

УДК 504.454

DOI 10.23683/0321-3005-2017-2-118-127

## ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В АКВАЛЬНЫХ ЛАНДШАФТАХ ДЕЛЬТЫ РЕКИ ДОН В ЗИМНИЙ ПЕРИОД\*

© 2017 г. Т.С. Кошовский<sup>1</sup>, О.В. Ткаченко<sup>1</sup>, А.Н. Ткаченко<sup>1</sup>, А.С. Цибарт<sup>1</sup>, М.Ю. Лычагин<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE AQUATIC LANDSCAPES OF THE DON RIVER DELTA IN WINTER

T.S. Koshovskii<sup>1</sup>, O.V. Tkachenko<sup>1</sup>, A.N. Tkachenko<sup>1</sup>, A.S. Tsibart<sup>1</sup>, M.Yu. Lychagin<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Кошовский Тимур Сергеевич – инженер, географический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: tkzv@ya.ru

Timur S. Koshovskii – Engineer, Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia, e-mail: tkzv@ya.ru

Ткаченко Олег Валерьевич – лаборант, географический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: tov1989@ya.ru

Oleg V. Tkachenko – Laboratory Assistant, Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia, e-mail: tov1989@ya.ru

Ткаченко Анна Николаевна – кандидат географических наук, научный сотрудник, географический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: tkachenkomsu@yandex.ru

Anna N. Tkachenko – Candidate of Geography, Researcher, Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia, e-mail: tkachenkomsu@yandex.ru

Цибарт Анна Сергеевна – кандидат географических наук, научный сотрудник, географический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: tsibann@gmail.com

Anna S. Tsibart – Candidate of Geography, Researcher, Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia, e-mail: tsibann@gmail.com

Лычагин Михаил Юрьевич – кандидат географических наук, доцент, географический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, г. Москва, 119991, Россия, e-mail: Lychagin2008@gmail.ru

Michail Yu. Lychagin – Candidate of Geography, Associate Professor, Faculty of Geography, Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, 1, Moscow, 119991, Russia, e-mail: Lychagin2008@gmail.ru

Исследованы содержание и состав ассоциаций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) во взвешенном веществе воды, льда, снежного покрова и в донных отложениях аквальных ландшафтов дельты реки Дон. Анализ содержания ПАУ проводился спектрофлуориметрическим методом. Пылевые выпадения из атмосферы имеют концентрацию от 8 000 до 100 000 нг/г. Содержание ПАУ в воде колеблется от 4 до 77 нг/л при концентрации во взвеси 700–15 500 нг/г, при этом повышенные значения характерны для слабопроточных ериков. Крупные судосходные протоки характеризуются пониженными концентрациями полиаренов. Содержание ПАУ во льду выше, чем в воде, что связывается с их накоплением за счёт вмержания углеводородной плёнки, скапливающейся у поверхности. Концентрация суммы ПАУ в донных отложениях дельты составила 33 нг/г, что значительно меньше концентрации во взвеси и свидетельствует о высокой интенсивности процессов деградации полиаренов. Верхний слой донных отложений с окислительной обстановкой имеет пониженные концентрации ПАУ в сравнении с нижними слоями. Индивидуальные соединения сгруппированы по их способности к сохранению в донных отложениях: а) бенз(ghi)перилен и антрацен обладают максимальной скоростью деградации; б) фенантрен, нафталин и тетрафен имеют среднюю скорость деградации; в) бенз(a)пирен и хризен наиболее устойчивы. Общий уровень загрязнения дельты Дона полициклическими углеводородами оценён как низкий.

**Ключевые слова:** полициклические ароматические углеводороды, дельты рек, аквальные ландшафты, ледовый покров, донные отложения, взвесь, растворённое органическое вещество.

\* Работа выполнена при поддержке проектов РГО-РФФИ 13-05-41528 РГО\_а и проекта РГО «Комплексная экспедиция «Дельты рек юга России».

*The content and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are evaluated in suspended matter, ice, snow cover and bottom sediments of aquatic landscapes of the Don River delta. PAHs were studied by spectrophotometry at low temperatures. Atmospheric dust in snow cover had concentration from 8 000 to 100 000 ng/g. PAH content in the water ranges from 4 to 77 ng/l in the suspended matter from 700 to 15500 ng/g. Higher values of PAH content are typical for weakly running streams. Major shipping channels have lower concentrations, PAH content in the ice higher than in the water, because of their accumulation on the ice surface due to freezing in a hydrocarbon film. PAH content in the bottom sediments is about 33 ng/g, which is significantly less than the concentration in the suspended matter. The upper layer of sediments with the oxidizing atmosphere has reduced levels of PAH as compared with the lower layers. Individual PAHs are grouped by their ability to conservation in the bottom sediment: (i) benzo(ghi)perylene and anthracene have maximum degradation rate; (ii) phenanthrene, naphthalene and benzantracene have an average degradation rate, (iii) benzo(a)pyrene and chrysene are the most stable. The level of the Don River delta pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons estimated as low.*

**Keywords:** polycyclic aromatic hydrocarbons, river delta, aquatic landscapes, ice sheet, bottom sediments, suspended matter, dissolved organic matter.

## Введение

Содержание и состав ассоциаций полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в природных средах – информативный показатель степени и характера антропогенного воздействия. Актуальность изучения полиаренов усиливается тем, что многие индивидуальные ПАУ являются приоритетными загрязнителями, обладающими канцерогенным эффектом. Источниками ПАУ в ландшафтах служат высокотемпературное воздействие на органическое вещество при антропогенной деятельности, а также природные углеводородные потоки литогенного происхождения и биогеохимические процессы. Особенно актуально изучение ПАУ в геохимически подчинённых ландшафтах – дельтах и эстуариях крупных рек, куда поступает вещество с большой по площади территории, отражающее её экологическое состояние.

Оценка содержания полиаренов проводилась в дельтах Волги [1], Невы [2], Дуная [3], Дона [4, 5], и др. Важными особенностями аквальных ландшафтов (АЛ) дельт являются сложность их латеральной и радиальной структур, многокомпонентность. АЛ представляют собой динамическую систему, состоящую из связанных потоками вещества водной толщи, взвешенного вещества, биоты, донных отложений и других компонентов [6]. В силу этого комплекс собранных данных является только начальным звеном в описании углеводородного состояния [7] АЛ; требуется расширение информации в географическом плане и в плане изучения дополнительных компонентов ландшафта.

Целью текущей работы стала оценка трансформации состава и содержания ПАУ в АЛ дельты. Были поставлены следующие задачи: 1) выявление закономерностей распределения содержания и состава ПАУ в дельте Дона во взвешенном веществе и в донных отложениях; 2) оценка трансформации ПАУ при переходе из воды и снега в другие ком-

поненты – лёд и донные отложения; 3) общая характеристика степени загрязнения дельты Дона полиаренами.

## Объекты и методы исследования

Дельта реки Дон расположена в суббореальном ландшафтном поясе. Климат умеренный тёплый, средние температуры января и июля составляют  $-3^{\circ}\text{C}$  и  $+20^{\circ}\text{C}$  соответственно. Среднегодовое количество осадков составляет 555 мм, 20 % из них выпадают в твердом виде [8]. Ледовый покров становится в конце декабря, толщина льда достигает 30–40 см; средняя температура воды в зимний период  $4^{\circ}\text{C}$ . Общая площадь дельты составляет 40 км<sup>2</sup>, она имеет разветвлённую систему с наличием крупных протоков, средних по размеру гирл и мелких ериков. Степень хозяйственной освоенности высокая: крупные протоки используются для судоходства, в пределах дельты располагаются городские и сельские поселения, имеется несколько крупных промышленных предприятий. Значительный вклад в загрязнение вносят автомобильный транспорт и местные отопительные системы.

Полевые исследования проходили в зимние периоды при наличии ледового покрова в феврале 2013 г. и снежного и ледового покровов в феврале 2014 г. Объектами исследования были дельтовые протоки различных порядков. Крупные протоки включают основное русло Дона в окрестностях г. Ростова-на-Дону (станции К-12 и К-11), ст. Елизаветинская (К-06) и пос. Узьяк (К-13), гирло Большая Кутерьма и р. Мертвый Донец; мелкие протоки – гирла Кривое (К-07) и Свиное (К-09), ерик Кабашный (К-05). Также опробование произведено на взморье (К-03 и К-08) и в устье р. Кагальник (К-01 и К-02) (рис. 1). На каждой точке отбирались пробы воды объёмом 1,5–3 л и пробы донных отложений с использованием дночерпателя Ван-Вина. Выделение взвешенных наносов и мутность определялись по массе вещества, оставшегося после

фильтрации определённого объёма воды через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм). Послойный отбор проб донных отложений по глубинам 0–5, 5–15 и 15–40 см проводился в четырёх точках (К-01, 03, 07 и 09) с использованием специального донно-колоночного пробоотборника. Пробы речного и морского льда отобраны в точках К-05 и К-08 в 2013 г. Опробование снежного покрова осуществлено в 2014 г. по 11 точкам.

В образцах донных отложений и взвеси было определено содержание ПАУ спектрофлуориметрическим методом при температуре жидкого азота (спектроскопия Шпольского) в лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ (кафедра геохимии ландшафтов и географии почв). Анализ проб 2013 г. проводился на спектрофлуориметре Fluorolog 322 фирмы Jobin Yvon, анализ проб 2014 года – на приборе «Флюорат-Панорама» («Люмэкс», Санкт-Петербург), дополненном моно-

хроматором ЛМ-3 и приставкой «КРИО-1». Пробо-подготовка включала: для льда и снега – растапливание при комнатной температуре, фильтрование через мембранные фильтры посредством установки Millipore, сушку и взвешивание фильтра; для воды – то же, но без этапа растапливания; для донных отложений – высушивание при комнатной температуре и растирку с просеиванием в сите с ячейкой 0,25 мм. Далее фильтры и навеску пробы экстрагировали н-гексаном, полученный экстракт замораживали при температуре жидкого азота. Смесь ПАУ в замороженном экстракте облучалась ультрафиолетовым светом, регистрировался спектр люминесценции на длинах волн, оптимальных для каждого ПАУ. Образцы анализировали на содержание 14 соединений: дифенила, флуорена, нафталина, фенантрена, хризена, пирена, антрацена, тетрафена, бенз(а)пирена, бенз(ghi)перилена, перилена, ретена, бенз(е)пирена.

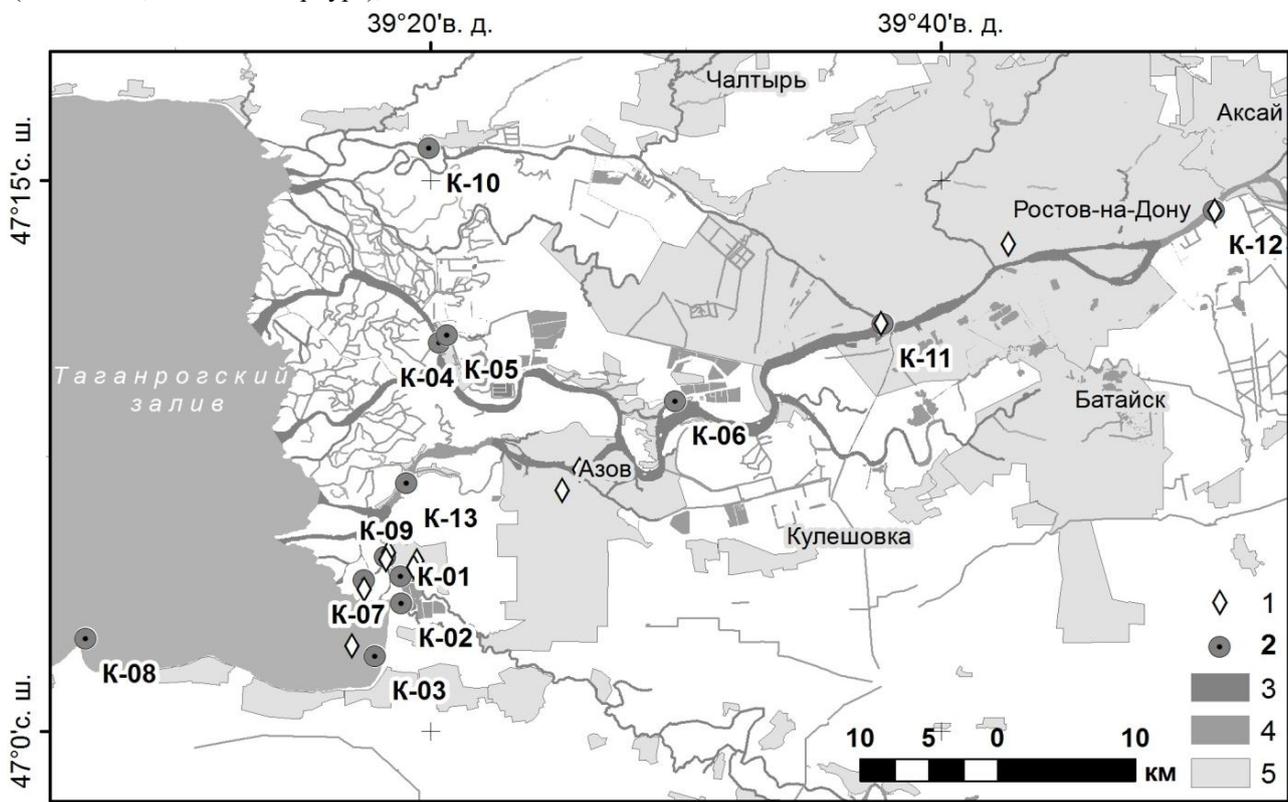


Рис. 1. Картограмма фактического материала: 1 – точки отбора проб снега; 2 – станции отбора проб воды и донных отложений; 3 – водные объекты дельты; 4 – Азовское море; 5 – земли поселений / Fig. 1. Schematic map of factual material: 1 - points of snow sampling; 2 - stations of water sampling and bottom deposits; 3 - water bodies of the delta; 4 - the Sea of Azov; 5 - settlement land

### Результаты и обсуждение

*Поступление ПАУ из атмосферы.* Оценка состава и объёмов поступления ПАУ из атмосферы может быть получена при анализе атмосферных осадков. Отмечено, что снежные хлопья захватывают пыле-

вые частицы более эффективно, чем капли дождя, благодаря большей площади поверхности и меньшей скорости падения. Концентрации ПАУ в атмосферной пыли максимальны среди изученных сред; суммарное содержание колеблется в пределах от 8 200 до 460 000 нг/г пыли при медианном значении

40 000 нг/г. При выявленной пылевой нагрузке  $11 \text{ г/м}^2$  в год и допущении равномерности выпадений по сезонам данная концентрация соответствует поступлению около  $450 \text{ мкг/м}^2$ , с разбросом от 80 до  $1400 \text{ мкг/м}^2$  в год. В ассоциации ПАУ снежного покрова полностью преобладает группа лёгких 2–3-ядерных ПАУ: фенантрен (85 %), нафталин (8 %), дифенил и антрацен (3 %). Содержание 4–6-ядерных ПАУ обычно не превышает 4–7 % от общей суммы, среди них преобладают пирен (1,5 %), хризен (1,1 %) и бенз(ghi)перилен (1 %).

Особенности распределения индивидуальных полиаренов в снежном покрове дельтовых ландшафтов зависит от пространственного и количественного соотношения различных источников ПАУ. Выявление типов источников возможно с использованием статистического метода главных компонент [9]. Проведённый в пакете Statistica 8.0 факторный анализ (варимакс нормализованных) позволяет выявить два фактора, объясняющих основное варьирование значений в исследованных точках (73 % от общей дисперсии); при этом чётко выделяется приуроченность каждого из факторов к одному типу полиаренов. Так, распределение в снежном покрове группы лёгких ПАУ – нафталина, дифенила, фенантрена и антрацена – контролируется первым фактором (рис. 2).

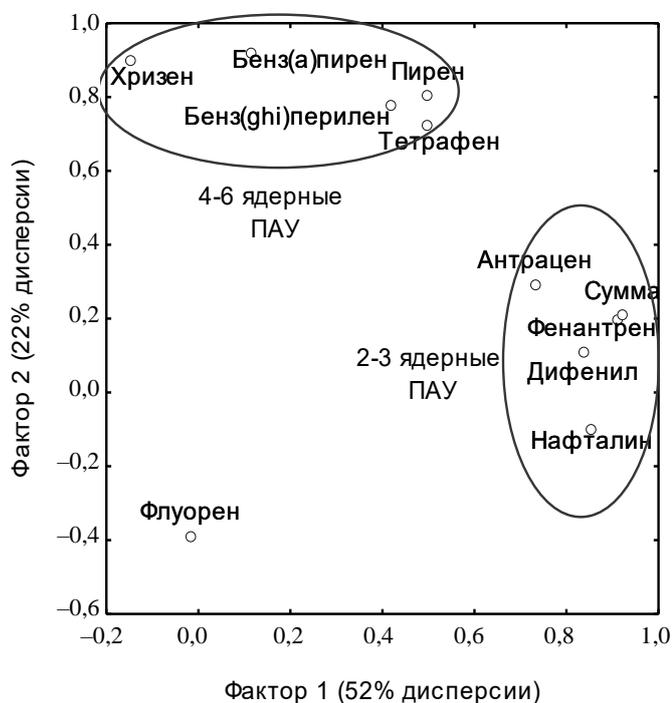


Рис. 2. Диаграмма факторных нагрузок для первых двух главных компонент (факторов) для ПАУ в снежном покрове  
 / Fig. 2. Diagram of factor loadings for first two principal components (factors) for PAHs in snow cover

Согласно литературным данным, источником данных полиаренов является сжигание древесины в бытовых целях и биомассы при сельскохозяйственных нуждах [9, 10]. Распределение группы высокомолекулярных ПАУ – хризена, бенз(ghi)перилена, бенз(а)пирена, тетрафена, пирена – в большей части контролируется фактором 2. Данный фактор, вероятно, соответствует промышленным предприятиям, в цикле которых находится сжигание угля и нефтяных углеводородов [10].

*Распределение ПАУ во взвешенном веществе вод дельты.* Поступление ПАУ в водную среду дельтовых ландшафтов возможно непосредственно из атмосферы, из расположенных выше по течению реки источников, а также в результате взмучивания верхнего слоя донных отложений. Растворимость полиаренов в воде низкая [7, 11], в силу чего их нахождение и миграция в воде происходят по большей части в сорбированном твердофазными частицами виде. Мутность вод (взвесь с размером более 0,53 мкм) составила около 7,4 мг/л при варьировании от 3 до 18 мг/л.

Содержание ПАУ в водной среде в среднем по опробованным протокам дельты Дона составляет 18 нг/л, варьируя в пределах от 4 до 77 нг/л, при этом осреднённая концентрация ПАУ в расчёте на взвешенное вещество составила 3 000 нг/г. Состав ассоциации фенантрено-нафталино-антраценовый – 44/37/17 % соответственно, также обнаружены тетрафен (1,4 %), пирен (0,6 %) и бенз(ghi)перилен (0,3 %).

В распределении общего количества и состава ПАУ по АЛ дельты отмечается приуроченность повышенных концентраций ПАУ к слабопроточным ерикам и гирлам (ерик Кабашный, гирла Свиное, Кривое). Крупные протоки Дона, несмотря на близость отбора проб к промышленным и урбанистическим центрам (г. Ростов-на-Дону, г. Азов), характеризуются пониженными концентрациями ПАУ во взвешенном веществе (рис. 3). Возможно, в данных условиях происходит усиленное разбавление в силу повышенных расходов воды. Также повышенная скорость может подводить к переходу из сорбированного в растворённое состояние лёгких ПАУ, в силу чего их содержание в отфильтрованной взвеси снижается. Наконец, вероятно ускорение деградации ПАУ в крупных протоках за счёт повышенной турбулентности, позднего ледостава и, соответственно, более интенсивного воздействия ультрафиолетовой радиации. Застойные условия способствуют задерживанию тонкодисперсных частиц совместно с сорбированными углеводородами.

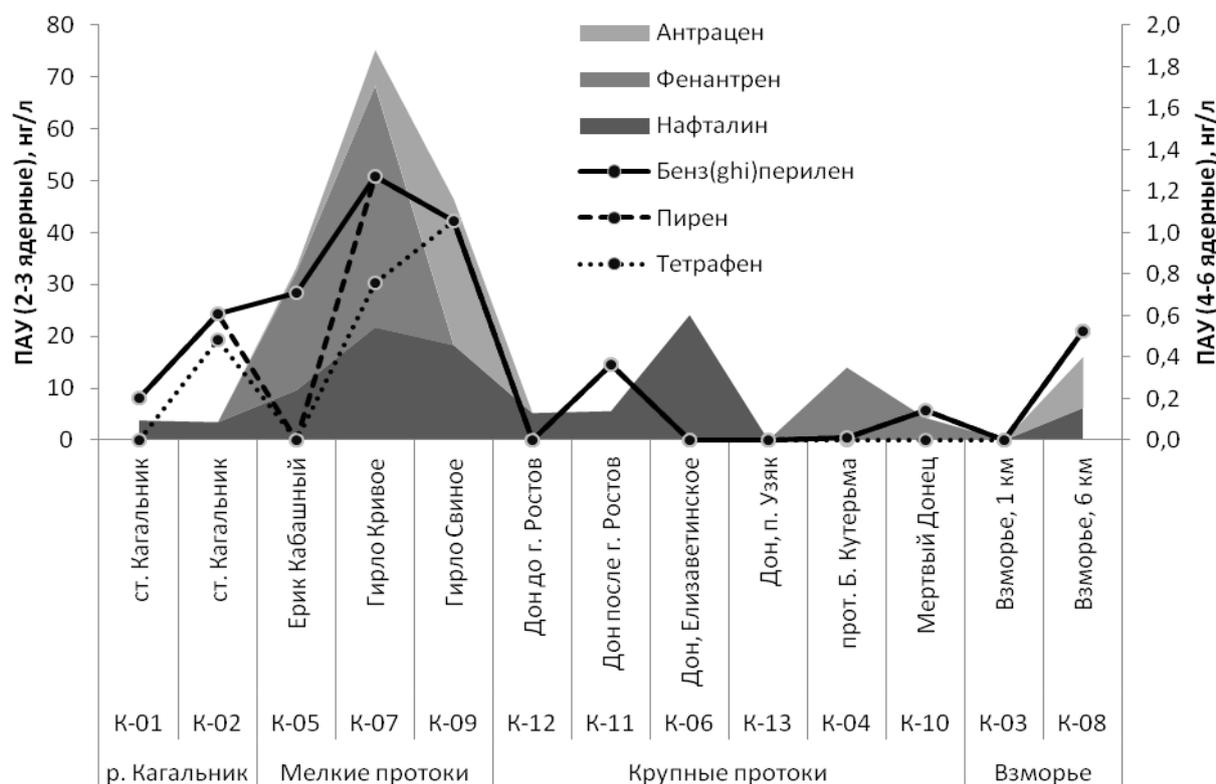


Рис. 3. Содержание ПАУ во взвешенном веществе аквальных систем дельты р. Дон  
 / Fig. 3. The content of PAH in suspended matter in the aquatic systems of the Don River delta

**ПАУ в ледовом покрове.** Лед в АЛ выполняет барьерную и экранирующую функции, так как находится на двойной границе – с водной толщей и с атмосферой. В силу этого накопление углеводородов во льду может происходить как с пылевыми выпадениями из атмосферы, так и из взвешенного вещества в воде. Формирование ледового покрова в большинстве случаев происходит в результате замерзания речной воды на его нижней кромке; соответственно, основная часть веществ, содержащихся во льду, наследуется от водной среды. При замораживании происходит изменение состава содержащихся в воде веществ, выражающееся в уменьшении минерализации и количества растворённых органических веществ. В то же время количество взвешенных веществ во льду (7,7 мг/л) значительно отличается от их количества в водах дельты (от 3 до 18 мг/л), а в пробе льда на взморье значительно их превосходит (37 мг/л). Вероятно, здесь сказываются специфические условия зимы 2013 г., когда формирование речного и морского льда покрова происходило при отсутствии снежного покрова. Соответственно, ветровой перенос веществ с не покрытых снегом территорий способствовал их накоплению на поверхности льда при частых оттепелях, перешедших в ледяную толщу. В 2014 г.

пылевые выпадения концентрировались в снежном покрове, находящемся на поверхности льда.

В результате общее содержание полициклических углеводородов во льду оказалось в целом выше, чем в воде (60 нг/л при концентрации во взвеси 7700 нг/л). В составе ассоциации преобладают нафталин (39 %), антрацен (34 %) и фенантрен (23 %); относительно водной толщи повышена доля высокомолекулярных ПАУ – пирена (2 %) тетрафена (1 %) и бенз(ghi)перилена (0,6 %).

**ПАУ в донных отложениях.** Донные отложения, а также сформированные в их поверхностном слое подводные почвы [12] обыкновенно характеризуются повышенными концентрациями полиароматических углеводородов, что связано с их привнесом из источников, расположенных выше по течению реки. В Санкт-Петербурге (дельта Невы) общее содержание ПАУ в донных отложениях колеблется от 4 200 до 710 000 нг/г, при этом преобладают тяжёлые, 5–6-ядерные полиарены [2]. Очень высокими концентрациями – от 73 000 до 4 991 000 нг/г – характеризуются донные отложения дельты Дуная [3]. Донные отложения дельты Дона в этом ряду сравнительно низко загрязнены – среднее содержание 52 нг/г при разбросе от 3,1 до 260 нг/г, ассоциация нафталин-фенантрен-пиреновая (46/37/11 %). Механический

состав отобранных донных отложений сходен и относится преимущественно к алевротовым и песчано-алевритовым илам. Опесчанность выше в донных отложениях крупных проток. Отметим, что, несмотря на седиментационный генезис донных отложений, выявленная концентрация суммы ПАУ в их верхнем слое в 40–60 раз меньше, чем концентрация во взвешенном веществе водной толщи. Данные различия свидетельствуют о высокой интенсивности происходящих процессов деградации ПАУ в приповерхностном слое подводных почв.

Распределение ПАУ по протокам дельты дифференцировано и не выявляет четкой приуроченности максимальных содержаний к более мелким протокам, как это наблюдается для взвешенных частиц. Вероятно, деградационные процессы происходят довольно активно и при слабой скорости течения. Минимальные концентрации ПАУ в донных отложениях характерны для основного русла, несмотря на его использование для судоходства; скорость течения здесь повышена, и потому меньше условий для накопления тонкодисперсной фракции взвеси, обогащенной сорбированными полиаренами. Максимальные концентрации обнаружены в протоках Большая Кутерьма (до 100 нг/г) и Мертвый Донец (80 нг/г).

*Трансформация состава ПАУ в АЛ.* Сравнительный анализ содержания отдельных ПАУ по компонентам АЛ (лёд, водная толща, подводные почвы и донные отложения) позволяет сделать ряд заключений по особенностям перехода отдельных полиаренов из взвеси в лёд, в донные отложения. Для точек отбора в дельте были подсчитаны средние значения по содержанию ПАУ во взвеси и в донных отложениях (табл. 1). Исходя из этих данных, в целях оценки характера перехода из одного компонента АЛ в другой для каждого ПАУ были рассчитаны коэффициенты концентрации, равные соотношению концентраций ПАУ в компонентах ландшафта:

$$K1^i = C_{0-5\text{ см ДО}}^i / C_{\text{взвесь в воде}}^i,$$

где  $C_{\text{взвесь в воде}}^i$  – концентрация  $i$ -го ПАУ во взвешенном веществе воды;  $C_{0-5\text{ см ДО}}^i$  – концентрация  $i$ -го ПАУ в 0–5 см донных отложений. Коэффициент  $K2$  – отношение концентраций ПАУ во взвеси льда к концентрации во взвеси воды;  $K3$  – отношение концентраций в слое донных отложений 5–15 см к

слою 0–5 см;  $K4$  – слоя 15–35 см к слою 5–15 см;  $K5$  – отношение концентраций во взвеси снега к взвеси в воде. Рассчитанные коэффициенты показаны на графике (рис. 4), ПАУ расположены по убыванию отношения  $K1$ . Коэффициенты  $K1$ – $K4$  рассчитаны по данным проб 2013 г.,  $K5$  – по данным проб 2015 г.

По соотношению ПАУ во взвешенном веществе вод и в донных отложениях можно выделить четыре группы ПАУ. Первые три группы включают ПАУ-деконцентраторы, коэффициент концентрации  $K1$  которых много меньше единицы, т.е. осаждающиеся в донных отложениях наносы обладают значительно меньшими содержаниями ПАУ, чем взвешенное в воде вещество. К группе 1 относятся бенз(ghi)периллен и антрацен с содержанием в донных отложениях, более чем в 1000 раз меньшим, чем во взвеси; к группе 2 – нафталин, фенантрен и тетрафен с содержанием в донных отложениях, в 80–140 раз меньшим, чем во взвеси; к группе 3 относится пирен с концентрацией в донных отложениях, в 5 раз меньшей, чем во взвешенном веществе. Приведённые отличия между поведением индивидуальных ПАУ можно объяснить разницей в интенсивности деградации. Устойчивость антрацена минимальна среди изученных полиаренов за счёт его низкой энергии ароматизации, связанной с единственностью в его строении секстета – бензоидного сопряжения  $\pi$ -систем [13]. Деградация средней интенсивности характерна для фенантрена, нафталина и тетрафена. Кроме того, часть выявленных различий может быть обусловлена и избирательной седиментацией: к примеру, полиарены с низкими коэффициентами концентрации могут быть преимущественно связаны с очень тонкими фракциями взвеси, осаждение которых происходит медленнее в сравнении с крупными фракциями, однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

Таблица 1

Средние содержания индивидуальных ПАУ в основных средах АЛ, нг/г / The average content of individual PAHs in the main environments of aquatic landscapes, ng/g

ПАУ	Пробы 2013 г.					Пробы 2014 г.	
	Взвешенные вещества		Донные отложения, см			Взвешенные вещества	
	Лёд	Вода	0–5	5–16	16–37	Снег	Вода
Нафталин	1460	1200	14	33	7,6	6 920	6 400
Фенантрен	410	1570	12	27	6,5	71 700	69 700
Хризен	<ПО*	<ПО	0,1	1,4	0,2	920	51
Пирен	145	19	3,6	7,7	6,5	1 230	638
Антрацен	2600	510	<ПО	<ПО	<ПО	2 200	1 800
Тетрафен	63	33	0,3	1,3	0,3	266	102
Бенз(а)пирен	3,9	<ПО	0,1	1,8	0,2	81	4,6
Бенз(ghi)периллен	45	12	<ПО	<ПО	<ПО	836	1,0
Сумма ПАУ	4740	3330	30	71	21	86 500	80 200

\* <ПО – содержание ниже предела обнаружения.

Наконец, выделяется группа 4 ПАУ-концентратов, содержание которых в донных отложениях больше, чем во взвешенном веществе вод; к ним относятся бенз(а)пирен и хризен. Вероятно, в данных физико-химических условиях эти ПАУ сравнительно устойчивы и слабо подвергаются разрушению, в силу чего в осаждаемых наносах их содержание постепенно увеличивается. Высокая устойчивость бенз(а)пирена подтверждается в литературе [14].

Сходный спектр наблюдается при анализе соотношения взвеси во льду и в воде (рис. 4, коэффициент концентрации К2). Однако здесь для всех ПАУ, исключая фенантрен, во льду наблюдается возрастание концентрации; наибольшим возрастанием характеризуются бенз(а)пирен (в 390 раз), пирен (в 7 раз), антрацен (в 5 раз) и бенз(ghi)перилен (в 3 раза). Исследования показывают возможность накопления во льду ПАУ и атмосферного происхождения, и из взвеси водной толщи [11]. Спектр концентрации льда также близок к спектру концентрации для снега (К4), что подтверждает атмосферный генезис большей части ПАУ в ледовом покрове. Однако ряд ПАУ испытывает большую концентрацию во льду по сравнению со снегом (бенз(а)пирен, пирен, антрацен). Возможно, существенную роль здесь играет гидрофобность их или их частиц-носителей, в силу которой при попадании в воду происходят поднятие частиц к поверхности и аккумуляция в ледовом покрове. В случаях наличия в водах некоторого содержания нефтепродуктов (горюче-смазочных материалов) последние интенсивно растворяют в себе ПАУ и совместно с растворёнными полиаренами поднимаются к поверхности. Формирование льда происходит за счёт замерзания воды на её верхней границе с поверхностью, в силу чего углеводородная плёнка переходит в ледовый покров.

Судьба ПАУ при захоронении в донных отложениях на различных глубинных уровнях неодинакова. Для всех изученных ПАУ на примере ряда точек выявлено возрастание содержания на глубине 5–

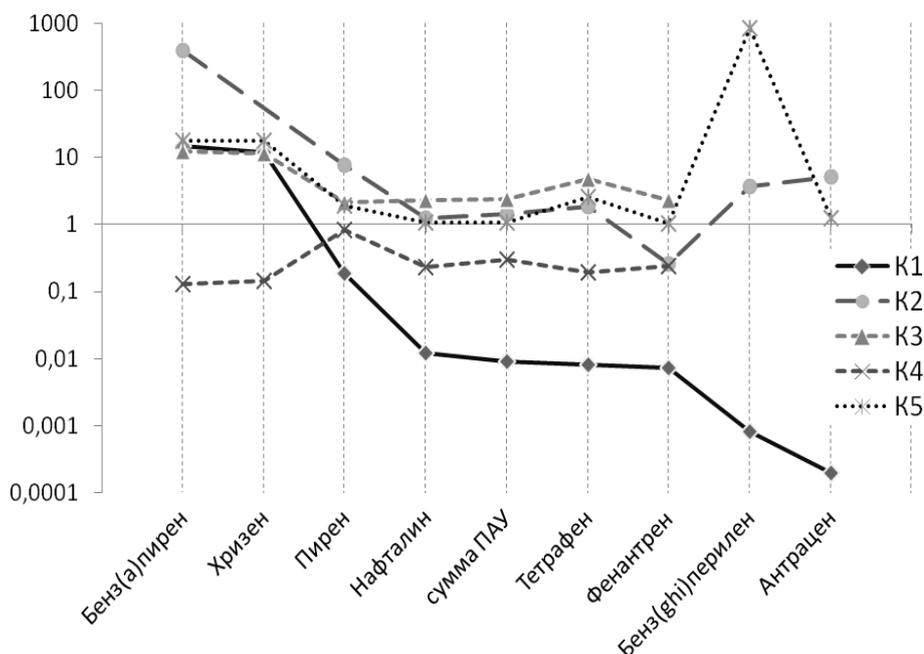


Рис. 4. Спектры ПАУ по интенсивности накопления в основных средах АЛ. Коэффициенты концентрации, т.е. отношения концентраций: К1 – донные отложения / взвесь; К2 – лёд / взвесь; К3 – донные отложения 5–15 см / 0–5 см; К4 – донные отложения 15–35 см / 5–15 см; К5 – снег / взвесь / Fig. 4. Spectra of PAHs in intensity accumulation in the main environments of aquatic landscapes. Concentration ratios, i.e. the ratio of concentrations: K1 - sediment / suspended matter; K2 - ice / suspended matter; K3 - bottom 5-15 cm / 0-5 cm; K4 - sediment 15-35 cm / 5-15 cm; K5 - snow / suspended matter

15 см по сравнению с глубиной 0–5 см (табл. 1, рис. 4). Хотя загрязнение ПАУ происходит с поверхности, в верхней части профиля подводных почв (0–3 см) часто наблюдается окислительная обстановка (заметная по охристому цвету поверхности донных осадков), что позволяет микроорганизмам интенсивно перерабатывать и разрушать высокомолекулярные органические соединения. При небольших глубинах возможны процессы фотохимического окисления [15]. Ниже 10 см формируется восстановительная обстановка, характеризующаяся более слабыми темпами разложения ПАУ. Накопление и консервация ПАУ, вероятно, происходят в периоды с интенсивным выпадением взвеси, когда скорость процессов деградации на поверхности подводных почв меньше скорости осаднения. Тенденции возрастания суммы ПАУ в донных отложениях на глубинах 5–10 и 10–15 см по сравнению с поверхностным слоем 0–5 см были обнаружены в устье р. Волги [1], что объяснялось изменением состава привносимого вещества в последние десятилетия. На глубине 15–30 см обнаружены более низкие концентрации ПАУ в сравнении со слоем 5–15 см, что может быть связано как с меньшей загрязнённостью наносов, выпадавших ранее, так и с их разложением за счёт более длительного существования.

**Оценка экологической опасности.** Проведённые исследования позволяют провести оценку загрязнения АЛ полиароматическими углеводородами. Степень опасности для экосистем и для человека отдельных полиаренов существенно варьирует от безвредных (нафталин, фенантрен) до крайне опасных (бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен), что необходимо учитывать для определения уровня загрязнения. В ряде работ предложен расчёт коэффициент опасности  $K_{ПАУ}$ , в котором учитываются уровень токсичности и концентрация вещества [2]:

$$K_{ПАУ} = \sum_{i=1}^n (I_{t_i} \cdot C_i), \text{ где } C_i - \text{содержание индивидуального } i\text{-го ПАУ, нг/г; } I_{t_i} - \text{индекс токсичности}$$

индивидуального ПАУ, выраженный в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз(а)пирена; из исследуемых веществ он составляет 0,001 – для нафталина, флуорена, фенантрена; 0,01 – для антрацена, 0,05 – для тетрафена, 0,08 – для пирена, 0,09 – для хризена, 1,0 – для бенз(а)пирена и бенз(ghi)перилена [2]. Результаты расчёта приведены в табл. 2. В большинстве случаев взвесь и донные отложения характеризуются очень низкими коэффициентами опасности; несколько повышены они для снега (для сравнения, коэффициенты опасности, рассчитанные в донных отложениях рек и каналов г. Санкт-Петербурга, колеблются в пределах 1 000–100 000).

Таблица 2

Расчётный коэффициент опасности  $K_{ПАУ}$   
/ The estimated hazard ratio  $K_{РАН}$

№ точки	Место-положение	Снег, нг/л	Взвесь, нг/л	Донные отложения, нг/г
К-01	с. Кагальник	17	0,020	1,8
К-02	с. Кагальник	8,8	0,038	–
К-05	Ерик Кабашный	–*	0,75	0,36
К-07	Гирло Кривое	1,2	0,22	0,029
К-09	Гирло Свиное	–	0,35	0,18
К-12	Дон, до г. Ростова	–	0,005	0,016
К-11	Дон, после г. Ростова	60	0,024	0,10
К-06	Дон, Елизаветинская	0,7	0,024	0,003
К-13	Дон, п. Узьяк	15	0,000	0,089
К-04	Протока Б. Кутерьма	–	0,015	1,4
К-10	Мертвый Донец	–	0,016	0,77
К-03	Взморье, 1 км	9,5	0,000	0,003
К-08	Взморье, 6 км	–	0,13	–

\* – нет данных.

## Заключение

В результате проведённых исследований можно сделать ряд выводов:

1. Выявлены два типа источников, обеспечивающих поступление ПАУ из атмосферы, – первый тип источников, предположительно, бытовое отопление, даёт ассоциацию легких полиаренов (нафталин, дифенил, фенантрен, антрацен), второй тип источников, предположительно, промышленные предприятия с циклом сжигания угля и нефтепродуктов – ассоциацию тяжёлых полиаренов (бенз(а)пирен, бенз(ghi)перилен, хризен и пирен).

2. Взвешенное вещество водной массы обладает высокими концентрациями ПАУ, при этом в слабопроточных ериках их содержание увеличивается, а в крупных судоходных протоках – уменьшается, что может быть связано с более интенсивным разбавлением, повышением растворимости лёгких ПАУ при увеличенных скоростях течения, а также возрастающей скоростью разложения полиаренов за счёт усиленной аэрации и действия аэробных микроорганизмов.

3. Содержание ПАУ в донных отложениях крупных проток минимально за счёт повышенной скорости течения, максимальные концентрации наблюдаются в протоках среднего размера.

4. Концентрация полиаренов в донных отложениях много меньше, чем во взвешенном веществе, что свидетельствует об их деградации в водной обстановке. Наибольшей скоростью деградации характеризуются бенз(ghi)перилен и антрацен, средней скоростью обладают фенантрен, нафталин, тетрафен. Для бенз(а)пирена и хризена, напротив, наблюдается слабая концентрация в донных отложениях, вероятно, благодаря повышенной устойчивости к разложению.

5. Выявлено обогащение ледового покрова большинством ПАУ, что может быть связано с их гидрофобностью, поднятием к поверхности взвеси и углеводородной плёнки, обогащённых полиаренами, с последующим вмержанием в лёд.

6. Подповерхностные горизонты донных отложений характеризуются условиями, способствующими консервации и сохранению ПАУ. В поверхностном слое донных отложений господствует окислительная обстановка, в силу чего концентрация ПАУ сильно снижена.

7. Общая степень загрязнения АЛ дельты реки Дон полициклическими углеводородами может быть принята низкой, современные нормативы по бенз(а)пирену в исследованных объектах не превышены.

Авторы выражают благодарность коллективу Южного научного центра РАН за помощь в проведении исследований.

## Литература

1. Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук В.Д. Алифатические и полиароматические углеводороды в донных осадках устьевого взморья р. Волги // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 3. С. 300–310.
2. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Санны С., Коммедал Р., Опекунова М.Г., Баги А.С. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. 2015. Т. 4, № 7. С. 98–109.
3. Романенко В.Д., Ляшенко А.В., Афанасьев С.А., Коновец И.Н., Кипнис Л.С., Зорина-Сахарова Е.Е., Терлецкая А.В., Миллюкин М.В., Демченко В.Я., Бургес Р.М., Хо К.Т. Комплексная характеристика донных отложений разнотипных водных объектов авандельты Килийского рукава Дуная // Гидробиол. журн. 2011. Т. 3, № 47. С. 3–20.
4. Кузнецов А.Н., Федоров Ю.А. Нефтяные компоненты в устьевой области р. Дон и Азовском море (результаты многолетних исследований) // Водные ресурсы. 2014. Т. 41, № 1. С. 49–59.
5. Матишов Г.Г., Степаньян О.В., Харьковский В.М., Соьер В.Г. Нефтяное загрязнение Азовского и Черного морей растет // Природа. 2016. № 5. С. 64–69.
6. Хованский А.Д. Геохимия аквальных ландшафтов. Ростов н/Д. : Изд-во РГУ, 1993. 240 с.
7. Пиковский Ю.И., Исмаилов Н.М., Дорохова М.Ф. Основы нефтегазовой геоэкологии. М. : ИНФРА-М, 2015. 400 с.
8. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Сер. 3 : Многолетние данные. Ч. 1–6, вып. 13. Л. : Гидрометеиздат, 1990. 725 с.
9. Wang D.G., Yang M., Jia H.L., Zhou L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2009. Vol. 56, № 2. P. 173–180.
10. Zhang X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39, № 23. P. 9109–9114.
11. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег – лед – вода – взвесь – донные осадки). М. : Научный мир, 2004. 318 с.
12. Tkachenko A.N., Gerasimova M.I., Lychagin M.Yu., Kasimov N.S., Kroonenberg S.B. Bottom sediments in deltaic shallow-water areas – are they soils? // Geography, Environment, Sustainability. 2016. № 3. P. 39–52.
13. Крылов В.А., Мосягин П.В., Крылов А.В., Бочкарева Л.В., Маткивская Ю.О. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов,

содержащих полициклические ароматические углеводороды // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2010. Т. 4, № 1. С. 79–85.

14. Khaustov A., Redina M. Polyaromatic hydrocarbons: Identification of sources of environmental pollution at the sites of production, storage and transportation of oil using the pah indicator ratios // Pet. Abstr. 2015. Vol. 55, № 47. P. 105.

15. Федоров Ю.А., Страдомская А.Г., Кузнецов А.Н. Закономерности трансформации нефтяного загрязнения в водотоках по данным многолетних наблюдений // Водные ресурсы. 2006. Т. 33, № 3. С. 327–337.

## References

1. Nemirovskaya I.A., Brekhovskikh V.F., Kazmi-ruk V.D. Alifaticeskie i poliaromaticeskie uglevodorody v donnykh osadkakh ust'evogo vzmor'ya r. Volgi [Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in bottom sediments of the estuary seashore of the Volga River]. *Vodnye resursy*. 2006. vol. 33, No. 3, pp. 300-310.
2. Opekunov A.Yu., Mitrofanova E.S., Sanni S., Kommedal R., Opekunova M.G., Bagi A.S. Politsiklicheskie aromaticeskie uglevodorody v donnykh otlozheniyakh rek i kanalov Sankt-Peterburga [Polycyclic aromatic hydrocarbons in bottom sediments of rivers and canals of St. Petersburg]. *Vestn. Sankt-Peterburgskogo un-ta*. 2015, vol. 4, No. 7, pp 98-109.
3. Romanenko V.D., Lyashenko A.V., Afanas'ev S.A., Konovets I.N., Kipnis L.S., Zorina-Sakharova E.E., Terletskaia A.V., Milyukin M.V., Demchenko V.Ya., Byurges R.M., Kho K.T. Kompleksnaya kharakteristika donnykh otlozhenii raznotipnykh vodnykh ob"ektov avandel'ty Kiliiskogo rukava Dunaya [Complex characterization of bottom sediments of various types of water bodies in the avandely of the Kilian sleeve of the Danube]. *Gidrobiol. zhurn*. 2011. vol. 3, No. 47, pp. 3-20.
4. Kuznetsov A.N., Fedorov Yu.A. Neftyanye komponenty v ust'voi oblasti r. Don i Azovskom more (rezul'taty mnogoletnikh issledovani) [Oil components in the estuary region of the river Don and the Sea of Azov (the results of many years of research)]. *Vodnye resursy*. 2014, vol. 41, No. 1, pp. 49-59.
5. Matishov G.G., Stepan'yan O.V., Khar'kovskii V.M., Soier V.G. Neftyanoie zagryaznenie Azovskogo i Chernogo morei rastet [Oil pollution of the Azov and Black Seas is growing]. *Priroda*. 2016, No. 5, pp. 64-69.
6. Khovanskii A.D. *Geokhimiya akval'nykh landshaftov* [Geochemistry of aquatic landscapes]. *Rostov-on-Don, Izd-vo RGU, 1993, 240 p.*
7. Pikovskii Yu.I., Ismailov N.M., Dorokhova M.F. *Osnovy neftegazovoi geoekologii* [Fundamentals of oil and gas geocology]. Moscow, INFRA-M, 2015, 400 p.
8. *Nauchno-prikladnoi spravochnik po klimatu SSSR*.

*Ser. 3 : Mnogoletnie dannye* [Scientific and applied handbook on the climate of the USSR. Ser. 3. Perennial data]. Ch. 1-6, iss. 13. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1990, 725 p.

9. Wang D.G., Yang M., Jia H.L., Zhou L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: Comparisons of concentration, profile, and source. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2009, vol. 56, No. 2, pp. 173-180.

10. Zhang X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: A multimedia approach. *Environ. Sci. Technol.* 2005, vol. 39, No. 23, pp. 9109-9114.

11. Nemirovskaya I.A. *Uglevodorody v okeane (sneg – led – voda – vzyes' – donnye osadki)* [Hydrocarbons in the ocean (snow - ice - water - suspended matter - bottom sediments)]. Moscow, Nauchnyi mir, 2004, 318 p.

12. Tkachenko A.N., Gerasimova M.I., Lychagin M.Yu., Kasimov N.S., Kroonenberg S.B. Bottom sediments in deltaic shallow-water areas – are they soils? *Geography, Environment, Sustainability.* 2016, No. 3, pp. 39-52.

13. Krylov V.A., Mosyagin P.V., Krylov A.V., Bochkareva L.V., Matkivskaya Yu.O. Vliyanie sveta lyuminestnykh lamp na stabil'nost' obraztsov, sodержashchikh politsiklicheskie aromatische uglevodorody [Influence of light of fluorescent lamps on the stability of samples containing polycyclic aromatic hydrocarbons]. *Vestn. Nizhegorodskogo un-ta im. N.I. Lobachevskogo.* 2010, vol. 4, No. 1, pp. 79-85.

14. Khaustov A., Redina M. Polyaromatic hydrocarbons: Identification of sources of environmental pollution at the sites of production, storage and transportation of oil using the pah indicator ratios. *Pet. Abstr.* 2015, vol. 55, No. 47, p. 105.

15. Fedorov Yu.A., Stradomskaya A.G., Kuznetsov A.N. Zakonomernosti transformatsii neftyanogo zagryazneniya v vodotokakh po dannym mnogoletnikh nablyudenii [Regularities of the transformation of oil pollution in watercourses according to the data of long-term observations]. *Vodnye resursy.* 2006, vol. 33, No. 3, pp. 327-337.