

ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОЗЕРА БАЙКАЛ

В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, О.А. Михайленко, К.Ю. Дергачев

Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону
Valentina.E.Kotova@gmail.com, y.andreev@gidrohim.com,
o.mikhaylenko@gmail.com, kostia.dergachyov@yandex.ru

Аннотация. С целью изучения углеводородного загрязнения озера Байкал в пробах донных отложений, отобранных в северо-западной части озера в 2013–2015 гг. и 2019 г., определены массовые доли алифатических и полициклических ароматических углеводородов и проведена идентификация возможных источников их поступления.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), алифатические углеводороды, источники поступления, донные отложения, озеро Байкал.

Среди углеводородов, входящих в состав нефтепродуктов, две группы представляют особый интерес у ученых – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и алифатические углеводороды (АУ). ПАУ – одни из наиболее опасных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды, обладают высокой токсичностью и канцерогенностью. АУ – максимальные по содержанию компоненты нефтепродуктов [1].

Важность и необходимость исследования экологического состояния воды о. Байкал – крупнейшего природного резервуара пресной воды в мире – не вызывает сомнения, поскольку ПАУ могут нанести вред уникальному биогеоценозу озера, а идентификация происхождения углеводородов поможет выявить главный источник загрязнения углеводородами уникального озера.

Цель данной работы заключается в определении ПАУ и алифатических углеводородов, а также установлении возможных источников их поступления в донные отложения озера Байкал.

В качестве объекта исследования выбраны несколько областей северо-западной части озера, попадающей под влияние Байкало-Амурской магистрали. Пробы донных отложений были отобраны в 2013–2015 гг. и 2019 г. в непосредственной близости к с. Байкальское (проба 1 и 2 – 0,5 и 1 км от берега соответственно), г. Северобайкальск (проба 3 и 4 – 0,5 и 1 км от берега соответственно) и г. Нижнеангарск (проба 5 – 0,5 км от берега) – крупным туристическим центрам с развитыми

рыболовством, охотой, лесозаготовкой и животноводством.

В пробах донных отложений определяли массовые доли 15 ПАУ: нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен (Phe), антрацен, флуорантен (Flu), пирен (Py), бензо[а]антрацен (B[a]A), хризен (Chry), бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен (B[a]P), дибензо[а,h]антрацен, бензо[g,h,i]перилен (B[g,h,i]P), индено[1,2,3-cd]пирен (In[cd]P); а также алифатических углеводородов ($C_{10}H_{22}$ – $C_{40}H_{82}$ – далее C_{10} – C_{40}).

Способ подготовки проб донных отложений для определения групп ПАУ и АУ заключался в экстракционном извлечении смесью органических растворителей из матрицы твердого образца; очистке, концентрировании экстрактов и их разделении на фракции изучаемых групп веществ методом колоночной хроматографии на силикагеле [2] и хроматографическом анализе. Определение ПАУ проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием [3], АУ – методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором.

Идентификацию источников поступления углеводородов проводили путем расчета ряда критериев на основании массовых долей ПАУ и АУ, реперные значения которых представлены в таблицах 1, 2.

Результаты определения групп углеводородов представлены в таблице 3. Во всех проанализиро-

Таблица 1. Критерии для идентификации источников поступления углеводородов по фракции ПАУ [4]

Критерий	Петрогенный источник	Смешанный источник	Пирогенный источник	
			Горение нефтепродуктов	Горение древесины, угля, травы
$Flu / (Flu + Py)$	< 0,4	–	0,4–0,5	> 0,5
$B[a]A / (B[a]A + Chry)$	< 0,2	0,2–0,35	> 0,35	
$In[cd]P / (In[cd]P + B[g,h,i]P)$	< 0,2	–	0,2–0,5	> 0,5
$(Flu + Py)/(Chry + Phe)$	< 0,5	–	> 0,5	

Таблица 2. Критерии для идентификации происхождения углеводородов по фракции АУ [5]

Критерий	Происхождение углеводородов в зависимости от значения критерия	
$CPI = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{C_{25-31}}{C_{26-32}} + \frac{C_{25-31}}{C_{24-30}} \right)$	≤ 1 нефтяные углеводороды	> 1 биогенные углеводороды
$CPI\ 2 = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{C_{25-35}}{C_{24-34}} + \frac{C_{25-35}}{C_{26-36}} \right)$	≤ 1 углеводороды бактериального или нефтяного происхождения	> 1 автохтонные углеводороды
$Alkterr = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{\sum C_{14-38}}$	< 0,2 автохтонные углеводороды	> 0,2 аллохтонные углеводороды

ванных донных отложениях обнаружены 15 приоритетных ПАУ. Максимальные массовые доли суммы ПАУ и бензо[а]пирена найдены в 2015 г. практически для всех проб. Самыми высокими значениями упомянутых показателей в целом характеризуется район с. Байкальского – 562 нг/г и 25 нг/г соответственно. Доминирующими ПАУ в большинстве проб выступают фенантрен, флуорантен, бензо[б]флуорантен и нафталин. Известно [6], что последние (кроме нафталина) являются веществами-индикаторами процессов горения, в том числе присутствия выхлопных газов транспорта.

Для районов с. Байкальского и г. Северобайкальска выявлены некоторые закономерности в изменении суммарного содержания ПАУ в зависимости от глубины отбора проб. В районе с. Байкальского наблюдается уменьшение значения с удаленностью от берега (увеличением глубины), что может быть связано с разбавлением и уменьшением влияния загрязнения, привнесенного р. Рель. Обратная ситуация отмечена для района г. Северобайкальска – накопление и концентрирование ПАУ в донных отложениях.

Схожий состав АУ был выявлен во всех исследованных пробах донных отложений – от C_{20} до C_{35} – с доминирующими пиками высокомолекулярных нечетных гомологов C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} . Максимальными массовыми долями АУ характеризуется район с. Байкальское. Также все районы имели высокие содержания углеводородов в 2014 и 2019 гг. Для районов г. Северобайкальска и с. Байкальского практически во всех случаях отмечено увеличение содержания АУ с увеличением глубины, что может быть связано с затруднением процессов деградации (фото- и биохимического окисления). Длинноцепочечные нечетные АУ, в основном C_{27} , C_{29} , C_{31} , входят в состав эпитикулярного воска наземных растений, а C_{23} и C_{25} преобладают в воскоподобных веществах плавающих пресноводных макрофитов [7].

Для идентификации источников поступления углеводородов по фракции ПАУ рассчитаны значения критериев (табл. 1), значения которых представлены в виде графиков взаимной зависимости (рис. 1).

Таблица 3. Результаты определения ПАУ и АУ

Показатель	Год	Значение показателя для пробы				
		1	2	3	4	5
Суммарная массовая доля ПАУ, нг/г	2013	28	–	35	67	55
	2014	20	104	46	86	29
	2015	562	121	78	101	135
	2019	161	51	66	38	152
Массовая доля В[а]Р, нг/г	2013	0,6	–	0,9	2,1	2,0
	2014	0,6	0,7	1,7	0,8	1,2
	2015	25,0	2,3	0,4	1,4	1,4
	2019	7,5	1,5	1,6	0,8	4,3
Преобладающие ПАУ (содержание, %)	2013	Naph (14); Phe (17); B[b]F (23)	Naph (16); Phe (19); B[b]F (13)	Phe (17); Flu (11); B[b]F (23)	Phe (16); Flu (13); B[b]F (13)	Phe (15); Flu (13); B[b]F (16)
	2014	Naph (16); Phe (22); B[b]F (12)	Phe (36); Flu (19); Py (10)	Phe (15); Flu (14); B[b]F (12)	Phe (5); Flu (4); Chry (74)	Naph (14); Phe (17); Flu (15)
	2015	Phe (25); Flu (16); Py (10)	Naph (28); Phe (30); Flu (9)	Naph (42); Phe (27); Flu (8)	Naph (32); Phe (28); In[cd]P (8)	Naph (30); Phe (30); Flu (7)
	2019	Phe (22); Flu (16); B[b]F (15)	Naph (13); Phe (25); B[b]F (11)	Naph (21); Phe (27); B[b]F (10)	Naph (18); Phe (32); Flu (9)	Naph (17); Phe (17); Flu (20)
Суммарная массовая доля АУ, мкг/г	2013	3,80	–	5,20	0,99	0,48
	2014	0,45	9,70	1,00	2,00	0,38
	2015	1,10	1,50	0,56	0,82	0,94
	2019	1,50	27,0	0,42	0,69	1,60
Преобладающие АУ (содержание, %)	2013	C ₂₅ (12); C ₂₇ (41); C ₂₉ (13)	–	C ₂₅ (14); C ₂₇ (29); C ₂₉ (13)	C ₂₃ (12); C ₂₅ (15); C ₂₇ (26)	C ₂₅ (12); C ₂₇ (19); C ₂₉ (14)
	2014	C ₂₅ (13); C ₂₇ (32); C ₂₉ (14)	C ₂₅ (14); C ₂₇ (36); C ₂₉ (12)	C ₂₃ (11); C ₂₅ (15); C ₂₇ (27)	C ₂₅ (13); C ₂₇ (23); C ₂₉ (11)	C ₂₅ (13); C ₂₇ (20); C ₂₉ (15)
	2015	C ₂₅ (12); C ₂₇ (26); C ₂₉ (14)	C ₂₃ (12); C ₂₅ (14); C ₂₇ (31)	C ₂₃ (12); C ₂₅ (15); C ₂₇ (28)	C ₂₃ (14); C ₂₅ (16); C ₂₇ (24)	C ₂₃ (13); C ₂₇ (18); C ₂₉ (13)
	2019	C ₂₅ (14); C ₂₇ (34); C ₂₉ (13)	C ₂₅ (13); C ₂₇ (50); C ₂₉ (12)	C ₂₃ (11); C ₂₅ (12); C ₂₇ (17)	C ₂₃ (12); C ₂₅ (13); C ₂₉ (19)	C ₂₃ (15); C ₂₅ (13); C ₂₇ (15)

Примечание. – определение не проводили.

Как видно из рисунка 1, в целом для всех изученных проб смешанным источником поступления углеводородов с преобладанием пирогенного характеризуются районы озера Байкал около с. Байкальского (0,5 км от берега) и около г. Нижнеангарска (0,5 км от берега); в остальных районах

озера выявлено смешанное происхождение с преобладанием петрогенного. Если рассматривать источники поступления ПАУ каждого отдельно взятого района во временных рамках, то можно отметить тенденцию увеличения доли петрогенного источника. Несомненно, эмиссия углеводородов,

образованных в результате лесных пожаров, охватывающих леса Прибайкалья ежегодно, имеет доминирующее значение, однако в последние годы повышается доля ПАУ, образованных при сгорании топлива различных видов транспорта и поступивших с поверхностными смывами с автодорог.

Таким образом, показана возросшая антропогенная нагрузка за счет развития туристической отрасли данного региона.

При изучении критериев по группе АУ (табл. 2) все рассчитанные значения СР I и СР I 2 (показателя для длинноцепочечных АУ) превышали 1 и составили 3,4–14,2 и 2,5–11,4 соответственно, а индексы Alkterr были выше 0,2 (0,35–0,67). Этот факт свидетельствует о том, что найденные АУ являются биогенными и аллохтонными (образованными в самом водном объекте).

Выводы, сделанные по итогам идентификации происхождения углеводородов по группе АУ, подтверждаются преобладанием в пробах донных отложений высокомолекулярных нечетных гомологов.

Результаты работы показали, что во всех исследованных пробах донных отложений озера Байкал обнаружены 15 приоритетных ПАУ и АУ от C_{20} до C_{35} ; наибольшим углеводородным загрязнением характеризуется район с. Байкальско-го; идентификация источников поступления по фракции АУ показала биогенное происхождение углеводородов – остатки высших растений, а по фракции ПАУ – смешанный источник с увеличивающейся от года к году долей петрогенных веществ, привнесенных из выхлопных газов транспорта, топлива и др.

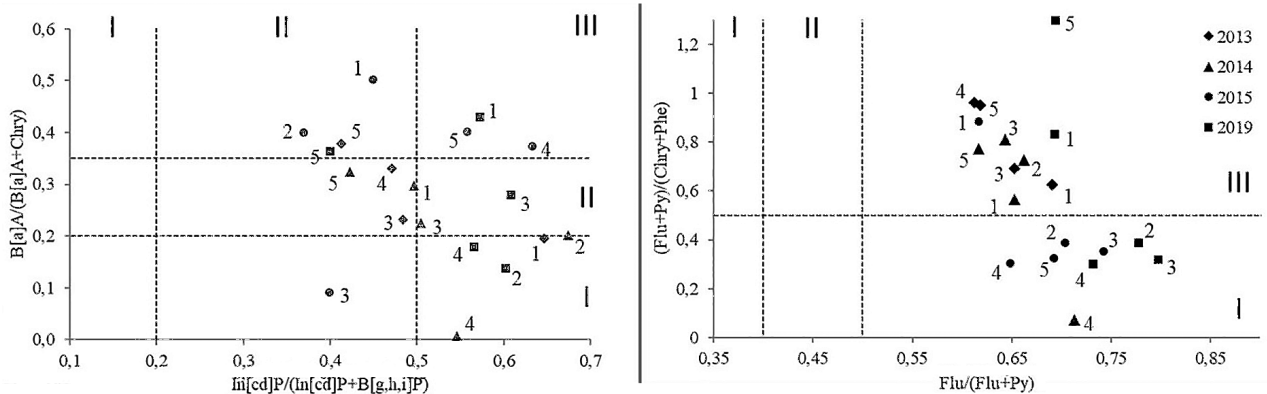


Рис. 1. Результаты идентификации источников поступления углеводородов по фракции ПАУ

Примечание. Римскими цифрами обозначены области источников поступления углеводородов: I – петрогенный; II – смешанный; III – пирогенный.

Список литературы

1. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография. Ростов н/Д.: НОК, 2008. 222 с.
2. Пат. 2646402 Россия, МПКG01N 1/28. Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / Котова В.Е., Андреев Ю.А.; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715. заявл. от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.
3. РД52.24.537–2019. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием. Ростов н/Д., 2019, 47 с.
4. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // *Org. Geochem.*, 2002. № 33. P. 489–515.
5. Zhang S., Li S., Dong H., Zhao Q., Lu X., Shi J. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: Evidence based on macroelements and n-alkanes // *Marine Pollut. Bull.* 2014. Vol. 88. No. 1–2. P. 389–397.
6. Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea // *Environ. Pollut.* 2002. Vol. 119. P. 91–98.
7. Yu Y., Li Y., Guo Z., Zou H. Distribution and sources of n-alkanes in surface sediments of Taihu Lake, China // *Archives of Environmental Protection.* 2016. Vol. 42. No. 1. P. 49–55.

A STUDY OF THE HYDROCARBON COMPOSITION OF BAIKAL LAKE SEDIMENTS

V.E. Kotova, Yu.A. Andreev, O.A. Mikhaylenko, K.Yu. Dergachev

Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don
Valentina.E.Kotova@gmail.com, y.andreev@gidrohim.com,
o.mikhaylenko@gmail.com, kostia.dergachyov@yandex.ru

Abstract. We report the results of hydrocarbon group component contamination assessment of Baikal Lake. Our aim was to study the hydrocarbon group mass content of aliphatic (AH) and priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the lake sediments and to identify hydrocarbon sources. Therefore, we analyzed sediments collected in the northwestern part of Baikal Lake: near Baikalskiy settlement (0.5 and 1 km from the coast), Severobaikalsk (0.5 and 1 km from the coast) and Nizhneangarsk (0.5 km from the coast) in 2013–2015 and 2019. Each of 15 priority PAH in the sediment samples was determined. Near Baikalskiy settlement in 2015, the maximum summary PAH and benzo[a]pyrene mass content, 562 ng/g and 25 ng/g, respectively, was measured. In all the samples, a similar AH composition, from C₂₀ to C₃₅, with dominant peaks of high-molecular odd homologues C₂₃, C₂₅, C₂₇, C₂₉ was found. PAH source identification showed the most mixed source with dominant pyrogenic for following lake parts: Baikalskiy settlement (0.5 km from the coast), and Nizhneangarsk (0.5 km from the coast). The rest of samples had the most mixed with dominant petrogenic source. However, the tendency of petrogenic compound percentage increasing is observed. Therefore, the increased anthropogenic load due to the development of the tourism industry in the region is shown. AC source identification revealed biogenic and autochthonous hydrocarbon source. The conclusion is confirmed by the predominance of high-molecular odd homologues in Baikal Lake sediment samples.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), aliphatic hydrocarbons, sources, sediments, Baikal Lake.

References

1. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. *Problemy neftyanogo zagryazneniya presnovodnykh ekosistem: monografiya*. [Problems of oil pollution of freshwater ecosystems: monograph]. Rostov-on-Don: NOK, 2008. 222 p. (In Russian)
2. Pat. 2646402 Russia, МПКG01N 1/28 Sposob podgotovki prob dlya opredeleniya alifaticheskikh i politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v donnykh otlozheniyakh. [A way of sample preparation for aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons determination in bottom sediments] / Kotova V.E., Andreev Yu.A.; zayavitel' i patentoobladatel' FGBU «Gidrokhimicheskii institut». № 2017106715. zayavl. ot 28.02.2017; opubl. 05.03.2018. (In Russian).
3. RD 52.24.537–2019. *Massovaya dolya politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v donnykh otlozheniyakh. Metodika izmereniya metodom vysokoeffektivnoy zhidkostnoy khromatografii so spektrofluorimetricheskimi detektirovaniem*. [Mass content of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. Measurement technique by high performance liquid chromatography with spectrofluorimetric detection]. Rostov-on-Don, 2019. 47 p. (In Russian).
4. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 2002. No. 33. P. 489–515. (In English).
5. Zhang S., Li S., Dong H., Zhao Q., Lu X., Shi J. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: Evidence based on macroelements and n-alkanes. *Marine Pollut. Bull.* 2014. Vol. 88. No. 1–2. P. 389–397. (In English).
6. Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ. Pollut.* 2002. Vol. 119. P. 91–98. (In English).
7. Yu Y., Li Y., Guo Z., Zou H. Distribution and sources of n-alkanes in surface sediments of Taihu Lake, China. *Archives of Environmental Protection.* 2016. Vol. 42. No.1. P. 49–55. (In English).