

УДК 628.394.1:574.632(265.54)

А.П. Черняев^{1,2}, Е.Н. Зык¹, М.С. Лягуша¹¹Дальневосточный федеральный университет,
690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8²Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр,
690091, г. Владивосток, пер. Шевченко, 4**СОДЕРЖАНИЕ ОБЩИХ И ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АМУРСКОГО ЗАЛИВА (ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

Исследовано содержание общих и полиароматических углеводородов в пробах донных отложений Амурского зал. (Японское море). Установлено превышение содержания углеводородов в большинстве станций относительно фона (южное побережье острова Рейнеке). В центральной и восточной частях залива преобладают тяжелые полиароматические углеводороды пирогенного происхождения. Показано, что наиболее загрязненными участками являются акватории прибрежной зоны города Владивостока.

Ключевые слова: общие углеводороды, полиароматические углеводороды, Амурский залив.

A.P. Cherniaev, E.N. Zyk, M.S. Liagusha**CONTENTS OF TOTAL AND POLYAROMATIC HYDROCARBONS
IN BOTTOM SEDIMENTS OF AMUR BAY (JAPAN/EAST SEA)**

The contents of total and polyaromatic hydrocarbons in samples of bottom sediments of Amur Bay (Japan/East sea) was studied. Excess of hydrocarbon content in most of the stations relative to the background (the southern coast of the Reineke island). In the central and eastern part of the bay is dominated by heavy pyrogenic polyaromatic hydrocarbons. It is shown that the most polluted areas are the waters of the coastal zone of Vladivostok.

Key words: general hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, the Amur bay.

Введение

Без углеводородных соединений современную жизнь представить себе практически невозможно. Это топливо, освещение, транспорт, но это и аварийные разливы, загубленные пляжи, уничтоженные птицы и животные. Проблема загрязнения морских сред не теряет своей актуальности на протяжении многих лет, несмотря на энергетические и экономические кризисы.

Углеводороды, входящие в состав нефти, являются одним из основных и наиболее часто встречающихся загрязнителей окружающей среды. Они существенно отличаются от многих других органических загрязнений тем, что это не один определенный компонент, а сложная смесь множеств разных соединений, к тому же не имеющая постоянного состава.

Полиароматические углеводороды (ПАУ) – органические соединения, содержащие в своей химической структуре три и более конденсированных бензольных кольца. Основными источниками поступления в окружающую среду ПАУ антропогенного происхождения являются практически все промышленные предприятия, связанные с переработкой нефтепродуктов, энергетическая промышленность, транспорт. В основе эмиссии всех техногенных ПАУ лежат процессы термической деструкции органического материала: сжигание и переработка органического сырья – нефтепродуктов, угля, древесины, мусора, пищи, табака и др.

ПАУ относят к стойким органическим загрязнениям из-за их крайне высокой устойчивости во всех объектах экосферы, таким образом, при их систематическом поступлении существует опасность кумуляции в абиотических и биотических составляющих природной

среды. На сегодняшний день известно более 200 представителей канцерогенных углеводородов. Среди веществ-экоотоксикантов полиароматические соединения занимают одно из первых мест по урону, наносимому окружающей среде. Воздействие ПАУ на живые организмы зависит от их структуры и изменяется в широких пределах: особая озабоченность сфокусирована на ПАУ, которые имеют молекулярную массу от 128 (нафталин) до 276 (дibenзо(g,h,i)перилен). Незамещенные ПАУ-соединения с низкой молекулярной массой, содержащие 2–3 кольца, проявляют высокую канцерогенность, а другие, имея несомненно неблагоприятный эффект на организмы, не являются канцерогенами. ПАУ с более высокой молекулярной массой, содержащие от 4 до 7 колец, как правило, менее токсичны, однако и среди них встречаются соединения с высокими канцерогенными, мутагенными или тератогенными эффектами в отношении широкого ряда организмов [1]. Семь ПАУ были классифицированы как вероятные человеческие канцерогены: бенз[a]антрацен, бензо[a]пирен, бензо[b]флюорантен, бензо[k]флюорантен, крисен, дибенз[a,h]антрацен и индено[1,2,3-cd]пирен [2,3].

Несмотря на огромный объем проведенных исследований в области исследования токсичности общих (ОУВ) и полиароматических углеводородов, остается недостаточно понятен их метаболизм и воздействие биологических и небиологических модификаторов на их токсичность. Для получения надежной и достоверной информации необходимо точно знать уровни содержания углеводородов в окружающей среде, их генезис и дальнейшую судьбу в экосфере.

Объекты и методы исследований

Пробы донных отложений были собраны в Амурском зал. в весенне-летний период. Карта-схема района работ представлена на рис. 1.

Образцы донных отложений освобождали от макровключений (камни, ракушечник, биота), высушивали до воздушно-сухого состояния и просеивали через сито с диаметром ячеек 1 мм согласно [4].

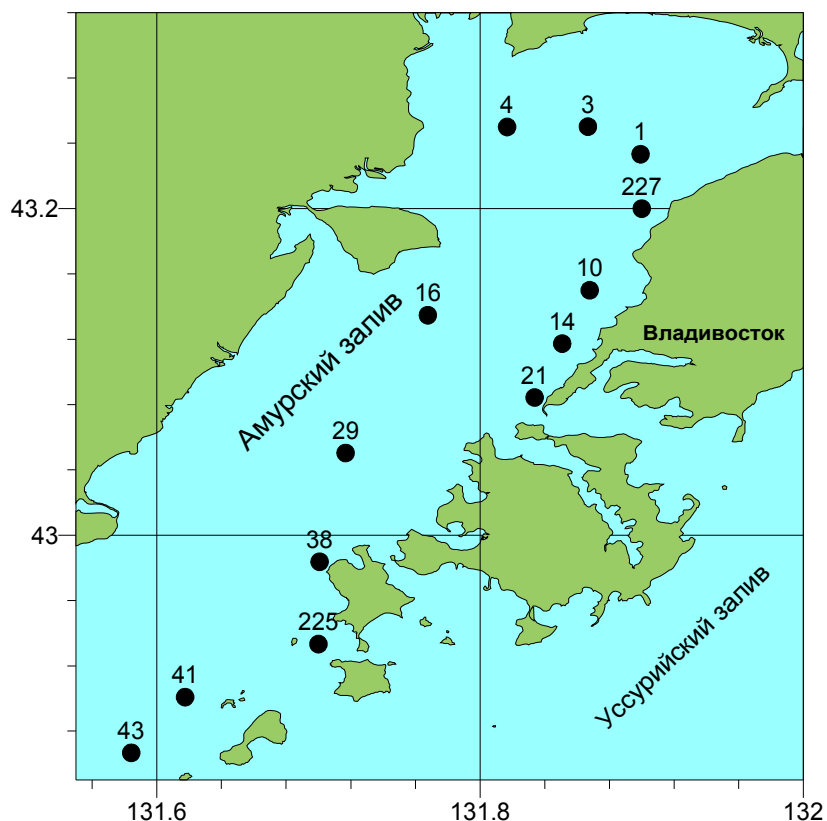


Рис. 1. Карта-схема района работ
Fig. 1. Schematic map
of the study area

Определение общих углеводородов проводили методом инфракрасной спектроскопии с предварительным выделением целевых компонентов из образцов грунта жидкость-жидкостной и ультразвуковой экстракцией с последующей очисткой экстрактов на сорбентах.

Аналитическое определение общих углеводородов проводили на ИК-анализаторе фирмы Shimadzu IRAffinity-1 (Япония).

Для определения содержания ПАУ применяли обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию. Анализ проводили на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-10 ADvp (Япония), детектор – флуоресцентный RF-10A XL. Колонка – Discovery C₁₈ (25 см × 0,46 см, 5 мкм). В качестве элюентов использовали смеси ацетонитрила и воды в различных объемных соотношениях.

Скорость подачи элюента 0,5 см³/мин. Проба отбиралась автосемплером SIL-10 AD vp, элюент перед входом в хроматографическую систему дегазировали дегазатором DGU-14A.

Результаты и их обсуждение

Определение ОУВ. Среднее содержание НУ в образцах составляло от 48 мг/кг до 407 мг/кг. Распределение нефтеуглеводородов на акватории залива крайне неравномерно. Средняя концентрация нефтеуглеводородов в донных отложениях на западе ктовой части Амурского зал. составляет 250 мг/кг, что превышает содержание НУ в донных отложениях о. Рейнеке (условно фоновый район) в 10 раз. Относительно высокие концентрации нефтяных углеводородов в этом районе связаны со сбросом сточных вод г. Уссурийска, с. Вольно-Надеждинского, с. Михайловка в р. Раздольную без какой-либо очистки. В районе выпусков «Первая Речка», «Вторая Речка», «Верхне-Портовый» обнаружено значительное превышение концентрации нефтеуглеводородов (300–400 мг/кг), что связано с деятельностью предприятий г. Владивостока.

В центральной части Амурского зал. происходит значительное депонирование НУ донными отложениями и их содержание на отдельных станциях достигает 150 мг/кг. Какой-либо закономерности в пространственном распределении НУ в грунтах этого района не отмечено, что можно объяснить их разным гранулометрическим составом. В песчаных грунтах содержание НУ понижено (50–70 мг/кг), а в илах – повышено (до 400 мг/кг).

Распределение общих углеводородов в донных отложениях Амурского зал. (мг/кг сух. массы) представлено на рис. 2.

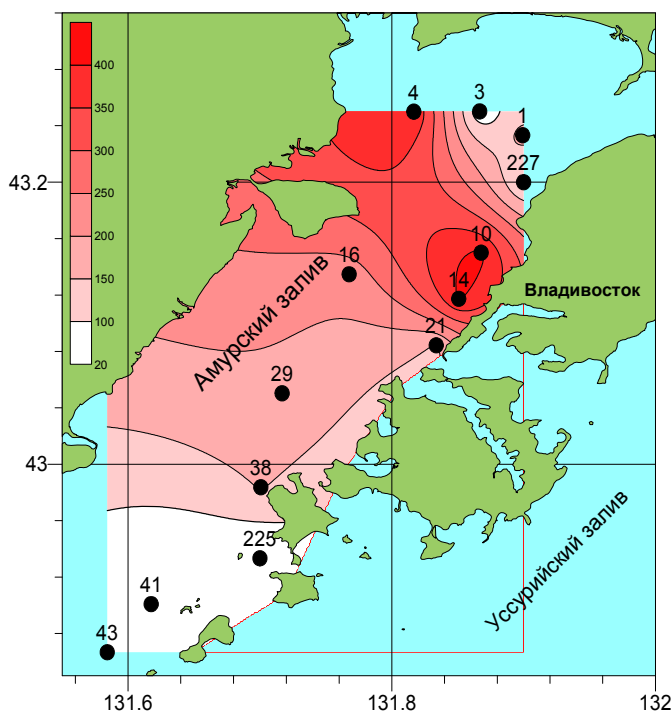


Рис. 2. Распределение общих углеводородов в донных отложениях Амурского зал. (мг/кг сух. массы)
 Fig. 2. Distribution of total hydrocarbons in the sediments of Amur bay (mg / kg dry. weight)

Определение ПАУ. Известно, что присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено как естественными, так и антропогенными процессами. Для оценки происхождения обнаруженных ПАУ используются различные соотношения между углеводородами антропогенного (рис. 3) и природного происхождения (рис. 4) [6–9]. В настоящей работе для расчёта индекса техногенности ПАУ использовалось отношение концентраций суммы флуорантена и пирена к сумме фенантрена и хризена (рис. 5). Преобладание техногенных ПАУ соответствует значениям индекса > 1 [5]. В то же время техногенные ПАУ могут иметь нефтяное или пиролическое происхождение. Присутствие нефтяных и пиролических соединений оценивали по индексу пиролическости, рассчитанному по отношению флуорантена к сумме флуорантена и пирена, и характеризующему преобладание полиаренов пиролического происхождения при значениях индекса $< 0,5$.

Рис. 3. Распределение полиароматических углеводородов антропогенного происхождения в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)

Fig. 3. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic origin in sediments of Amur bay (mg / kg dry. weight)

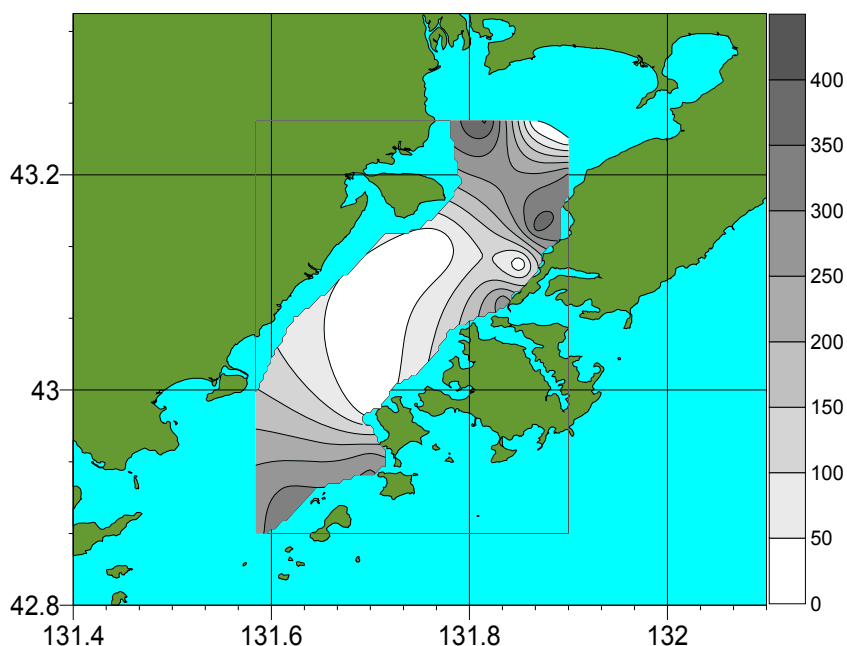
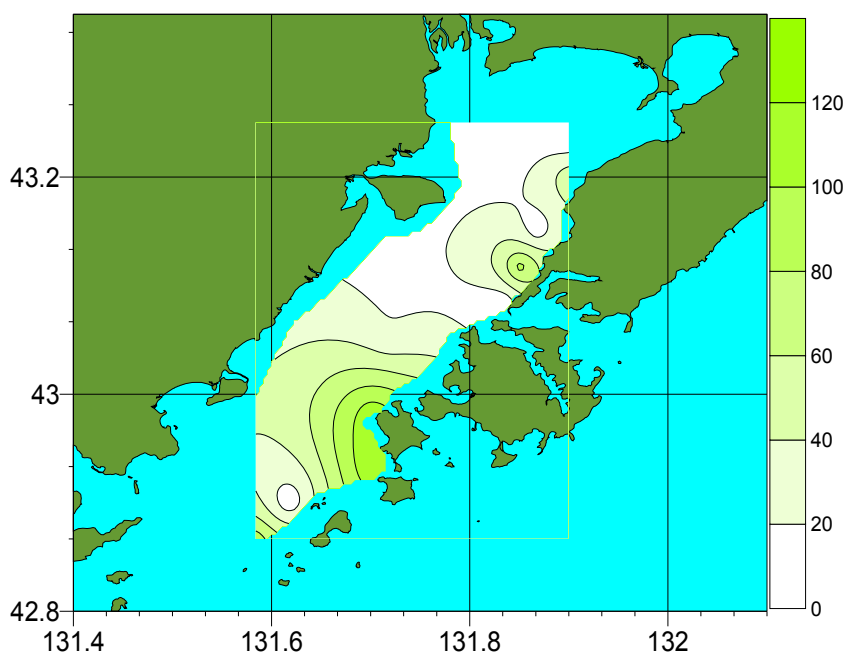


Рис. 4. Распределение полиароматических углеводородов биогенного происхождения в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)

Fig. 4. Distribution of biogenic origin of polyaromatic hydrocarbons in sediments of Amur bay (mg/kg dry. weight)



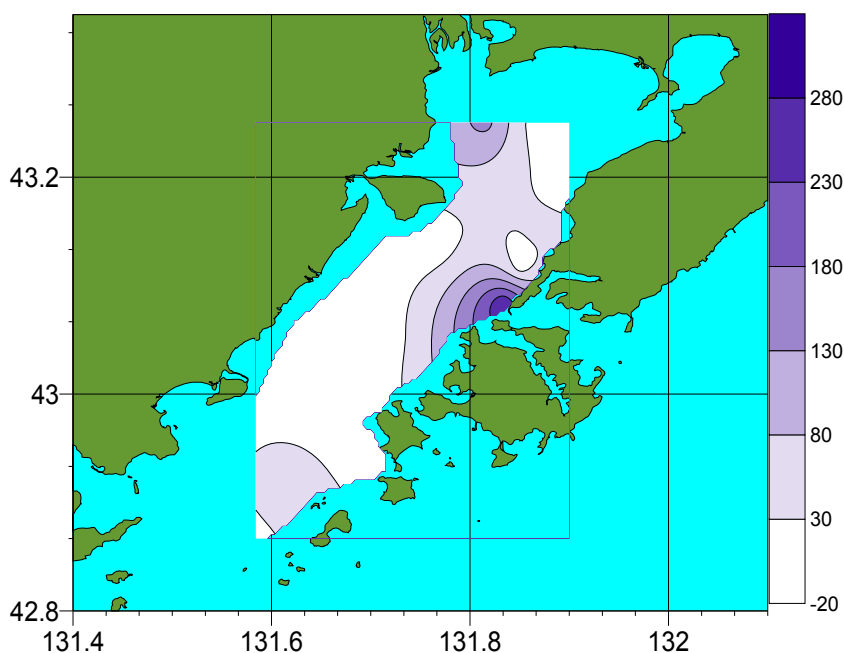


Рис. 5. Распределение техногенных полиароматических углеводородов в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)
 Fig. 5. Distribution of anthropogenic PAHs in sediments Amur bay (mg/kg dry. weight)

В донных отложениях прибрежной акватории в основном преобладали двух-четырёхъядерные соединения (фенантрен, флуорантен, флуорен), концентрации которых в сумме составляли в среднем более 90 % от суммарной концентрации ПАУ. Для большинства проб донных отложений величина отношения флуорантен/(флуорантен + пирен) была меньше 0,5, что позволяет сделать вывод о пирогенном происхождении обнаруженных полиаренов (рис. 6). В донных отложениях Амурского зал. концентрации суммы идентифицированных ПАУ находились в диапазоне от 6,2 до 595,9 нг/г сухой массы. Концентрации полиаренов в донных отложениях в восточной прибрежной части залива (побережье г. Владивостока) в 3–4 раза превышали концентрации ПАУ, зафиксированных на относительно чистых участках (станции № 41, 225), расположенных в открытой части залива (о. Рейнеке, о. Рикорда). На этих же станциях зафиксированы минимальные концентрации общих углеводородов (< 20 мг/кг сух. массы).

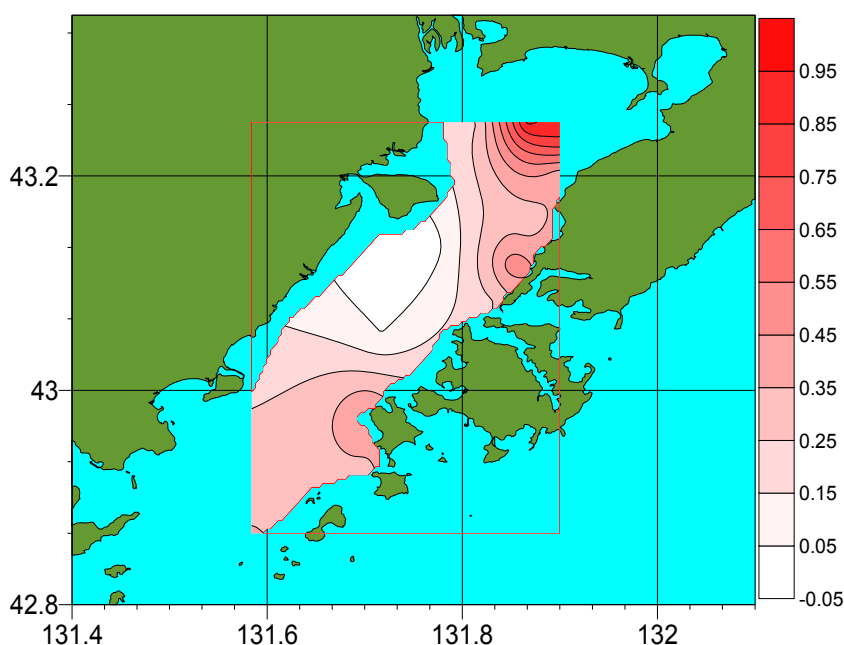


Рис. 6. Распределение полиароматических углеводородов пирогенного происхождения в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)
 Fig. 6. Distribution of polyaromatic hydrocarbons pyrogenic origin in sediments Amur bay (mg/kg dry. weight)

Канцерогенные ПАУ в донных отложениях в прибрежной части г. Владивостока (станции № 1, 3, 4, 10, 14, 227) составляли более 60 % от суммы идентифицированных соединений (рис. 7). Доля бенз(а)пирена была незначительной и не превышала 1 % от суммы ПАУ. Исключение составила станция № 3, относительная доля содержания бенз(а)пирена была выше 3 %. Встречаемость бенз(а)пирена в донных отложениях составила 85 %.

Преобладание «техногенных» соединений наблюдалось в донных отложениях центральной и восточной частей акватории Амурского зал. (рис. 7). Среди обнаруженных ПАУ преобладали флуорантен, хризен, бенз(б)флуорантен, флуорен. Массовая доля «тяжёлых» четырех-шести ядерных ПАУ, образующихся в основном в результате пиролитических процессов, в среднем составляла 48 % (см. рис. 5). Однако индекс «пирогенности» для всех проб донных отложений не превышал значение 0,5, что предполагает присутствие в донных отложениях в основном пирогенных ПАУ.

Исследования загрязнения общими углеводородами донных отложений Амурского зал. показали (рис. 8), что наиболее загрязнённым районом залива являются участки прибрежной части г. Владивостока, центральная часть залива.

Рис. 7. Распределение канцерогенных полиароматических углеводородов в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)
Fig. 7. Distribution of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments Amur bay (mg/kg dry. weight)

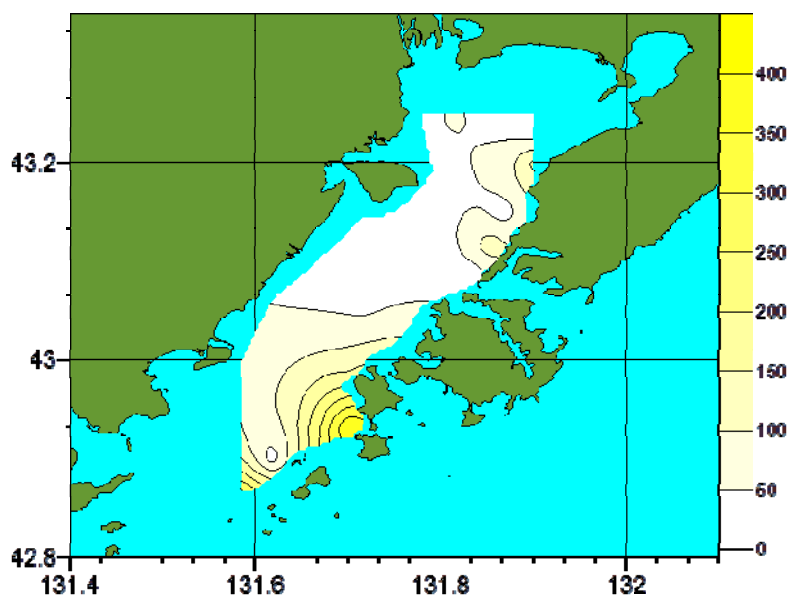
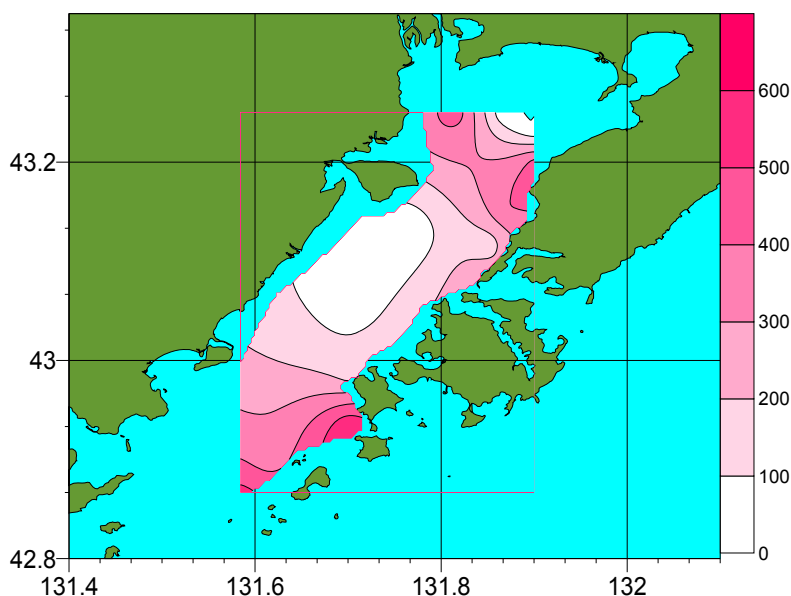


Рис. 8. Распределение полиароматических углеводородов в донных отложениях Амурского зал. (нг/г сух. массы)
Fig. 8. Distribution of polyaromatic hydrocarbons in sediments Amur bay (mg/kg dry. weight)



Наиболее высокие концентрации полиаренов обнаруживаются в осадках станций № 10, 14, 21, находящихся на побережье г. Владивостока и испытывающих максимальный антропогенный пресс.

Список литературы

1. Немировская, И.А. Углеводороды в океане. Загрязнение и природные потоки / И.А. Немировская. – М.: Научный мир, 2013. – 432 с.
2. Fetzer J. C. Large (C= 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Analysis. – John Wiley & Sons, 2000. – Т. 158.
3. Luch A. (ed.). The carcinogenic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons. – World Scientific, 2005.
4. РД 52.24.505-2010. Руководящий документ. Массовая доля нефтяных компонентов в донных отложениях. Методика выполнения измерений с идентификацией их состава и происхождения ИК-фотометрическим, люминесцентным и газохроматографическим методами.
5. Павленко, Л.Ф. Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами / Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова // Вопр. рыболовства. – 2008. – Т. 9, № 4 (36).
6. Немировская, И.А. Углеводороды в экосистеме Белого моря / И.А. Немировская // Океанология. – 2005. – Т. 45, № 5. – С. 678–688.
7. Немировская, И.А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа / И.А. Немировская, В.В. Аникиев, Н. Теобальд, А. Рава // ЖАХ. – 1997. – Т. 52, № 4. – С. 392–396.
8. Ровинский, Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – М.: Гидрометеиздат, 1988. – С. 224.
9. Чернова, Т.Г. Углеводородные ассоциации в экосистеме Чёрного моря / Т.Г. Чернова // Океанология. – 1993. – Т. 33, № 1. – С. 79–85.

Сведения об авторах: Черняев Андрей Павлович, старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: blizzard_01@mail.ru;
Зык Екатерина Николаевна, магистрант;
Лягуша Марина Сергеевна, магистрант.