

**БИОГЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОЦЕНКУ  
НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ  
РЕКИ ТОКИ, ХАБАРОВСКИЙ КР.)**

**Л.А. Гаретова**

*Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, ул. Ким Ю Чена, 65,  
Хабаровск 680000, Россия, E-mail: micro@ivep.as.khb.ru*

Приводятся результаты по качественному и количественному составу алифатических углеводородов в воде устьевой области малой реки Токи (Татарский пролив). Выявлены различия в составе *n*-алканов речной воды различных участков эстуария и бухты. Установлено, что природные процессы в эстуарии способны формировать углеводородные уровни, сопоставимые с ПДК нефтяного загрязнения (50 мг/л) и выше.

**BIOGENE HYDROCARBONS AND THEIR INFLUENCE ON THE ASSESSMENT  
OF OIL POLLUTION (ON THE EXAMPLE OF ESTUARY OF THE TOKY RIVER,  
KHABAROVSK TERRITORY)**

**L.A. Garetova**

*Institute of Water and Ecological Problems Feb RAS, 65 Kim Yu Chen Str.,  
Khabarovsk, 680000, Russia, E-mail: micro@ivep.as.khb.ru*

The quantitative and qualitative compositions of aliphatic hydrocarbons in the water of the mouth area of the small river Toki (Tatar Strait) are described. Differences in the composition of *n*-alkanes the waters of the river, lake part of the estuary and the Bay were revealed. The natural processes in estuaries were shown to form the hydrocarbon levels, comparable with the value of MPC for petroleum hydrocarbons (50 mcg/l) and higher.

Устьевые области многих малых рек впадающих в Татарский пролив представлены лагунами. Вследствие полузамкнутого характера эти эстуарии являются «ловушками» органического вещества морского (остатки макрофитов), терригенного (поверхностный сток) и антропогенного происхождения. Насыщение органическим веществом (ОВ) донных отложений лагун создает предпосылки для образования УВ вторичного, биогеохимического происхождения, т.е. современного биогенного углеводородного фона.

Обычно оценка нефтяного загрязнения проводится по суммарному содержанию УВ различных классов. Нефтяные УВ (НУ) в принципе также имеют природное происхождение, однако они образовались в составе нефтей тысячи лет назад. Термин «биогенные» УВ подразумевает УВ, присутствующие в водных объектах в результате жизнедеятельности и посмертной деградации животных и растительных организмов на современном этапе. Провести дифференциацию происхождения УВ довольно сложно, т.к. многие индивидуальные УВ входят как в состав нефтяных образцов, так и в состав планктонных и бентосных организмов, а так же восков и смол высших растений. Тем не менее, разница между «биогенными» и «нефтяными» УВ существует.

В последние годы вопросы идентификации углеводородного загрязнения различных водных объектов решаются при помощи исследования молекулярного состава различ-

ных фракций УВ (Немировская и др., 2009; Немировская, 2011; Пересыпкин и др., 2011). Среди соединений, входящих в состав УВ, с точки зрения исследования генезиса особый интерес представляют нормальные алканы (*n*-алканы). Используя свойства устойчивости *n*-алканов в процессах седиментогенеза и раннего диагенеза можно по характерным хроматографическим пикам, групповому составу, содержанию и соотношению молекулярных компонентов, указать преобладающий источник УВ в водном объекте. Нормальные алканы являются прямыми органогеохимическими маркерами, т. к. образуются путем прямого наследования биохимических структур продуцентов органического вещества из различных источников растительного и животного происхождения (Nishimura, Baker, 1986).

Задача идентификации биогенных и нефтяных углеводородов состоит в выборе критериев, отражающих специфику конкретного водного объекта, поскольку в каждом конкретном регионе могут существовать свои локальные углеводородные уровни, которые зависят от гидрологических условий, гидробиологической и геохимической ситуации в акватории.

Проблема идентификации УВ загрязнения устьевой области р. Токи возникла при анализе результатов многолетнего гидролого-гидрохимического и микробиологического мониторинга 2005 – 2010 гг. За период наблюдения с использованием арбитражного метода ИК-спектроскопии содержание УВ в воде устьевой области постоянно превышало уровень ПДК = 0,05 мг/л и колебалось от 4 до 40 ПДК и более (Гаретова, Каретникова, 2010; Гаретова, 2013а). Было установлено, что в речные воды УВ и сопутствующие им фенольные соединения поступают с поверхностным стоком с территории полигона хранения отходов п.г.т. Ванино расположенного на правом берегу р. Токи. Однако характер пространственно-временного распределения концентраций УВ в зоне смешения речных и морских вод не давал однозначного ответа об источнике поступления УВ, т.к. зачастую концентрации УВ в воде приустьевой лагуны были выше, чем в воде русла р. Токи.

С целью определения происхождения УВ в воде устьевой области р. Токи было проведено их изучение на молекулярном уровне.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для оценки доли биогенных УВ в нефтяном загрязнении эстуария малой реки Токи были использованы гидрохимические и микробиологические данные, полученные при различном сочетании режимов водности реки и фазы приливов в летне-осенний период 2005–2010 гг. Карта-схема района работ представлена на рис 1.

Количественное определение УВ в воде проводили ИК-спектрометрическим методом с использованием концентратомера КН-2 (Сибэкоприбор, Россия).

Хроматографический анализ гексановых экстрактов *n*-алканов проводили на газовом хроматографе HP6890 серии 2 с пламенно-ионизационным детектором, капиллярная колонка Ultra125m × 0,32 мм × 0,25 мкм в режиме от 60 до 280 °С. Обработка хроматограмм осуществлялась программой HP3365, версия A03.01 Hewlett Packard 1992 г.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спецификой устьевых областей малых рек бассейна Татарского пролива является взаимодействие речных и морских вод. Поэтому вероятными источниками биогенных УВ здесь являются пресноводный и морской фитопланктон и фитобентос, макрофиты (водоросли и травы), высшая растительность, а также микроорганизмы, которые одновременно могут быть и продуцентами УВ и их деструкторами. Источниками нефтяных УВ могут быть жидкие *n*-алканы входящие в состав дизельного топлива, масел, и др. нефтепродуктов.

В качестве маркеров генезиса УВ в эстуарии р. Токи были выбраны следующие критерии: CPI – отношение УВ с нечетным и четным числом атомов углерода (carbon petroleum index);  $\sum(C_{11}-C_{18})$ , % – содержание короткоцепочечных *n*-алканов;  $\sum C_{11}-C_{13}$ , % – доля жидких *n*-алканов;  $\sum(C_{15}, C_{17}, C_{19})$ , % – доля *n*-алканов, синтезируемых фитопланктоном;  $\sum C_{21}, C_{23}$ ,

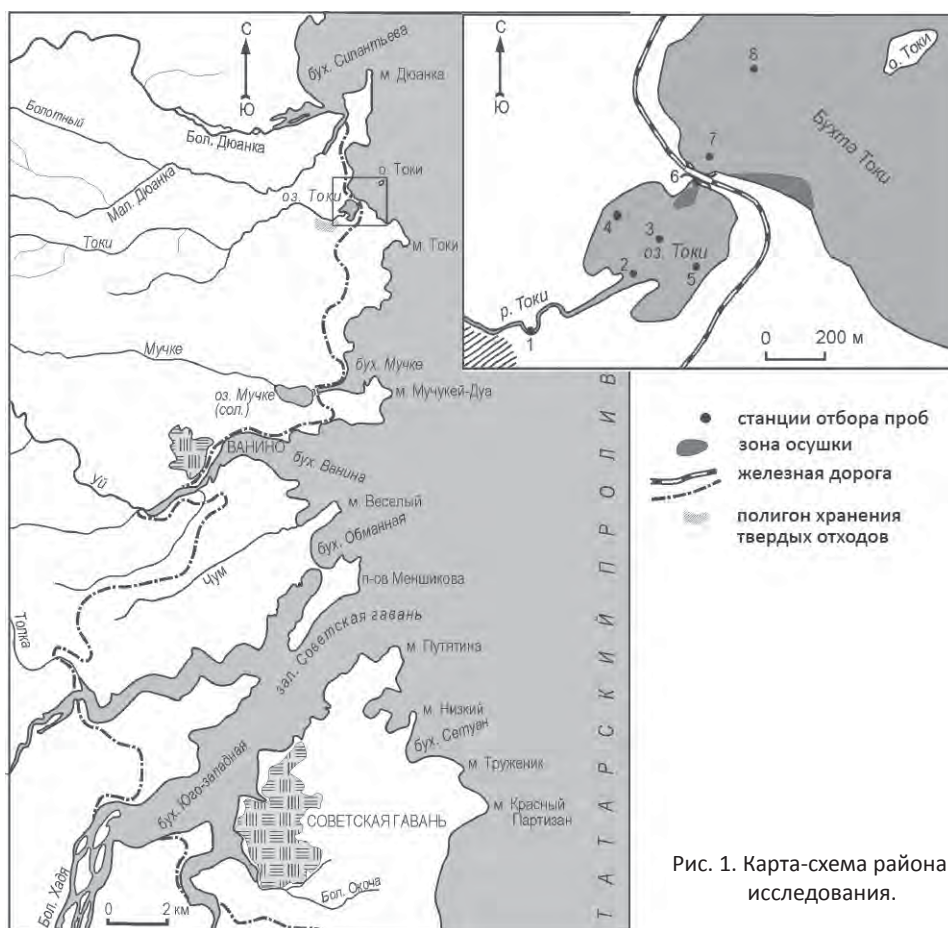


Рис. 1. Карта-схема района исследования.

$C_{25}$  – доля *n*-алканов, синтезируемых макрофитами;  $\Sigma(C_{16}, C_{20}-C_{24})$ , % – доля *n*-алканов бактериального происхождения.

Наиболее общими чертами молекулярных спектров *n*-алканов, выделенных из речной воды (ст. 1, 2), осолоненных вод лагуны (ст. 3, 6) и морской воды бухты (ст. 8) является их зубчатая форма с ярко выраженными пиками индивидуальных компонентов (рис. 2). Во всех случаях в составе спектров отсутствовал  $C_{17}$ . На всех станциях кроме ст. 2 отсутствовали гомологи  $C_{19}$ ,  $C_{22}$  и  $C_{23}$ . Отличия в составе УВ проявлялись в том, что в речной воде *n*-алканы представлены гомологами с длиной углеродной цепи  $C_{11}-C_{21}$ , в устье реки, лагуне и бухте их спектр расширялся до  $C_{25}$ . Наибольшим разнообразием индивидуальных компонентов отличались спектры воды устья р. Токи (ст. 2). По станциям лагуны отличия касались в основном количественных соотношений индивидуальных *n*-алканов.

Распределение маркеров определяющих генезис УВ в воде представлено в табл. 1. В речной воде (ст. 1, 2) значение CPI близкое 1 свидетельствует о смешанном, преимущественно нефтяном генезисе УВ (Kennicutt et. al., 1981). Подтверждением нефтяного генезиса УВ в речной воде является доминирование жидких *n*-алканов ( $\Sigma C_{11}-C_{13} = 40,9\%$  от суммы *n*-алканов). В устье р. Токи (ст.2) доля жидких *n*-алканов снижается в 6 раз по сравнению с речными водами. Такие «потери» в концентрациях данных соединений характерны для физико-химической зоны маргинального фильтра и происходят за счет сорбции и седиментации при увеличении солёности (Немировская, 2004). С другой стороны снижение содержания жидких алканов может быть обусловлено тем, что они гораздо быстрее по сравнению с другими *n*-алканами подвергаются микробиологической деструкции и ис-

Таблица 1

## Распределение молекулярных маркеров в составе УВ воды эстуария р. Токи в сентябре 2009 г.

Показатели	Ст. 1 (река)	Ст. 2 (устье реки)	Ст.3 (середина лагуны)	Ст. 4 (застойная зона)	Ст. 5 (приливо-стоковый желоб)	Ст. 6 (сток из лагуны)	Ст. 7 (устье эстуарного водотока)	Ст. 8 (бухта)
Соленость воды, ‰	прилив	1,78	11,66	10,36	13,7	31,1	31,24	31,04
	отлив	1,98	9,64	19,2	20,96	12,94	16,81	-
Сорг, мг/дм <sup>3</sup>	прилив	6,2	2,7	8,6	1,7	7,4	2,4	0,7
	отлив	6,6	6,1	5,1	5,8	3,0	0,8	-
АУВ, мг/дм <sup>3</sup>	прилив	0,08	0,06	0,07	0,06	0,09	0,09	0,07
	отлив	0,23	0,1	0,08	0,08	0,11	0,03	-
СРІ	прилив	0,92	0,83	0,54	0,43	0,46	0,63	0,48
	отлив	-	1,0	0,89	0,56	0,55	2,46	-
$\Sigma(C_{11}-C_{18}), \%$	прилив	66,9	56,54	33,7	52,0	69,0	31,9	66,3
	отлив	-	53,7	39,43	48,0	46,7	51,26	-
$\Sigma(C_{11}-C_{13}), \%$ (жидкие)	прилив	40,9	20,9	17,7	17,9	15,1	15,0	18,8
	отлив	-	21,9	15,19	11,7	11,7	14,0	-
$\Sigma(C_{15}, C_{17}, C_{19}), \%$ (фитопланктон)	прилив	0	7,0	0	0	9,9	9,3	7,4
	отлив	-	3,7	5,1	5,7	21,4	0	-
$\Sigma(C_{21}, C_{23}, C_{25}), \%$ (водоросли)	прилив	-	23,8	21,7	17,4	11,2	18,3	11,8
	отлив	-	30,1	32,3	23,9	18,1	44,7	-
$\Sigma(C_{16}, C_{20}-C_{24}), \%$ (бактерии)	прилив	47,3	39,9	67,6	59,5	68,69	73,7	58,9
	отлив	-	64,0	49,8	31,8	48,7	62,3	-

Примечания. (-) – не определяли.

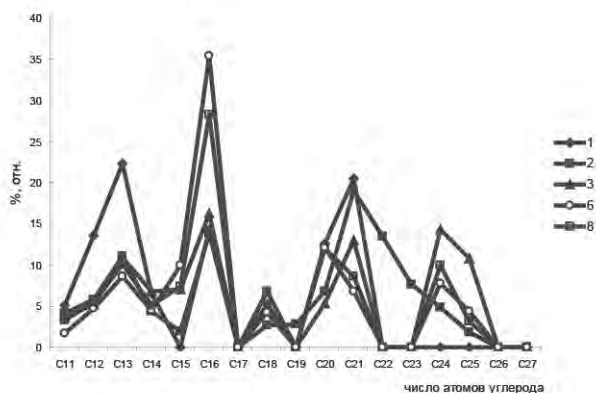


Рис. 2. Распределение *n*-алканов выделенных из воды устьевой области р. Токи: 1 – река; 2 – устье реки; 3 – середина лагуны; 6 – сток из лагуны; 8 – бухта.

пользуются бактериями в качестве источника энергии.

По станциям лагуны доля жидких гомологов в составе УВ составляла 11,7–30 % от суммы *n*-алканов при максимальном содержании в устье эстуарного водотока в отлив (ст. 7), что вероятнее всего обусловлено их суммарным стоком из лагуны. Поскольку непосредственные источники поступления УВ в лагуну не выявлены, такое увеличение содержания жидких алканов в результирующем потоке из эстуария может быть обусловлено их образованием в процессе микробиологиче-

ской трансформации длинноцепочечных УВ, входящих в состав высшей растительности, фитопланктона и макрофитов. Вероятно этой же причиной обусловлено отсутствие в молекулярных спектрах гомологов с длиной цепи больше  $C_{25}$ , а также относительно невысокая доля *n*-алканов, синтезируемых фитопланктоном и водорослями.

Состав *n*-алканов также зависел от проточности участков устьевой области. В отлив на станциях проточных участков эстуария (ст.2, 7) доминируют короткоцепочечные *n*-алканы:  $\sum(C_{11}-C_{18}) = 50,3-53,7\%$  от суммы, максимумы приурочены к  $C_{16}$ ,  $C_{21}$  и  $C_{24}$ , входящим в состав *n*-алканов водорослей и бактерий. В воде застойной части озера (ст. 4) доминируют длинноцепочечные *n*-алканы:  $\sum(C_{19}-C_{26}) = 66,3\%$  с максимумами при  $C_{20}$  и  $C_{24}$  характерными для *n*-алканов бактериального и растительного генезиса.

Доля бактериальных *n*-алканов в воде лагуны составляла 26,7–73,7 %, от суммы, что в среднем значительно больше, чем *n*-алканов водорослей и фитопланктона. Доминирование бактериальных *n*-алканов, вероятнее всего, связано с развитием бактериопланктона. Ранее было показано (Гаретова, 2013б), что биомасса бактериопланктона в лагуне увеличивается в 6 раз по сравнению с речным участком. Этому способствуют приливо-отливные условия в мелководной лагуне: хорошая аэрация и прогрев воды, регулярное поступление ОВ. Об интенсивно протекающих процессах микробиологического окисления УВ свидетельствует высокое (до 20 %) содержание нефтеокисляющих бактерий в сообществе гетеротрофного бактериопланктона (Гаретова, 2010). Такие показатели характерны для акваторий, испытывающих загрязнение УВ с высокой напряженностью процессов их окисления (Atlas, 1993).

В устье эстуарного водотока (ст. 7) приливо-отливная динамика состава алканов характеризуется увеличением в отлив доли короткоцепочечных гомологов, в том числе жидких, доли водорослевых *n*-алканов и снижением доли алканов, входящих в состав фитопланктона по сравнению с приливными водами. Доля бактериальных *n*-алканов существенно не изменялась. Величина CPI = 2,46 в результирующем потоке из лагуны характерна для трансформированных биогенных УВ.

Использование биомаркеров для идентификации нефтяных и биогенных УВ позволило пересмотреть полученные ранее результаты об уровнях антропогенного углеводородного загрязнения воды устьевой области р. Токи (табл.2).

В июле 2010 г. в период совпадения речного паводка с низким уровнем прилива было зафиксировано самое высокое за период наблюдения содержание НУ в речной воде (2,08 мг/л). В устье реки (ст. 2) концентрация НУ снижалась почти в 14 раз, а в стоке из лагуны (ст. 6) в 23 раза по сравнению с речной водой.

Таблица 2

## Оценка состава УВ отливных вод эстуария р. Токи (июль 2010 г.)

Показатели	Ст. 1 (река)	Ст. 2 (устье реки)	Ст. 6 (сток из лагуны)
Соленость воды, ‰	0,1	1,3	4,6
Общее содержание УВ, мг/дм <sup>3</sup>	2,08	0,15	0,09
Превышение ПДК	41,6	3,0	1,8
$\Sigma(C_{11}-C_{13}),\%$ (жидкие)	40,7	6,4	22,0
$\Sigma(C_{15}, C_{17}, C_{19}),\%$ (фитопланктон)	4,5	1,9	16,3
$\Sigma(C_{21}, C_{23}, C_{25}),\%$ (водоросли)	6,6	14,0	5,3
$\Sigma(C_{16}, C_{20}-C_{24}),\%$ (бактерии)	38,5	78,5	48,5
Сумма биогенных <i>n</i> -алканов, %	49,6	94,4	70,1
Нефтяные УВ, мг/л	1,05	0,008	0,02
Превышение ПДК	21	отс.	отс.

Распределение маркеров в составе фракции *n*-алканов также существенно изменяется: к устью реки закономерно уменьшается доля короткоцепочечных гомологов, в том числе доля жидких *n*-алканов уменьшается в 6 раз по сравнению с водой ст. 1. В стоке из лагуны (ст. 6) доля жидких *n*-алканов вновь увеличивается. Но здесь они, вероятнее всего представлены продуктами микробиологической трансформации природных высокомолекулярных соединений.

Сумма УВ биогенного генезиса (водорослевых, бактериальных и алканов, синтезируемых фитопланктоном) в речной воде составляет около 50 %, в воде устья – 94,4 %, а в стоке из лагуны 70,1% от суммарного содержания УВ. За их вычетом, на долю нефтяных УВ в речной воде приходится около 50%, т.е. содержание НУ в общей сумме определяемых УВ в 2 раза ниже, что соответствует 21 ПДК против определяемого 41,6 ПДК. В воде устья р. Токи и в стоке из лагуны УВ имеют преимущественно биогенное происхождение. Даже с учетом жидких *n*-алканов, имеющих смешанный генезис, содержание УВ не превышает уровня ПДК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, источниками УВ в воде эстуария р. Токи являются НУ поступающие с речным стоком, а также биогенные УВ, образующиеся непосредственно в лагуне при микробиологической трансформации ОВ различного генезиса. Вклад биогенных УВ в определяемый уровень нефтяного загрязнения может достигать от 50 до 90 % от общего содержания УВ. Установлено, что основную долю в общую массу биогенных УВ вносят бактерии. По уменьшению вклада организмы располагаются в следующем порядке: бактерии > макрофиты > фитопланктон. Проведенные исследования содержания и молекулярного состава УВ в воде устьевой области р. Токи показали, что природные процессы могут формировать уровни УВ, сопоставимые с величиной ПДК для нефтяных УВ и значительно выше, что необходимо учитывать при разработке нормативов допустимого воздействия на устьевые области рек Дальневосточного побережья России.

### ЛИТЕРАТУРА

Гаретова Л.А., Каретникова Е.А. 2010. Гидрохимические и микробиологические показатели в оценке экологического состояния малых эстуарных систем (на примере оз. Токи) // Известия ТИНРО. Т. 162. С. 294–305.

- Гаретова Л.А. 2013а.** Углеводороды в лагунном эстуарии Татарского пролива // Известия ТИНРО. Т. 172. С. 196–207.
- Гаретова Л.А. 2013б.** Характеристика стока органических веществ и бактериопланктона в устьевой области малой реки Токи (Татарский пролив) // Жизнь пресных вод. Вып.1. Владивосток: Дальнаука. С174–186.
- Немировская И.А. 2004.** Углеводороды в океане (снег-лед-вода-донные осадки). М.: Научный мир. 328 с.
- Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н. 2009.** Происхождение углеводородов в донных осадках Ивановского водохранилища // Водные ресурсы. Т. 36. № 3. С. 354–362.
- Немировская И.А. 2011.** Особенности распределения углеводородов в дельте Северной Двины во время половодья // Геохимия. № 8. С. 863–874.
- Пересыпкин В.И., Смуров А.В. и др. 2011.** Состав органического вещества воды, взвеси и донных осадков залива Нячанг (Вьетнам, Южно-Китайское море) // Океанология. Т. 51. № 6. С. 1020–1029.
- Atlas R.M. 1993.** Bacteria and bioremediation of marine oil spills // Oceanus. V. 36. № 2. P. 71–80.
- Nishimura M., Baker E.W. 1986.** Possible origin of n-alkanes with remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 50. N. 2. P. 299–305.
- Kennicutt M.C., Jeffrey L.M. 1981.** Chemical and GC-MS characterization of marine dissolved lipids // Mar. Chem. N 10. P. 367–387.