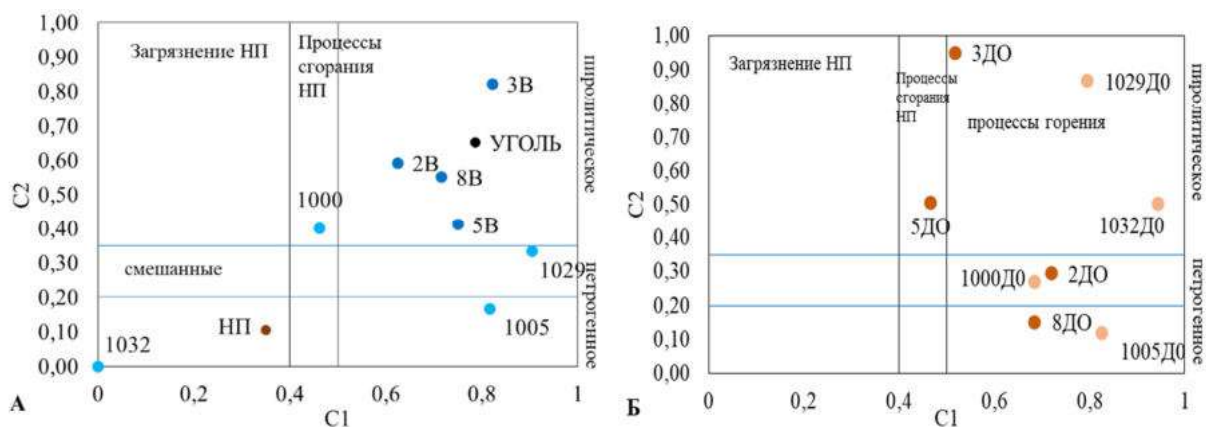


Рисунок 49 – Диаграммы соотношений C_1 и C_2 для образцов КрК и ЯНАО в А) природной воде и Б) донных отложениях

По результатам рассчитанных соотношений видно, что поступающие в водную среду ПАУ из антропогенных петрогенных источников (разливы нефти и нефтепродуктов) наблюдаются в озере (1032), из природных петрогенных (просачивание и притоки нефти) в реке Пур, из природных пирогенных (пожары и трансформация растительного вещества) в водах КрК, смешанный в реках Япоху-яха и Ям-совей. Полученные расчётные данные в целом согласуется с реальными вероятными источниками поступления ПАУ.

К образцам можно применять ещё индикаторные соотношения $\Phi/\text{Ант} - C_4$ к $\text{Флт}/\text{Пир} - C_5$ (рисунок 50).

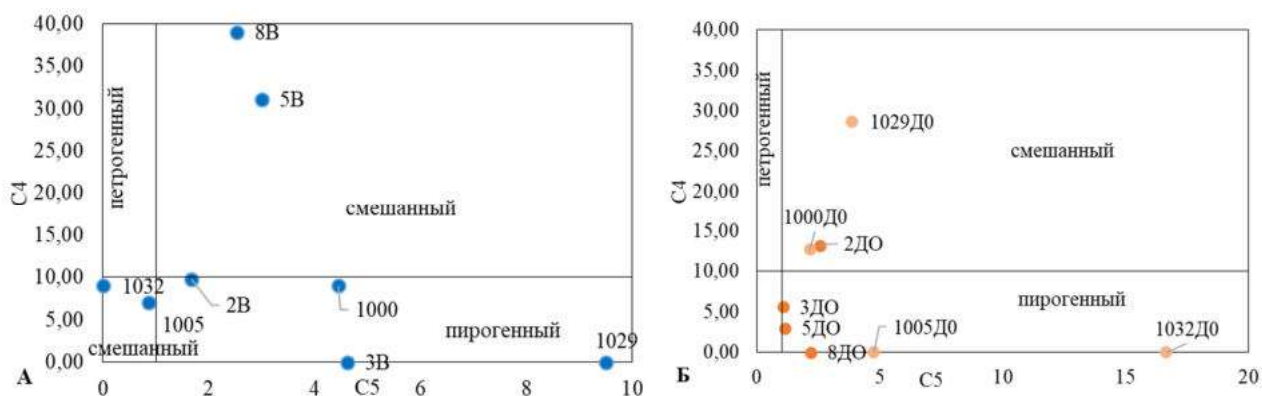


Рисунок 50 – Значения C_4 и C_5 для образцов КрК и ЯНАО в природной воде (А) и в донных отложениях (Б)

Соотношения $\Phi/\text{Ант} > 10$ и $\text{Флт}/\text{Пир} < 1$ указывают на петрогенные источники поступления ПАУ, которые не были определены как для поверхностной воды, так и для донных отложений. При этом из пирогенных источников ПАУ

поступают в реку Пур, реку Япоху-яха ЯНАО и в ручей Надеждинский, реку Далдыкан Красноярского края. В р. Ям-совей и озере ЯНАО, а также в р. Амбарной и оз. Пясино по расчётным данным ПАУ поступают из смешанных источников, что в той или иной степени сопоставимо с реальной картиной.

Пирогенные источники поступления в донные отложения выявлены в случае р. Пур и озера ЯНАО, а также р. Далдыкан, р. Амбарной и оз. Пясино Красноярского края. Смешанный характер наблюдается для ПАУ в руч. Надеждинском, р. Ям-совей и р. Апоху-яха. Как видно из полученных результатов, что к изучаемым объектам можно применять разные комбинации индикаторных соотношений и в совокупности определить источник их поступления.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что ПАУ в воды Красноярского края поступали из пирогенных источников, а в воды ЯНАО поступали как из антропогенных, так и из природных источников, что согласуется с реальной картиной. Впервые проведенная экологическая оценка состояния ряда водных объектов, основанная на расчетах коэффициента опасности, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения водных объектов ЯНАО и невысоком уровне – водных объектов Красноярского края.

ВЫВОДЫ

1. В результате разлива ДТ на севере Красноярского края в донных отложениях и прибрежных почвах водотоков на расстоянии до 30 км от места его разлива выявлены характерные для этого ДТ органические соединения: *n*- и *и*-алканы, *n*-алкилбензолы и *n*-алкилциклогексаны, триметилалкилбензолы с заместителем изопреноидного строения, нафталины, фенантрены, флуорантен, пирен, стераны и гопаны. Их максимальное содержание зафиксировано вблизи разлива и на 20 км ниже по течению реки возле бон. На удалении 50 км и больше (в озере) следы дизельного топлива присутствуют только в донных отложениях и отсутствуют в прибрежных почвах. Поверхностные воды характеризуются невысоким содержанием нефтяных поллютантов, представленных только *n*-алканами. Циклические соединения в водах не обнаружены.

2. Эксперименты, моделирующие распределение органических соединений в системе дизельное топливо–вода–осадок, впервые показали, что присутствующие в дизельном топливе *n*-алканы, *n*-алкилбензолы, триметилалкилбензолы, циклогексаны и гопаны частично переходят в водную и минеральную фазы. При этом доля компонентов, сорбированных породой выше, чем присутствующих в водной фазе. В воде и породе сохраняется характерное для дизельного топлива преобладание *n*-алканов, но в более высоком относительном содержании (до 67 %), чем в дизельном топливе. Перешедшие в воду и сорбированные породой *n*-алканы, алкилбензолы, триметилалкилбензолы и циклогексаны отличаются большими значениями средней молекулярной массы по сравнению с присутствующими в дизельном топливе, а гопаны характеризуются более узким набором и отсутствием соединений с $C_n > C_{30}$. Величина отношения пристана к фитану в дизельном топливе при переходе в водную и минеральную фазы возрастает, в среднем на 15 %, а K_i снижается в среднем на 8 %.

3. Впервые показано, что при перемещении нефтепродуктов в водотоке преимущественное загрязнение ими прибрежной почвы, по сравнению с аккумуляцией в донных отложениях, происходит в зонах смены гидрологического режима (слияния двух рек и впадения реки в озеро). На остальных участках

содержание загрязняющих компонентов дизельного топлива в системе вода–донные отложения–почва больше в донных отложениях, так как они сохраняют от трансформации накопленные соединения, в то время как в воде и почве нефтяные компоненты более подвержены процессам изменения (миграция, испарение, биодegradация).

4. В поверхностных водах нефтедобывающего Пуровского района ЯНАО, в отличие от Красноярского края, наряду с поллютантами нефтяного генезиса: *n*-алканами, ЦГ, гопанами и ПАУ, присутствуют высокие концентрации кислородорганических соединений, которые могут иметь различную природу (биогенную и антропогенную), а также соединения, продуцированные водными организмами. Максимальное суммарное содержание нефтяных компонентов и кислородорганических соединений обнаружено в р. Пур, воды которой аккумулируют загрязнения, поступающие из ее многочисленных притоков.

5. Анализ распределения полициклических ароматических углеводородов, позволяющих классифицировать нефтяные загрязнения на природные и антропогенные, показал, что полициклические ароматические углеводороды в воды Красноярского края поступают из пирогенных источников, а в воды ЯНАО поступают как из антропогенных, так и из природных источников. Впервые проведенная экологическая оценка состояния водных объектов, основанная на расчетах коэффициента опасности полициклических ароматических углеводородов, свидетельствует о высоком уровне хронического загрязнения ЯНАО и невысоком уровне – водных объектов Красноярского края.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Углеводороды	УВ
Органическое вещество	ОВ
Красноярский край	КрК
Дизельное топливо	ДТ
Ямало-Ненецкого автономного округа	ЯНАО
Тяжелые металлы	ТМ
Донные отложения	ДО
Нефтепродукты	НП
Предельно-допустимая концентрация	ПДК
Полициклические ароматические углеводороды	ПАУ
Высокомолекулярные	ВМ
Низкомолекулярные	НМ
Пристан	Pr
Фитан	Ph
Рассеянное органическое вещество	РОВ
Алкилбензолы	АБ
Триметилалкилбензолы	ТМАБ
Коэффициент опасности	К _{ПАУ}
Индекс токсичности	It
Кислородорганические соединения	КОС
Колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография	ЖАХ
Хромато-масс спектрометрический анализ	ГХ-МС
Высокоэффективная жидкостная хроматография	ВЭЖХ
Общий ионный ток	ТIC
Молекулярно-массовое распределение	ММР
Средней молекулярной массы	ср. ММ
Нормальные алканы	<i>n</i> -Алк
Изопреноидные алканы	<i>i</i> -Алк

Циклогексаны	ЦГ
Нафталины	Нф
Фенантрены	Ф
Сесквитерпаны	СТ
Полициклических нафтенов	ПНЦ
Стераны	С
Гопаны	Г
Эфиры бензойной кислоты	ЭБК
Насыщенные жирные кислоты	ЖК
Ненасыщенные жирные кислоты	НЖК
Метилвые эфиры ЖК	МЭЖК
Изопропиловые эфиры ЖК	ИПЭЖК
Длинноцепочечные эфиры насыщенных ЖК	ДЦЭЖК
Длинноцепочечные эфиры ненасыщенных ЖК	ДЦЭНЖК
Carbon Preference Index	СРІ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дехтерман, А. Ш. Переработка нефти по топливному варианту: учеб. Пособие. – Москва: Химия, 1988. – 96 с.
2. Хаустов, А. П. Охрана окружающей среды при добыче нефти / А. П. Хаустов, М. М. Редина. – Акад. нар. хоз-ва при Правительстве Рос. Федерации. – Москва: Дело, 2006. – 551 с.
3. Щеглов, С. И. Загрязнение вод нефтью и нефтепродуктами / С. И. Щеглов; науч. рук. Н. М. Недоливко // Творчество юных - шаг в успешное будущее: материалы VIII Всероссийской научной студенческой конференции с элементами научной школы имени профессора М. К. Коровина, г. Томск, 23–27 ноября 2015 г. – Томск: Издательство ТПУ. – 2015. – С. 504 – 506.
4. Акимов, А. С. Проблема загрязнения поверхностных и сточных вод нефтью и нефтепродуктами и пути ее решения // А. С. Акимова, Л. С. Филиппова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2023. – № 3. – С. 1 – 4.
5. Немировская, И. А. Углеводороды в воде, взвешях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 36, № 1. – С. 68 – 79.
6. Кошановская, В. С. Разливы нефти в Российской Федерации: причины и пути решения проблемы / В. С. Кошановская // IX Международный форум «Экология». Сборник докладов. – 2018. – С. 13 – 18.
7. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2021 году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа, 2021. – 686 с., 2020 года и 2019 г.
8. Селезнева, А. В. Антропогенная нагрузка на реки от точечных источников загрязнения / А. В. Селезнева // Известия Самарского научного центра Российской Академии Наук. – 2003. – Т. 5, № 2. – С. 268 – 276.
9. Никаноров, А. М. Многолетняя изменчивость загрязненности воды и состояния речных экосистем различных широтных зон Европейской части России / А. М. Никаноров, Л. И. Минина, В. А. Брызгалов, Л. С. Косменко, М. Ю. Кондакова,

О. С. Решетняк, А. О. Даниленко // Водные ресурсы. – 2016. – Т. 43, № 5. – С. 515 – 527.

10. Никаноров, А. М. Транспорт загрязняющих веществ по крупным рекам европейского Севера и Сибири / А. М. Никаноров, В. А. Брызгалю, О. С. Решетняк, М. Ю. Кондакова // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42, № 3. – С. 279 – 287.

11. Брызгалю, О. С. Устьевые экосистемы крупных рек России: антропогенная нагрузка и экологическое состояние: монография / В. А. Брызгалю, А. М. Никаноров, Л. С. Косменко, О. С. Решетняк. – Ростов н/Д: Издательство Южного федерального университета, 2015. – 164 с.

12. Устинкина, Е. С. Оценка антропогенного воздействия на качество вод поверхностных водных объектов в районах нефтедобычи томской области / Е. С. Устинкина // Вестник Томского государственного университета. 2015. – № 400. – С. 420 – 425.

13. Зербалиев, А. М. Мониторинг органических веществ в водных объектах бассейна реки Терек / А. М. Зербалиев, М. К. Гаджиев // научные исследования: итоги и перспективы. – 2020. – Т. 1, № 2. – С. 3 – 9.

14. Никаноров, А. М. Загрязнение водных объектов в районах воздействия топливно-энергетического комплекса / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская // Метеорология и гидрология. – 2003. – № 4. – С. 81 – 90.

15. Паничева, Л. П. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоемах Западной Сибири / Л. П. Паничева, Т. А. Кремлева, С. С. Волкова // Вестник Тюменского Государственного Университета. – 2013. – № 12. – С. 204 – 211.

16. Рихванов, Л. П. Элементный состав воды биологической как индикатор техногенеза / Л. П. Рихванов, Н. В. Барановская, Н. П. Корогод, А. А. Хващевская, Ю. Г. Копылова, И. С. Мазурова, Р. Ж. Муканова, Т. К. Туркбенов, М. И. Скрипник, А. И. Беляновская // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 2. – С. 214 – 223.

17. Еркович, О. А. Экологические проблемы загрязнения нефтепродуктами водных объектов в Хабаровском крае / О. А. Еркович, М. Н. Шевцов // Материалы

секционных заседаний 58-й студенческой научно-практической конференции ТОГУ. – Издательство: Тихоокеанский Государственный Университет (Хабаровск). – 2018. – Т. 1. – С. 321 – 324.

18. Русских, И. В. Органические соединения в донных отложениях водных объектов Республики Алтай / И. В. Русских, Е. Б. Стрельникова Е. В. Гуляева, П. Б. Кадычагов // Вода: химия и экология. – 2013. – № 3. – С. 9 – 15.

19. Uddin, S. Petroleum hydrocarbon pollution in sediments from the Gulf and Omani waters: Status and review / S. Uddin, S. W. Fowler, T. Saeed, B. P. Jupp, M. Faizuddin // Marine Pollution Bulletin. – 2021. – Vol. 173, Part A. – 112913.

20. Song, Q. The collaborative monitored natural attenuation (CMNA) of soil and groundwater pollution in large petrochemical enterprises: A case study / Q. Song, Z. Xue, H. Wu, Y. Zhai, T. Lu, X. Du, J. Zheng, H. Chen, R. Zuo // Environmental Research. – 2023. – Vol. 216, Part 4. – 114816.

21. Eldos, H. I. Characterization and assessment of process water from oil and gas production: A case study of process wastewater in Qatar / H. I. Eldos, M. Khan, N. Zouari, S. Saeed, M. A. Al-Ghouthi // Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2022. – Vol. 6. – 100210.

22. Хадеева, Е. Р. Оценка состояния поверхностных вод малых водоемов бассейна озера Байкал / Е. Р. Хадеева, М. Г. Савельева, Д. В. Просянова // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – №12-1. – С. 110 – 113.

23. Янчук, М. С. Экологическая оценка состояния прибрежных вод и донных отложений озера Байкал и его притоков (западное побережье) // Известия Иркутского Государственного Университета. Серия: Науки о Земле. – 2021. – Т. 37. – С. 103 – 114.

24. Горшкова, А. Г. Современный уровень нефтепродуктов в воде озера Байкал и его притоках / А. Г. Горшкова, И. И. Маринайте, Т. И. Земская, Т. В. Ходжер // Химия в интересах устойчивого развития. А. Г. Горшкова – 2010. – Т. 18. – С. 711 – 718.

25. Халиков, И. С. Содержание полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях озера Байкал по результатам мониторинга в 2017-2018 гг. / И. С. Халиков, Н. Н. Лукьянова // Международный научно-исследовательский журнал. – 2020. – № 6–2 (96). – С. 69 – 73.

26. Морозов, С. В. Стойкие органические загрязнители в экосистеме озера Байкал / С. В. Морозов, Г.С. Ширапова, Е. И. Черняк, Н.И. Ткачева, В. Б. Батоев, Д.М. Могнонов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – № 26. – С. 233 – 239.

27. Кошовский, Т.С. Полициклические ароматические углеводороды в аквальных ландшафтах дельты реки Дон в зимний период / Т. С. Кошовский, О. В. Ткаченко, А. Н. Ткаченко, А. С. Цибарт, М. Ю. Лычагин // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2017. – № 2. – С. 118 – 127.

28. Опекунов, А. Ю. 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. Баги // Вестник Санкт-Петербургского Университета. – 2015. – № 4. – С. 98 – 109.

29. Киракосян, Д. В. Анализ первых последствий нефтяного разлива в Норильске / Д. В. Киракосян, Я. П. Молчанова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, № 2. – С. 43 – 46.

30. Liu, Y. Source identification and ecological risks of parent and substituted polycyclic aromatic hydrocarbons in river surface sediment-pore water systems: Effects of multiple factors / Y. Liu, Y. He, Y. Liu, H. J. Liu, S. Tao, WenXin Liu // Science of The Total Environment. – 2023. – Vol. 858, Part 3. – 159921.

31. Shang, N. Dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs-d) in response to hydrology variation and anthropogenic activities in the Yangtze River, China. N. Shang, C. Wang, J. Kong, H. Yu, J. Li, W. Hao, T. Huang, H. Yang, H. He, C. Huang // Journal of Environmental Management. – 2023. – Vol. 326, Part A. – 116673.

32. Skic, K. Effect of sorption properties on the content, ecotoxicity, and bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments / K.

Skic, P. Boguta, A. Klimkowicz-Pawlas, A. Ukalska-Jaruga, A. Baran // Journal of Hazardous Materials. – 2023. – Vol. 442. – 130073.

33. Ambade, B. Toxicity and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water, sediments and groundwater vulnerability in Damodar River Basin / B. Ambade, S. Sethi, S. Kurwadkar, A. Kumar, T. K. Sankar // Development. – 2021. – Vol. 13. – 100553.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352801X21000096>

34. Chakravarty, P. Ecological risk assessment of priority PAHs pollutants in crude oil contaminated soil and its impacts on soil biological properties / P. Chakravarty, D. Chowdhury, H. Deka // Journal of Hazardous Materials. – 2022. – Vol. 437. – 129325.

35. Galarneau, E. Preliminary measurement-based estimates of PAH emissions from oil sands tailings ponds / E. Galarneau, B. P. Hollebone, Z. Yang, J. Schuster // Atmospheric Environment. – 2014. – Vol. 97. – P. 332 – 335.

36. Уварова, В. И. Оценка содержания нефтепродуктов и тяжелых металлов в донных отложениях рек Пур и Надым / В. И. Уварова, Т. В. Захарова // Вестник рыбохозяйственной науки. – 2016. – Т. 3, № 3 (11). – С. 62 – 72.

37. Старостин, С. А. Оценка экологического состояния состава поверхностных вод и донных отложений в Ямало-Ненецкого автономном округе / С. А. Старостин, Н. В. Юркевич, А. В. Еделев, Р. А. Колесников // Интерэкспо Гео-Сибирь. – 2022. – Т. 2, № 3. – С. 72 – 79.

38. Сторчак, Т. В. Оценка степени загрязнения водных объектов Пуровского района по результатам исследования донных отложений / Т. В. Сторчак, А. В. Рябуха, Е. А. Рябуха // Евразийский Союз Ученых ЕСУ. – 2014. – Т. 7. – С. 143 – 145.

39. Хоменшунко, Т. И. Экологическая оценка фоновых концентраций загрязняющих веществ водных объектов северо-восточной части таймырского района Красноярского края / Т. И. Хоменушко, М. И. Куриленко, С. Н. Русак // Материалы III всероссийской научно-технической конференции «север России: стратегии и перспективы развития» г. Сургут, 2017. – С. 275 – 279.

40. Глянцева, Ю. С. Изучение последствий аварийного разлива дизельного топлива в Норильске / Ю. С. Глянцева, И. А. Немировская, академик РАН М. В. Флинт // Доклады Российской Академии наук. Науки о Земле. – 2021. – Т. 1, № 1. – С. 113 – 118.
41. Soares, M. O. Severe ecological impacts caused by one of the worst orphan oil spills worldwide / M. O. Soares, E. F. Rabelo // Marine Environmental Research. – 2023. – Vol. 187. – 105936.
42. Lima, B. D. Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of Brazil over time / B. D. Lima, L. L. Martins, V. B. Pereira, D. M.M. Franco, I. R. dos Santos, J. M. Santos, B. G. Vaz, D. A. Azevedo, G. F. da Cruz // Marine Pollution Bulletin. – 2023. – Vol. 189. – 114744.
43. Гордадзе, Г. Н. Особенности распределения углеводородов биомаркеров в продуктах термолиза асфальтенов разного фракционного состава (на примере нефтей карбонатных отложений месторождений Республики Татарстан) / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев, Т. Н. Юсупова // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55, № 1. – С. 25 – 34.
44. Окунова, Т. В. Биометки нефтей Калмыкии / Т. В. Окунова, Ч. М. Бадмаев, М. В. Гируц, О. Г. Эрдниева, В. Н. Кошелев, Г. Н. Гордадзе // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 99 – 106.
45. Каюкова, Г. П. Генезис биомаркерных углеводородов в окружающей среде и их роль в определении источника нефтяного загрязнения / Г. П. Каюкова, Г. Н. Гордадзе, Л. З. Нигмедзянова, А. М. Киямова, А. Г. Романов, С. К. Зарипова, Р. П. Наумова // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46, № 1. – С. 3 – 10.
46. Peters, K. E. The biomarker guide I. Biomarkers and isotopes in the environment / K. E. Peters, C. C. Walters, J. M. Moldowan. – 2nd ed. V. 1. Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 474 p.
47. Бачурин, Б. А. Эколого-геохимическая оценка продуктов деградации нефти в условиях гипергенеза / Б. А. Бачурин // Антропогенная трансформация природной среды. – 2019. – № 5. – С. 8 – 14.

48. Батуев, И. Ю. Химия нефти / И. Ю. Батуева, А. А. Гайле, Ю. В. Поконова и др.; под ред. З. И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
49. Травень, В. Ф. Углеводороды: Текст лекций по органической химии / В. Ф. Травень, В. Н. Шкилькова, Н. Я. Подхалюзина, О. Б. Сафронова. – Москва : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2000 г. – 196 с.
50. Шульга, Н. А. Изучение состава н-алканов в образцах гидротермальных отложений срединно-атлантического хребта с помощью метода газовой хроматографии/масс-спектрометрии / Н. А. Шульга, В. И. Пересыпкин, И. А. Ревельский // Океанология. – 2010. – Т. 50, № 4. – С. 515–523.
51. Ильинская В. В. Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей / В. В. Ильинский. – Москва : Недра, 1985. – 160 с.
52. Темердашев, З. А. О природе происхождения алканов в продуктивном водном слое открытых районов восточной части Черного моря / З. А. Темердашев, С. П. Воловик, И. Г. Корпакова, Л. Ф. Павленко, Б. Д. Елецкий // Экология и промышленность России. – 2021. – Т. 25, № 4. – С. 44–49.
53. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти / Б. Тиссо, Д. Вельте. – Москва : Мир, 1981. – 504 с.
54. Халиков И. С. Использование алканов в качестве маркеров происхождения нефтепродуктов в водных объектах / И. С. Халиков // Системы контроля окружающей среды. Тезисы докладов Международной научно-технической конференции. – Севастополь, 05 – 09 ноября 2018 г. – Севастополь: Колорит. – 2018. – С. 35.
55. Жаманбаева, А. Б. Особенности определения характеристических отношений изопреноидных алканов C_{15} – C_{20} в нефтях Казахстана / А. Б. Жаманбаева, О. Ю. Куртова, М. Б. Алимжанова, И. Г. Зенкевич // Аналитика и контроль. – 2019. – № 2. – С. 237–246.
56. Мадышева, Р. К. Состав биомаркеров и происхождение нефтей Арыскупского прогиба (Южный Казахстан) / Р. К. Мадышева, О. В. Серебренникова, В. И. Исаев, В. С. Портнов, С. М. Оздоев // Известия Томского

политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331, № 7. – С. 116 – 130.

57. French, K. Geochemistry of a thermally immature Eagle Ford Group drill core in central Texas / K. French, J. Birdwell, K. Whidden // *Organic Geochemistry*. – 2019. – Vol. 31. – P. 19 – 33.

58. Петров А.А. Углеводороды нефти. Москва : наука, 1984. 254 с.

59. Остроухов, С. Б. К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C₂₁ в нефтях // *Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции*. Томск. – Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН. – 2009. – С. 189 – 190.

60. Martins, C. C. Depositional history of sedimentary linear alkylbenzenes (LABs) in a large South American industrial coastal area (Santos Estuary, Southeastern Brazil) / C. C. Martins, M. C. Vícego, M. M. Mahiques, R. C.L. Figueira, M. G. Tessler, R. C. // *Montone Environmental Pollution*. – 2010. – Vol. 158. – P. 3355 – 3364.

61. Певнева Г. С. Состав алкиларенов нефтей фанерозоя / Г. С. Певнева, А. К. Головки // *Геология и геофизика*. – 2017. – Т. 58, № 11. – С. 1742 – 1748.

62. Красноярова, Н. А. Условия осадконакопления и особенности состава рассеянного органического вещества пород нижней юры – палеозоя арчинской площади (юго-восток Западной Сибири) / Н. А. Красноярова, Д. Ю. Чиркова, О. В. Серебренникова // *Вестник Томского государственного университета*. – 2014. – № 388. – С. 235 – 245.

63. Антипенко, В. Р. Особенности состава моноциклических ароматических углеводородов асфальтита Ивановского месторождения / В. Р. Антипенко, О. А. Голубина, И. В. Гончаров, С. В. Носова // *Известие Томского политехнического университета*. – 2006. – Т. 309, № 5. – С. 90 – 96.

64. 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.

- 65.** Никаноров, А. М. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем / А. М. Никаноров, А. Г. Страдомская // Ростов-на-Дону: НОК, 2008. – 222 с.
- 66.** Montuori, P. 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. – Vol. 10. – P. 1 – 18.
- 67.** Neff, J. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms / J. M. Neff– Elsevier Science. – 2002. – P. 241 – 318.
- 68.** Reza, J. Determination of the temperature dependence of water solubilities of polycyclic aromatic hydrocarbons by a generator column-on-line solid-phase extraction-liquid chromatographic method / J. Reza, A. Trejo, L.E. Vera-Avila // *Chemosphere*. – 2002. – Vol. 47. – P. 933 – 945.
- 69.** Белицкая, Е. А. Углеводородный состав нефтей района Колтогорского прогиба / Е. А. Белицкая, О. В. Серебренникова // *Электронный журнал Нефтегазовое дело*. – 2008.
http://ogbus.ru/authors/Belitskaja/Belitskaja_1.pdf (на 11 с.)
- 70.** Болотина, Н. А. Опухоль-промоторный эффект ПАУ: автореф. дис. ... канд. мед. наук: 03.00.25 – Гистология, цитология, клеточная биология / Болотина Наталья Александровна. – Москва, 2008. – 25 с.
- 71.** Abrajano, T. A. High molecular weight petrogenic and pyrogenic hydrocarbons in aquatic environments / T. A. Abrajano, B. Yan, V. O'Malley // *Treatise on Geochemistry 2 Edition*. – Elsevier Science Publishing. – 2014. – P. 481 – 509.
- 72.** 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).

73. 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).

74. Темердашева, З. А. Возможности и ограничения методов твердофазной и жидкостной экстракции при определении полициклических ароматических углеводородов в объектах окружающей среды / З. А. Темердашева, Т. Н. Мусорина, Т. А. Червонная, Ж. В. Арутюняна // журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1059 – 1076.

75. Keith, L. H. The Source of U.S. EPA's sixteen PAH priority pollutants / L. H. Keith // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2015. – Vol. 35. – P. 147–160.

76. Немировская, И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки) / И. А. Немировская. – Москва: Научный мир, 2013. – 432 с.

77. Barskaya, E. E. Distribution and composition of high-molecular-mass components in oily sludge / E. E. Barskaya, E. S. Okhotnikova, Y. M. Ganeeva, V. I. Morozov, T. N. Yusupova // Petroleum Chemistry. – 2022. – Т. 62, № 2. – С. 151 – 160.

78. Balmer, J. E. 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. – Vol. 5. – P. 128 – 142.

79. Волкова, Н. А. Концентрации и источники полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях рек северных нефтегазодобывающих территорий Западной Сибири / Н. А. Волкова, И. С. Иванова, Д. А. Соколов, Ю. В. Колубаева, Д. И. Чуйкина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334, № 4. – С. 135 – 148.

80. Rokhbar, M. Occurrence and source of PAHs in Miankaleh International Wetland in Iran / M. Rokhbar, B. Keshavarzi, F. Moore, M. Zarei, P. S. Hooda, M. J. Risk // Chemosphere. – 2023. – Vol. 321. – 138140.

81. Fernandoa, H. Distribution of petrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seafood following Deepwater Horizon oil spill / H. Fernandoa, H. Jub, R. Kakumanua, K. K. Bhopalea, S. Sharon, C. Elferink, B. S. Kaphalia, G. A. S. Ansari // *Marine Pollution Bulletin*. – 2019. – Vol. 145. – P. 200 – 207.

82. Хаустов, А. П. Индикаторные соотношения концентраций полициклических ароматических углеводородов в объектах сжигания угольного топлива и биомассы / А. П. Хаустов, М. М. Редина // *Антропогенная трансформация природной среды*. – 2019. – № 5. – С. 64 – 71.

83. Цибарт, А. С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий (Хакасский заповедник) / А. С. Цибарт // *География и природные ресурсы*. – 2012. – № 2. – С. 50 – 55.

84. Asif, M. Geochemical applications of polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oils and sediments from Pakistan : diss. – University Of Engineering And Technology Lahore–Pakistan, 2010.

85. Геннадиев А. Н. Влияние геологического фактора на полиарены в почвах / А. Н. Геннадиев, А. Ю. Киселева, Ю. И. Пиковский, М. А. Смирнова // *Почвоведение*. – 2018. – № 8. – С. 977 – 98.

86. Белик А. Д. Индикация и количественная оценка источников полиаренов в почвах методом статистического моделирования (территория нефтегазодобычи, волгоградская область) / А. Д. Белика, А. Н. Геннадиева, Т. С. Кошовский // *Почвоведение*. – 2021. – № 5. – С. 631 – 640.

87. Gschwend, P.M. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States / P. M. Gschwend, R. A. Hites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – Vol. 45. – P. 2359 – 2367.

88. Yunker, M. B. 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, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // *Organic Geochemistry*. – 2002. – Vol. 33. – P. 489 – 515.

89. Katsoyiannis, A. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? / A.

Katsoyiannis, E. Terzi, Quan-Ying Cai // *Chemosphere*. – 2007. – Vol. 69. – P. 1337 – 1339.

90. Younis, A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Egyptian red sea sediments: Seasonal distribution, source Identification, and toxicological risk assessment / A. M. Younis, S. Hanafy, E. M. Elkady, M. A. Ghandour, A-A. Y. El-Sayed, F. M. Alminderej // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 16. – 104999.

91. Хаустов, А. П. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды / А. П. Хаустов, М. М. Редина // *Экспозиция нефти и газ*. – 2014. – № 4. – С. 92 – 96.

92. Zhang, X. L. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach / X. L. Zhang [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 39. – P. 9109 – 9114.

93. Martin-Creuzburg, D. Sterols of freshwater microalgae: potential implications for zooplankton nutrition / D. Martin-Creuzburg, P. Merkel // *J. Plankton Res.* – 2016. – Vol. 38. – № 4. – P. 865 – 877.

94. Singh, R. Uncovering Potential Applications of Cyanobacteria and Algal Metabolites in Biology, Agriculture and Medicine: Current Status and Future Prospects / R. Singh, P. Parihar, M. Singh, A. Bajguz, J. Kumar, S. Singh, V. P. Singh, S. M. Prasad // *Frontiers Microbiology*. – 2017. – Vol. 8. – P. 1 – 37.

95. Zhan, X. C30 and C31 steranes in Permian fossil conifers *Protophylocladoxylon* / X. Zhan, Zhao-Wen Zhan, W. Yao-Ping, H. Zhao, Y. Zhang, M. Wan // *Applied Geochemistry*. – 2022. – Vol. 143. – 105328.

96. Гордадзе, Г. Н. Образование углеводородов нефти из биомассы прокариот сообщество 1. Образование нефтяных углеводородов-биомаркеров из биомассы архей *Thermoplasma SP* / Г. Н. Гордадзе, А. Р. Пошибаева, М. В. Гируц, А. А. Первалова, В. Н. Кошелев // *Нефтехимия*. – 2018. – Т. 58, № 2. – С. 137 – 141.

97. Белицкая, Е. А. Нефти Колтогорского прогиба и прилегающих районов Западной Сибири. Особенности состава биомаркеров / Е. А. Белицкая, О. В. Серебренникова // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49. – С. 473 – 480.

98. Бушнев, Д. А. Органическое вещество верхнедевонских отложений гряды Чернышева / Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная, А. В. Журавлев // *Геохимия*. – 2017. – № 6. – С. 527 – 538.

99. Jafarabadia, A. R. Geochemical imprints of occurrence, vertical distribution and sources of aliphatic hydrocarbons, aliphatic ketones, hopanes and steranes in sediment cores from ten Iranian Coral Islands, Persian Gulf / A. R. Jafarabadia, M. Dashtbozorgb, A. R. Bakhtiaria, M. Maisanos, T. Cappello // *Marine Pollution Bulletin*. – 2019. – Vol. 144. – P. 287 – 298.

100. Жолдакова, З. И. Корректировка предельно допустимой концентрации бензойной кислоты и бензоата натрия в воде на основе современных данных (обзор литературы) / З. И. Жолдакова, О. О. Сеницына, Н. В. Харчевникова, И. А. Печникова, Р. А. Мамонов, Н. И. Беяева // *Гигиена и санитария*. – 2021. – Т. 100, № 10. – С. 1064 – 1069.

101. Кольман, Я. Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.-Г. Рём. – Москва: Мир, 2000. – 469 с.

102. Akinnifesi, T. A. Free fatty acid levels in surface waters and municipal water supply of South-Western Nigeria / T. A. Akinnifesi, F. O. Asubiojo, A. O. Ogunfowokan [et al.] // *Int. J. Adv. Res.* – 2017. – Vol. 5, № 7. – P. 1681 – 1690.

103. Nakakuni, M. Molecular composition of particulate organic matter in surface waters of the Harima-Nada, Seto Inland Sea, Japan / M. Nakakuni, S. Yamamoto, H. Yamaguchi, K. Ichimi, K. Tada // *Regional Studies in Marine Science*. – 2022. – Vol. 56. – 102685.

104. Путилина, В. С. Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах, горных породах, подземных водах. Загрязнение, инфильтрация, миграция, деградация. Метоболиты / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова. – Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отделения Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2019. – 111 с.

105. Караванова, Е. И. Миграция водорастворимых компонентов нефти в некоторых почвах Башкортостана / Е. И. Караванова, А. Г. Коновалов, Е. В.

Терская, М. В. Бирюков // Вестник Московского университета. Почвоведение. – 2021. – Серия 17: Почвоведение. – № 3. – С. 62 – 69.

106. Хаустов, А. П. Трансформация нефтепродуктов в геологической среде при изменении их битумоидного статуса // А. П. Хаустов, М. М. Редина / Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. – 2013. – № 6. – С. 502 – 515.

107. Минаев, Н. Д. Оценка состояния загрязнённых нефтью и нефтепродуктами поверхностных вод и донных отложений водных объектов на территории Самотлорского месторождения: дис. ... канд. техн. наук: 25.00.27 / Минаев Николай Дмитриевич. – Ханты-Мансийск, 2019. – 180 с.

108. Guedes, C. L. B. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy / C.L.B. Guedes, E. Di Mauro, V. Antunes, S. A. Mangrich // Mar. Chemistry. – 2003. – Vol. 84. – № 1 – 2. – P. 105 – 112.

109. Геннадиев, А. Н. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) / А. Н. Геннадиев, Ю. И. Пиковский, А. С. Цибарт, М. А. Смирнова // Почвоведение. – 2015. – № 10. – С. 1195 – 1209.

110. Lima, B. D. Weathering impacts on petroleum biomarker, aromatic, and polar compounds in the spilled oil at the northeast coast of Brazil over time / B. D. Lima, L. L. Martins, V. B. Pereira, D. M. M. Franco, I. R. dos Santos, J. M. Santos, B. G. Vaz, D. A. Azevedo, G. F. da Cruz // Marine Pollution Bulletin. – 2023. – Vol. 189. – 114744.

111. Паничева, Л. П. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоемах Западной Сибири / Л. П. Паничева, Т. А. Кремлева, С. С. Волкова // Вестник тюменского государственного университета. – 2013. – № 12. – С. 204 – 211.

112. Валиев, В. С. Нефтяные углеводороды в донных отложениях: состав, идентификация, механизмы трансформации (обзор) / В. С. Валиев, Д. В. Иванов, Р. Р. Шагидуллин // Российский журнал прикладной экологии. – 2020. – № 1. – С. 41–51.

113. Белкина Н.А. Роль донных отложений в процессах трансформации органического вещества и биогенных элементов в озерных экосистемах // Труды Карельского научного центра РАН. – 2011. – № 4. – С. 35 – 41.

114. Yang, M. Fate and transport of petroleum hydrocarbons in vadose zone: Compound-specific natural attenuation / M. Yang, Y. S. Yang, X. Du, Y. Cao, Y. Lei / *Water, Air & Soil Pollution*. – 2013. – Vol. 224, № 3. – 14 p.

115. Скрипко, Т. В. Физико-механическая и химическая диагностика нефтяного загрязнения почвы / Т. В. Скрипко // *Современные наукоемкие технологии*. – 2008. – № 8. – С. 52 – 53.

116. Околелова, А. А. Особенности накопления и трансформации нефтепродуктов в почвах / А. А. Околелова, В. Ф. Желтобрюхов, Г. С. Егорова, Н. Г. Кастерина. – Волгоград: Волгоградский ГАУ, 2015. – 104 с.

117. Гребнев, Я. В. Разработка модели разлива нефтепродуктов на потенциально-опасном объекте в арктической зоне Красноярского края средствами имитационного моделирования / Я. В. Гребнев, А. К. Москалев, Д. И. Шагидулина, А. В. Антонов, Д. В. Иванов // *Сибирский пожарно-спасательный вестник*. – 2022. – № 1 (24). – С. 132 – 139.

118. Bychinsky, V. Geochemical modeling of soils and technogenic sediments interactions with natural waters using SELECTOR software (Chaabet-el-Hamra mine, Algeria) / V. Bychinsky, M. Charykova, R. Omara // *Geochemistry*. – 2021. – Vol. 81. – 125799.

119. Сафонов, А. В. Геохимическое моделирование поведения урана в подземных водах вблизи шламохранилищ при биоремедиации / А. В. Сафонов, А. Е. Богуславский, К. А. Болдырев, О. Л. Гаськова, О. С. Наймушина, Н. М. Попова // *Геохимия*. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 63 – 72.

120. Немировская, И. А. Углеводороды в воде и донных осадках в районе постоянного нефтяного загрязнения / И. А. Немировская // *Геохимия*. – 2007. – № 7. – С. 704 – 717.

121. Korotenko, K. A. Particle tracking method in the approach for prediction of oil slick transport in the sea: modelling oil pollution resulting from river input / K. A.

Korotenko, R. M. Mamedov, A. E. Kontar, L. A Korotenko // Journal of Marine Systems. – 2004. – Vol. 48. – P. 159 – 170.

122. Кульков, М. Г. Индивидуальные органические соединения нефти как индикаторы техногенного нефтяного загрязнения водной среды / М. Г. Кульков, В. Ю. Артамонов, Ю. В. Коржов, В. В. Углев // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – С. 195 – 200.

123. Кульков, М. Г. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды / М. Г. Кульков, Ю. В. Коржов, В. Ю. Артамонов, В. В. Углев Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 1. – С. 193 – 199.

124. Zhang, X. Development of interval transient pollution distribution model and its application in the Fenghuangshan drinking water source / X. Zhang, Q. Zhu, A. Zhai, X. Ding // Ecological Modelling. – 2022. – Vol. 471. –110037.

125. Немировская, И. А. Углеводороды в воде и донных осадках в районе постоянного нефтяного загрязнения / И. А. Немировская // Геохимия. – 2007. – №7. – С. 704 – 717.

126. Korotenko, K. A. Particle tracking method in the approach for prediction of oil slick transport in the sea: modelling oil pollution resulting from river input / К. А. Korotenko, R. M. Mamedov, A. E. Kontar, L. A Korotenko // Journal of Marine Systems. – 2004. – Vol. 48. – P. 159 – 170.

127. Никаноров А. М. Реки Российской Арктики в современных условиях антропогенного воздействия / А. М. Никаноров, В. В. Иванов, В. А. Брызгалю. – Ростов-на-Дону: Изд-во «НОК», 2007. – 280 с.

128. 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.

129. Р 52.24.353-2012 Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. – Ростов-на-Дону: Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, 2012. – 39 с.

130. Мамаева, Н. Л. Экология водных ресурсов Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа / Н. Л. Мамаева, С. А. Петров // Проблемы экологии нефтегазовых регионов. – 2016. – № 4. – С. 125 – 129.

131. Опекунов, А. Ю. Оценка экологического состояния природной среды районов добычи нефти и газа в ЯНАО / А. Ю. Опекунов, М. Г. Опекунова, С. Ю. Кукушкин, А. Г. Ганул // Вестник Санкт-Петербургского Университета. – 2012. – № 4. – С. 87 – 101.

132. Даувальтер, В. А. Геоэкология донных отложений озёр / В. А. Даувальтер. – Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. – 242 с.

133. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК спектроскопии ПНД Ф 14.1:2.5-95. – Москва: Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Российской Федерации. – 2004. – 15 с.

134. Русских, И. В. Идентификация загрязняющих компонентов в реке Оби в районах нефтедобычи / И. В. Русских, О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, П. Б. Кадычагов, А. А. Иванов // Журн. Сибир. федер. ун-та. Серия: Химия. – 2020. – Т. 13, № 2. – С. 157 – 166.

135. 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.). – Москва, 1999. – 27 с.

136. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. / Ю. Я. Харитонов. Учеб. Для вузов. – Москва: Высшая Школа, 2001. – 615 с.

137. Петров, А. А. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас) / А. А. Петров, Л. С. Головкина, Г. В. Русинова. – Москва: Недра, 1986. – 312 с.

138. Кульков, М. Г. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной

среды / М. Г. Кульков, Ю. В. Коржов, В. Ю. Артамонов, В. В. Углев // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320, № 1. – С. 193 – 198.

139. Чиркова, Д. Ю. Особенности химического состава и природа нефтей Нюрольской впадины (юго-восток Западной Сибири): дис. ...канд. хим. наук: 25.00.09 / Чиркова Диана Юрьевна. – Томск, 2015. – 121 с.

140. Серебренникова О. В. Природные и антропогенные органические соединения в донных отложениях озер юга Сибири / О. В. Серебренникова, Е. Б. Стрельникова, И. В. Русских, Л. И. Сваровская // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – № 27. – С. 73 – 82.

141. Li. X. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China / X. Li, L. MA, X. Liu, S. Fu, C. Hang-xin, X. Xu // Journal of environmental science. – 2006. – Vol. 18, № 5. – P. 944 – 950.

142. Ровинский, Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф. Я. Ровинский, Т. А. Теплицкая, Т. А. Алексеева. – Гидрометеиздат, 1988. – 226 с.

143. Хаустов А. П. Геохимические маркеры на основе соотношений концентрации ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах / А. П. Хаустов, М. М. Редина // Геохимия. – 2017. – № 1. – С. 57 – 67.

144. Ширапова, Г. С. Загрязнение полиароматическими углеводородами бассейна озера Байкал: озеро Гусиное / Г. С. Ширапова, Н. С. Утюжникова, О. А. Рабина, А. И. Вялков, С. В. Вялков, С. В. Морозов, В. Б. Батоев // Химия в интересах устойчивого развития. – 2013. – № 21. – С. 189 – 195.