

ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В КАСПИЙСКОМ МОРЕ В 2017–2021 гг.

Д.Р. Светашева¹, М.А. Очеретный², Э.Р. Азизов³

^{1,2} Каспийский морской научно-исследовательский центр

³ ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть

¹ Мл. науч. сотр.; e-mail: svetashadr@yandex.ru

² Науч. сотр.; e-mail: netstormmaktatis@gmail.com

³ Инженер по охране окружающей среды (эколог) 2-й категории; e-mail: eldar.aziov@lukoil.com

В статье описаны результаты изучения полициклических ароматических углеводородов в морской среде Северного Каспия и Среднего Каспия. На основе материалов, собранных в период 2017–2021 гг., описана пространственная и временная динамика изменения концентрации полиаренов. Исследования проводились по результатам производственного экологического мониторинга лицензионных участков недропользования в северной и средней частях Каспийского моря. Анализ данных производственного экологического мониторинга проводился стандартными статистическими методами. Следует отметить, что характерной особенностью сезонной изменчивости концентрации ПАУ в Северном Каспии является наблюдаемое практически весь исследуемый период повышение содержания ПАУ весной. Общей чертой динамики ПАУ в северной части моря можно назвать тенденцию к увеличению концентрации с 2017 по 2020 г. и снижение содержания ПАУ в 2021 г. Постоянных сезонных закономерностей в изменчивости содержания ПАУ на акватории Среднего Каспия не выявлено. Для каждого из исследуемых компонентов ПАУ был установлен диапазон концентрации и доля от суммы всех полиаренов. В результате работы была выявлена динамика содержания в воде таких маркерных углеводородов, как пирен, бенз(а)пирен, фенантрен, аценафтен, антрацен, хризен и нафталин. Отмечено, что в 2019 г. произошло перераспределение массовой доли основных компонентов полиаренов. Наиболее распространенными в водах Каспийского моря были аценафтен, фенантрен и нафталин. Анализ молекулярно-диагностических соотношений говорит о наличии антропогенных и природных источников полиаренов и о смешанном происхождении углеводородного загрязнения в Каспийском море. С помощью корреляционного анализа выявлен ряд закономерностей. В Северном Каспии существует устойчивая обратная связь между отношениями (пирен + бенз(а)пирен)/(фенантрен + хризен) и фенантрен/антрацен, а также прямая связь между соотношениями: нафталин/фенантрен и антрацен/(антрацен + фенантрен). Анализ корреляционных взаимосвязей индикаторных соотношений в Среднем Каспии не выявил каких-либо зависимостей, что может говорить о разнообразии источников загрязнения полиаренами.

Ключевые слова: Северный Каспий, Средний Каспий, углеводородное загрязнение, полиарены, идентификация источников загрязнения, природный фон, загрязнение морской среды, индикаторные соотношения

DOI: 10.55959/MSU0579-9414.5.80.3.9

ВВЕДЕНИЕ

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) представляют собой класс неполярных летучих органических соединений, состоящих из двух или более бензольных колец, соединенных линейным, угловым или кластерным образом. ПАУ – стойкие загрязнители, обладают токсичным, канцерогенным, тератогенным и мутагенным эффектом, поэтому исследования загрязнения полиаренами проводятся повсеместно. В то же время добываемые на шельфе нефтяные углеводороды (НУ) являются естественными природными компонентами окружающей среды. Иностранные исследователи утверждают, что вклад природных источников в загрязнение морской среды углеводородами состав-

ляет до 46% от общего объема углеводородов, поступающих в Мировой океан [Петрова и др., 2008; Yuanxin, et al., 2020; Tere et al., 2024].

Углеводороды близкие или идентичные нефтяным по составу выделяются в морскую среду морскими организмами в результате биосинтеза и распада сложных органических соединений природного происхождения. Эти вещества являются биогенными источниками загрязнения углеводородами [Одинцова, Бачурин, 2011]. Зачастую они вносят значительный вклад в загрязнение моря и формируют природный фон. Каспийское море, особенно его северная часть, является высокопродуктивным водоемом [Петрова и др., 2008; Yuanxin et al., 2020; Younis et al., 2023].

Помимо биогенных к естественным источникам поступления нефтяных углеводородов (НУ) в морскую среду относят подводные миграционные выходы нефтесодержащих подземных флюидов на морском дне в районах разгрузки прилегающих снизу нефтегазоносных структур, обнаруженных во многих районах Мирового океана. Подобные явления нередко происходят и в Каспийском море [Островская и др., 2009].

Биогеохимический углеводородный фон формируется как за счет природных (доантропогенных) уровней, так и в результате антропогенного загрязнения НУ. В работах И.А. Немировской отмечается, что наибольшая концентрация НУ в Мировом океане зачастую приурочена к устьям рек. Многообразие форм нахождения нефти в море, путей ее миграции зависят не только от состава и свойств углеводородов, но и от физических и химических условий среды. Наиболее интенсивно процессы рассеивания и концентрирования протекают в барьерных зонах, к которым относится зона маргинального фильтра устьевого области дельты р. Волги, где происходит смешение речной и морской воды. Однако разнообразие постоянно меняющихся гидрохимических условий данной области осложняет определение современного природного фона [Немировская, 2013; Немировская, 2020; Одинцова, Бачурин, 2011]. Значительное влияние на распределение НУ в толще воды оказывает соленость и стратификация водных масс. Наиболее благоприятные условия для окисления органических соединений формируются в условиях свободного доступа кислорода, притока биогенных элементов и большой численности бактерий. Такие условия чаще всего складываются в период половодья в устьевых областях рек, кроме того, высокое содержание взвеси в толще воды способствует образованию коллоидов с поверхностно-активными веществами и дальнейшему их осаждению [Одинцова, Бачурин, 2011].

Фактором, ограничивающим растворение нефти в воде, является минерализация вод [Немировская и др., 2017]. В условиях морской соленой воды растворенные формы углерода переходят во взвешенные, здесь же возникают условия для развития фитопланктона и активного фотосинтеза, что, в свою очередь, приводит к накоплению биогенных углеводородов [Одинцова, Бачурин, 2011].

В работе Т.А. Одинцовой [Одинцова, Бачурин, 2011] отмечается, что значительным недостатком современной системы нормирования НУ в окружающей среде является игнорирование природного углеводородного фона и продуктов преобразования НУ, не являющихся объектами контроля. Водорастворимые органические соединения, образующиеся в результате разрушения нефти, обладают ток-

сичными свойствами [Немировская и др., 2017]. В качестве решения проблемы идентификации происхождения загрязнений в отечественной и зарубежной литературе предлагается подход, основанный на использовании геохимических маркеров [Хаустов, Редина, 2014].

Благодаря стойкости к биохимическим преобразованиям, свойственной большинству полиаренов, они занимают особое место в системе мониторинга, кроме того, многие из них являются маркерными элементами для различных источников нефтяного загрязнения [Другов, Родин, 2000; Немировская и др., 2017]. С помощью хроматографии, зная состав смеси углеводородов, можно сказать, к каким именно нефтепродуктам относится данное загрязнение, что позволяет выявить источник загрязнения. Количество ПАУ в нефтяной смеси обычно не превышает 10%, однако маркерными элементами чаще всего выступают именно полиарены. Так, пирен и бенз(а)пирен – маркеры пирогенных процессов, указывают на поступление свежих продуктов горения топлива, фенантрен – на присутствие полиаренов терригенного происхождения, а хризен имеет в основном биогенный генезис [Одинцова, Бачурин, 2011]. Несмотря на принадлежность полиаренов к стойким органическим загрязнителям, они подвергаются трансформации и мигрируют в средах на достаточно большие расстояния, этот факт необходимо учитывать при установлении источников загрязнения ПАУ [Хаустов, Редина, 2014].

В исследованиях [Yuanxin et al., 2020] было установлено, что загрязнение прибрежных районов и пространственно-временное распределение ПАУ в урбанизированных полузакрытых заливах Китая остается относительно нехарактерным. В данной работе представлены результаты измерений 15 приоритетных полиаренов в воде и донных отложениях залива Цзяочжоу, а также оценка их источников. Общие концентрации ПАУ в заливе имели высокую изменчивость и значительные сезонные колебания. Анализ молекулярно-диагностических соотношений показал, что пирогенный источник был основным источником ПАУ в заливе [Yuanxin et al., 2020].

Многочисленные исследования посвящены изучению уровня загрязнения ПАУ и их потенциальных источников в поверхностных водах китайских рек, таких как Желтая, Янцзы, Сунгхуа и Жемчужная. По результатам этих исследований авторы утверждают, что загрязнение полиаренами неразрывно связано с уровнем социально-экономического развития в данной местности, видами промышленности и наличием речного транспорта. Комплексные исследования приходят к выводу о том, что ПАУ в окружающей среде образуются как из природных, так и из антропогенных источников. Однако антропогенная дея-

тельность, включая сжигание угля и нефти, различные отходы химического производства, транспорта, промышленные стоки и аварии с разливами нефти, являются основными источниками ПАУ в окружающей среде. Для отслеживания источников выбросов ПАУ в этом исследовании использовались соотношения антрацен/(антрацен + фенантрен) [Wang et al., 2018; Naiyan et al., 2021].

Однако нельзя однозначно использовать опыт зарубежных исследователей в российских условиях, невозможность эта обусловлена различием природных условий, включая наличие сезонности. При разных условиях освещенности, температуры и влажности ряды стабильности ПАУ в зимний и летний периоды различны [Хаустов, Редина, 2014].

В исследованиях Е.В. Островской установлено, что в зоне смешения речной и морской воды устьевой области р. Волги состав НУ претерпевает значительные изменения за счет трансформации и деградации как антропогенных, так и природных соединений. Поэтому сток НУ незначительно влияет на их состав в море [Островская и др., 2009]. Исследования и идентификация состава ПАУ в 2012–2014 гг. в Каспийском море указывают на смешанный характер источников загрязнения ПАУ [Островская и др., 2016].

Оценка вклада природных источников в загрязнение вод НУ, распределение источников в морской среде, а также разделение естественной и антропогенной составляющих необходимо для решения природоохранных задач и задач снижения загрязнения морской среды органическими соединениями.

Данное исследование направлено на решение актуальной научно-технической проблемы, связанной с выявлением источников нефтяного загрязнения морей в рамках совершенствования нормативной и методической базы организации мониторинга состояния и загрязнения морской среды.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились по данным результатов производственного экологического мониторинга в российском секторе недропользования Северного Каспия и Среднего Каспия. Отбор проб воды на станциях исследуемой акватории производился дважды в год (в весенний и осенний периоды) в течение 5 лет (2017–2021) в границах лицензионного участка «Северный» (в Северном Каспии) и «Центрально-Каспийский» (в Среднем Каспии) ООО «ЛУКОЙЛ-Нижневолжскнефть». В Северном Каспии исследованиями было охвачено 34 станции мониторинга, в Среднем Каспии – 25 станций, таким образом, в результате работы было проанализировано 1180 проб воды в поверхностном и придонном горизонтах.

В работе были исследованы ПАУ в составе нефтяного загрязнения акватории Каспийского моря, а также соотношения его компонентов. Массовая доля ПАУ определялась методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, в соответствии с РД 52.18.800-2013.

Анализ полученных данных проводился с помощью стандартных статистических инструментов Excel. Нахождение функциональных зависимостей между параметрами осуществлялось с помощью корреляционного анализа.

Для установления происхождения полиаренов эффективно использование индикаторных молекулярно-диагностических соотношений определенных гомологов, маркирующих их состав, например отношений концентраций фенантрена и антрацена или флуорантена и пирена [Островская и др., 2007]. К примеру, величина соотношения концентраций фенантрена и антрацена >10 указывает на присутствие петрогенных ПАУ и интенсивный диагенез. Соотношение концентраций нафталина и фенантрена >1 означает новое поступление невыветренных углеводородов [Кленкин и др., 2010; Немировская, 2008; Немировская, 2020; Немировская и др., 2017; Tobiszewski, 2014]. Для определения степени влияния пирогенных источников используется соотношение суммы антропогенных (пирен + бенз(а)-пирен) к сумме природных (фенантрен + хризен) ПАУ. Исследование распределения соотношения между антропогенными и природными ПАУ и преобладание соединений алкильных групп указывает на преимущественно естественное происхождение полиаренов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным, полученным в период 2017–2021 гг., в воде Северного и Среднего Каспия концентрации ΣПАУ характеризовались высокой изменчивостью: колебались от следовых значений (ниже предела обнаружения аналитическим методом) до 0,47 мкг/л, а стандартное отклонение от среднего (C_v) составляет 61–136% за пять лет. При этом следует отметить, что содержание ΣПАУ в северной части моря было незначительно выше, чем в Среднем Каспии (табл. 1).

Наибольшее среднегодовое значение ΣПАУ в водах северной части моря (0,07 мкг/л) наблюдалось весной 2020 г. (рис. 1), а экстремальный максимум (0,47 мкг/л) был зарегистрирован весной 2019 г. в придонном горизонте. Следует отметить, что характерной особенностью сезонной изменчивости концентрации ПАУ в Северном Каспии является наблюдаемое практически весь исследуемый период (кроме 2018 г.) повышение содержания ПАУ весной

(во время половодья). При этом наблюдается прямая зависимость ($r = 0,32$ при $n = 680$, $\alpha = 0,05$) концентрации полиаренов в поверхностном и придонном горизонтах, кроме того, корреляционный анализ показал слабую связь между концентрацией поли-

аренов в поверхностном горизонте и температурой воды ($r = 0,25$ при $n = 680$, $\alpha = 0,05$). Общей чертой динамики ПАУ в северной части моря можно назвать тенденцию к увеличению концентрации в 2017–2020 гг. и снижение содержания ПАУ в 2021 г.

Таблица 1

Статистические параметры концентрации ΣПАУ в водах Каспийского моря

		Среднее значение, мкг/л		Стандартное отклонение, мкг/л		$C_v, \%$		Максимум, мкг/л		Минимум, мкг/л	
		пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Северный Каспий	весна	0,031	0,034	0,04	0,07	91	88	0,16	0,47	0	0
	осень	0,019	0,016	0,03	0,02	117	63	0,10	0,09	0	0
Средний Каспий	весна	0,024	0,028	0,03	0,04	86	109	0,10	0,17	0	0
	осень	0,024	0,017	0,03	0,03	136	61	0,07	0,07	0	0

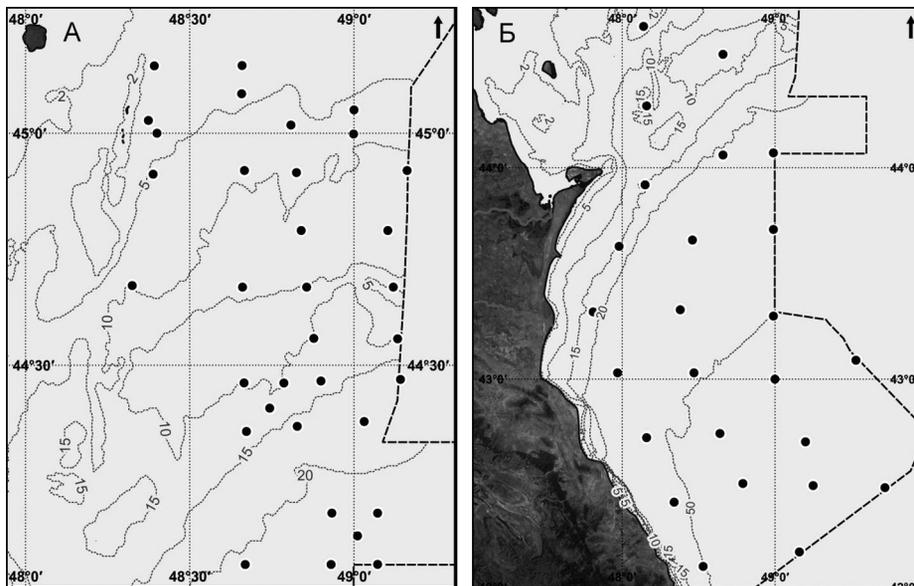


Рис. 1. Годовая (А) и сезонная (Б) динамика концентрации ΣПАУ в воде Северного Каспия и Среднего Каспия 2017–2021 гг. (мкг/л)

Fig. 1. Annual (A) and seasonal (B) dynamics of PAHs concentration in the water of the Northern Caspian and the Middle Caspian 2017–2021 (µg/l)

В водах Среднего Каспия самые высокие среднегодовые значения концентрации ΣПАУ (0,04 мкг/л) обнаруживались весной 2020 г. в придонном горизонте и весной 2021 г. в поверхностном горизонте (см. рис. 1), максимальный уровень ПАУ в данном районе исследований достигал 0,17 мкг/л. Сезонных закономерностей в изменчивости содержания ΣПАУ на данной акватории не выявлено, как и не выявлено зависимостей между концентрацией полиаренов в поверхностном и придонном горизонтах. Кроме того, в этом районе не наблюдается устойчивых тенденций в динамике концентрации ПАУ, что может свидетельствовать о различных источниках поступления полиаренов в морскую среду.

Пространственное распределение полиаренов на исследуемой акватории в течение пяти лет также было весьма мозаичным. На картах показано распределение среднегодовых значений концентрации ΣПАУ. В Северном Каспии наибольшие концентрации регистрировались весной в юго-восточном направлении, на глубине 15–20 м (рис. 2).

Распределение полиаренов в Среднем Каспии также было неоднородным, наибольшие концентрации в поверхностном горизонте отмечены в западной части акватории, а в придонном горизонте – в южной и юго-восточной части, на глубине 50 м и более (рис. 3).

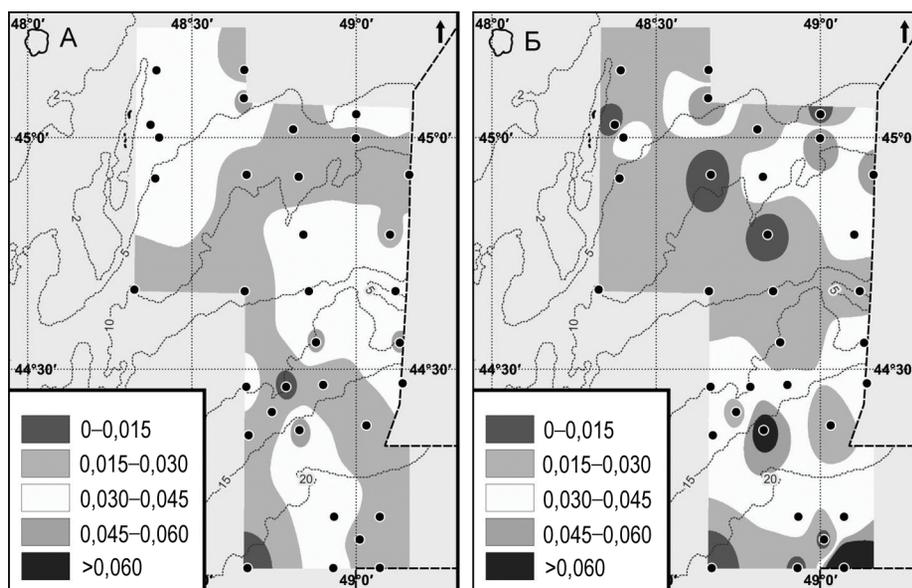


Рис. 2. Пространственное распределение концентраций ΣПАУ в Северном Каспии в 2017–2021 гг.:
А – в поверхностном горизонте; Б – в придонном горизонте (мкг/л)

Fig. 2. Spatial distribution of PAHs concentrations in the Northern Caspian in 2017–2021:
А – in the surface horizon; Б – in the bottom horizon (µg/l)

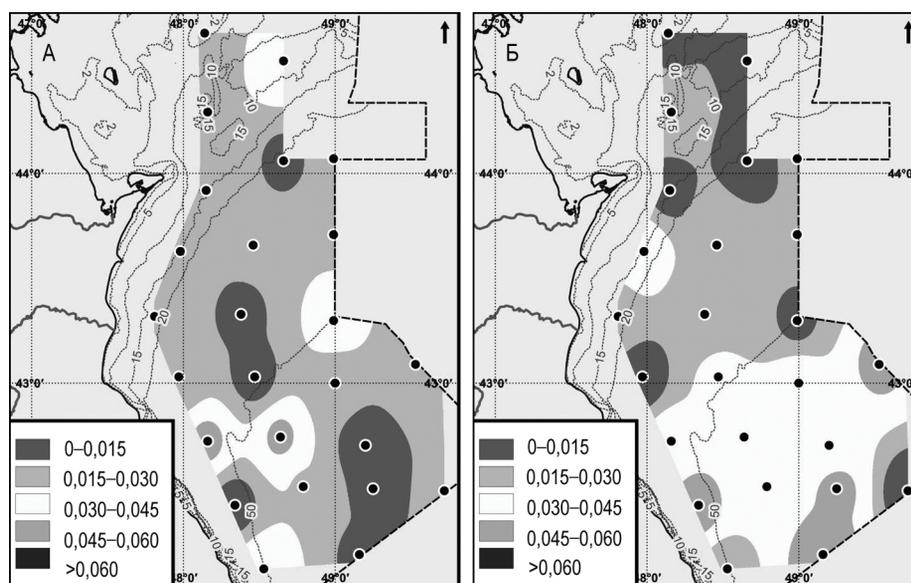


Рис. 3. Пространственное распределение концентраций ΣПАУ в Среднем Каспии в 2017–2021 гг.:
А – в поверхностном горизонте; Б – в придонном горизонте (мкг/л)

Fig. 3. Spatial distribution of PAHs concentrations in the Middle Caspian in 2017–2021:
А – in the surface horizon; Б – in the bottom horizon (µg/l)

Компонентный состав ПАУ был проанализирован по результатам измерения семи приоритетных соединений в поверхностном (пов.) и придонном (дно) горизонтах (табл. 2). Содержание нафталина ($C_{10}H_8$) в воде Северного Каспия в период половодья (весной) 2017 г. не превышало чувствительности метода количественного химического анализа (КХА), в осенний период средняя концентрация нафталина в придонном горизонте была равна 0,0007 мкг/л и

составила 52% от суммы ПАУ. В 2018 г. в Северном Каспии нафталин регистрировался только в меженный период в поверхностном горизонте (31% от суммы ПАУ). Резкое увеличение содержания нафталина наблюдалось в 2019 г., абсолютные значения концентрации весной в поверхностном и придонном слоях выросли до 0,002–0,005 мкг/л, что определяло состав ПАУ лишь на 7–18% соответственно за счет перераспределения состава ПАУ.

В осенний период процентное содержание нафталина достигало 48–54% от суммы концентрации всех полиаренов. Весной 2020 г. в северной части моря концентрация нафталина была максимальной за пять лет (0,03–0,04 мкг/л) и доминировала над другими полиаренами (59–60%), а начиная с осени имела тенденцию к снижению. В период межени 2021 г. нафталин составлял 29–38% ПАУ. Таким образом, в Северном Каспии в период с осени 2019 г. по осень 2020 г. нафталин приходилась основная доля в смеси ПАУ.

Содержание аценафтена ($C_{12}H_{10}$) в северокаспийских водах было подвержено выраженным сезонным колебаниям характерной чертой распределения концентрации является увеличение в период половодья (весной) и снижение в период межени (осенью). Концентрация аценафтена, которая в 2017–2018 гг. была ниже предела обнаружения аналитическим методом, весной 2019 г. составила в поверхностном и придонном горизонтах соответственно 0,02 и 0,01 мкг/л (доля в смеси ПАУ 72 и 42% соответственно), а осенью того же года снизилась в 4 раза, подобная тенденция наблюдалась и в 2020–2021 гг. Самый высокий среднегодовой уровень аценафтена был зарегистрирован весной 2021 г. и составил 62% от суммы всех полиаренов (см. табл. 2).

Сезонный ход концентрации фенантрена ($C_{14}H_{10}$), основным источником которого считается диагенез, в Северном Каспии отличался невысокой изменчивостью, в течение всего периода исследований фенантрен не превышал 0,01 мкг/л (см. табл. 2). Несмотря на низкие абсолютные значения в 2018 г., фенантрен составил в придонном горизонте 41% ПАУ. В 2019 г. из-за перераспределения состава полиаренов, фенантрен не достигал и 20% суммы всех ПАУ.

Антрацен определял состав ПАУ в северной части моря в 2017–2021 гг., его доля колебалась в широком диапазоне от 23% весной 2018 г. в придонном горизонте до 98% в 2017 г. В 2019 г. за счет увеличившегося поступления в морскую среду нафталина доля антрацена сократилась до 0,5–6,3% ПАУ (см. табл. 2).

На акватории Северного Каспия в 2017–2018 гг. содержание пирена ($C_{10}H_{10}$) не превышало чувствительности метода КХА. Количество продуктов горения значительно возросло в 2019 г., весной этого года пирен регистрировался в поверхностном слое, доля его составила 3% от суммы ПАУ. В 2021 г. пирен в придонном горизонте не превышал 3% (см. табл. 2).

Концентрация высокотоксичного бенз(а)пирена ($C_{20}H_{12}$) в северной части моря колебалась в диапазоне от аналитического нуля до 0,0008 мкг/л, сред-

негодовой максимум был зарегистрирован весной 2019 г. в придонном горизонте. Доля бенз(а)пирена в составе ПАУ была незначительной 1–7% (см. табл. 2).

В весенний период 2017–2018 гг. хризен ($C_{18}H_{12}$) в Северном Каспии не превышал аналитического нуля, и резко увеличивался в период летне-осенней межени. Увеличение концентрации хризена осенью может свидетельствовать о развитии автотонной органики в этот период. В 2019 г., напротив, хризен регистрировался только весной, при этом в придонном горизонте его концентрация была выше, чем в поверхностном, в 3 раза, что может свидетельствовать о поступлении аллохтонной органики, в этот период доля хризена составляла до 10%. В 2020 и 2021 гг. хризен регистрировался только осенью (см. табл. 2).

Сезонный ход концентрации нафталина в Среднем Каспии характеризовался значительной изменчивостью. В 2017–2018 гг. в период половодья содержание нафталина было ниже предела обнаружения аналитическим методом. Осенью 2017 г. в Среднем Каспии доля подвижного нафталина в придонном горизонте в среднем формировала состав полиаренов на 50% (табл. 3), в 2018 г. в придонном горизонте – на 23%. В 2019 г. наибольшие значения также регистрировались в придонном горизонте, где в осенний период достигали 44% от суммы полиаренов. В Среднем Каспии наблюдалась аналогичная северной части моря тенденция, максимальная среднегодовая концентрация нафталина была отмечена весной 2020 г. (0,02 мкг/л), а осенью начала снижаться. В Среднем Каспии нафталин преобладал в смеси полиаренов осенью 2019 г. и весной 2020 г.

Концентрация аценафтена в водах Среднего Каспия также имела тенденцию к увеличению. Весной 2021 г. в поверхностном горизонте она достигала многолетнего максимума 0,027 мкг/л (68% ПАУ), однако осенью того же года количество аценафтена снизилось в 2,3 раза (см. табл. 3). Аценафтен, характеризующийся преимущественно антропогенным происхождением, доминировал в составе ПАУ Каспийского моря весной 2019 г. и весь 2021 г.

В период 2017–2018 гг. на акватории Среднего Каспия большую часть суммы ПАУ определял фенантрен, и весной 2018 г. он достигал 99% от суммы ПАУ (0,04 мкг/л). В 2019 г. снизилось количество пирогенных ПАУ, и концентрация фенантрена в 2019–2021 гг. не отличалась высокой изменчивостью, в течение этого периода исследований находилась примерно на одном уровне (0,001–0,005 мкг/л), с 2019 по 2021 г. значения фенантрена составляли от 6 до 16% ПАУ (см. табл. 3).

Средняя концентрация (C_p , мкг/л) ПАУ и их процентная доля от суммы ПАУ в Северном Каспии в 2017–2021 гг.

Параметры	2017		2018		2019		2020		2021	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Нафталин	C_i	0	0	0	0,002	0,006	0,033	0,044	0,014	0,008
	%	0	0	0	7	18	59	60	30	22
	C_i	0	0,001	0,001	0	0,007	0,013	0,012	0,009	0,007
	%	0	52	31	0	54	41	46	38	29
Ацефтаен	C_i	0	0	0	0,021	0,013	0,017	0,020	0,030	0,022
	%	0	0	0	72	42	30	28	62	64
	C_i	0	0	0	0,005	0,004	0,010	0,007	0,013	0,013
	%	0	0	0	30	30	33	27	52	56
Фенантрэн	C_i	0	0	0	0,004	0,002	0,005	0,007	0,004	0,004
	%	0	0	0	12	7	10	9	8	11
	C_i	0	0	0,0006	0,0006	0,002	0,006	0,005	0,002	0,002
	%	0	0	31	41	12	19	20	9	10
Антрацен	C_i	0,001	0,001	0	0,001	0,0005	0,0001	0	0,0002	0,0002
	%	92	90	94	87	2	0,1	0	0,5	0,6
	C_i	0,0005	0,0006	0,0004	0,0003	0	0,002	0,002	0,0002	0,0002
	%	98	44	23	24	0,5	6,1	6,3	1	0,8
Пирен	C_i	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0,001
	%	0	0	0	0	3	0	0	0	3
	C_i	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бенз(а)пирен	C_i	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,001	0,00003	0	0	0,0002
	%	4	5	7	6	3	0	0	0	0
	C_i	0	0,00004	0,00008	0,00007	0,00005	0	0,00005	0	0,00007
	%	0	3	4	5	0	0	0	0	0
Хризен	C_i	0	0	0	0,001	0,003	0	0	0	0
	%	0	0	0	3	10	0	0	0	0
	C_i	0	0,0001	0,0002	0,0004	0	0	0,0002	0	0,0002
	%	0	7	9	30	0	0	1	0	1

Примечание. «0» – ниже предела обнаружения аналитического метода.

Таблица 3

Средняя концентрация (C_p , мкг/л) ПАУ и их процентная доля от суммы ПАУ в Среднем Каспии в 2017–2021 гг.

Параметры	2017		2018		2019		2020		2021	
	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно	пов.	дно
Нафталин	C_i	0	0	0	0,001	0,006	0,015	0,024	0,010	0,006
	%	0	0	0	7	31	60	58	26	19
Нафталин	C_i	0	0,001	0	0,001	0,005	0,006	0,006	0,008	0,003
	%	0	50	0	23	44	17	25	35	19
Аценафтен	C_i	0	0	0	0	0,010	0,008	0,011	0,027	0,021
	%	0	0	0	0	46	32	27	68	70
Аценафтен	C_i	0	0	0	0	0,004	0,017	0,012	0,012	0,011
	%	0	0	0	42	41	52	49	54	66
Фенантрен	C_i	0,0003	0,0004	0,001	0,040	0,003	0,002	0,004	0,002	0,002
	%	19	53	72	99	13	7	9	6	7
Фенантрен	C_i	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,0053	0,0034	0,0024	0,0025
	%	53	33	54	60	18	16	13	10	15
Антрацен	C_i	0,0005	0	0,0004	0,0004	0,0001	0,00004	0,0001	0,0002	0,0002
	%	30	0	28	1	1	0	0	1	1
Антрацен	C_i	0,0006	0,0003	0,0005	0,0003	0,0001	0,005	0,003	0	0
	%	39	20	20	8	1	15	12	0	0
Пирен	C_i	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0
	%	0	0	0	0	0	0	4	0	0
Пирен	C_i	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	%	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Бенз(а)пирен	C_i	0,0001	0	0	0	0,0001	0	0	0,0001	0,0002
	%	6	0	0	0	1	0	0	0	1
Бенз(а)пирен	C_i	0,0001	0	0,0001	0,0002	0	0	0	0	0
	%	6	0	5	6	0	0	0	0	0
Хризен	C_i	0	0	0	0	0,0006	0	0	0	0,0003
	%	0	0	0	0	3	0	0	0	1
Хризен	C_i	0	0	0	0,0001	0	0,0002	0,0001	0	0
	%	0	0	0	3	0	0	0	0	0

Примечание. «0» – ниже предела обнаружения аналитического метода.

Содержание антрацена в средней части моря отличалось значительной изменчивостью. В период 2017–2018 гг. концентрация антрацена колебалась от аналитического нуля до 0,0006 мкг/л, в процентном соотношении к другим ПАУ достигала 39%. С 2019 г. за счет перераспределения содержания компонентов ПАУ антрацен в среднем составлял лишь 2,6% ПАУ. Однако, в осенний период 2020 г. отмечено резкое увеличение концентрации до 0,005 мкг/л (15% от суммы ПАУ) (см. табл. 3).

Пирен на акватории Среднего Каспия был зарегистрирован только в 2020 г. на уровне 0,0015 мкг/л, что составляло 4% ПАУ (см. табл. 3). Изменчивость бенз(а)пирена в Среднем Каспии была низкой, среднегодовые значения изменялись от аналитического нуля до 0,0002 мкг/л, на долю бенз(а)пирена приходилось не более 6% ПАУ (см. табл. 3).

На акватории Среднего Каспия хризен в 2018 г. регистрировался в период межени в придонном горизонте. В 2019 г. в водах акватории он регистрировался только весной, в придонном горизонте. В 2020 г. биопродуктивность в средней части Каспия возросла к осени, хризен был обнаружен в поверхностном и придонном горизонтах, а 2021 г. весной, только в придонном слое. Концентрация хризена за весь период наблюдений колебалась в диапазоне от аналитического нуля до 0,0006 мкг/л, относительно суммы ПАУ была незначительна: от 1 до 3% ΣПАУ (см. табл. 3).

Таким образом, в 2017–2018 гг. в Северном Каспии отмечалась высокая сезонная изменчивость состава ПАУ, в осенний период регистрировалось значительно больше полиаренов, чем весной. В 3 раза увеличилось количество пирогенных ПАУ, были выявлены и соединения природного происхождения. В 2019–2020 гг. наблюдалась обратная тенденция, в меженный период количество полиаренов незначительно снизилось, однако, как и весной, несмотря на увеличение концентрации нафталина, ПАУ естественного происхождения преобладали над антропогенными. Соотношение осредненных по годам данных показывает, что в Северном Каспии в 2017–2018 гг. основной вклад в состав ПАУ вносил антрацен, а в 2019–2021 гг. – аценафтен и нафталин, который указывает на поступление «свежих» ПАУ (см. табл. 3).

В Среднем Каспии в 2017–2018 гг. наблюдались значительные различия в концентрации ПАУ в поверхностном и придонном горизонте. В период 2019–2021 гг. сезонные флуктуации содержания полиаренов были незначительны, при минимальных различиях в количестве ПАУ у поверхности и у дна исследуемой области. Весной 2018 г. наблюдался скачок концентрации фенантрена в придонном слое, что может говорить об интенсификации

процессов разложения либо о локальном диагенезе. Весной 2020 г. было отмечено некоторое увеличение нафталина в поверхностном и придонном слое, осенью того же года в толще воды увеличилось количество антрацена. В средней части моря в 2018 г. в составе ΣПАУ преобладал фенантрен, что говорит о значительном вкладе в загрязнение терригенных НУ. В период 2019–2021 гг., также как и в Северном Каспии, преобладал аценафтен и нафталин.

Соотношения природного фона ПАУ и углеводородов антропогенного происхождения, выявленных в Северном Каспии, выглядит следующим образом (табл. 4).

Анализ полученных индикаторных соотношений в 2017 г. и в первой половине 2018 г. указывают на преобладание пирогенных ПАУ, невысокие концентрации пирена и бенз(а)пирена ввиду полного отсутствия в этот период хризена и фенантрена свидетельствуют об антропогенном загрязнении, источником которого является сжигание топлива. Данный факт подтверждается еще одним пространственным индикаторным соотношением антрацен/(антрацен + фенантрен) > 0,10 и говорит о поступлении на акваторию дизельного масла, сланцевого масла, угля и некоторых видов сырой нефти. Наряду с отсутствием нафталина подобное явление может объясняться слабым развитием автохтонной органики в виду отсутствия фотосинтеза, а также осаждением высокомолекулярной органики, принесенной стоком р. Волги, в зоне смешения речных и морских вод. Однако осенью 2018 г., благодаря интенсивному развитию фитопланктона, увеличилось количество полиаренов биогенного происхождения, отношение (пирен+бензапирен)/(фенантрен+хризен) говорит о преобладании ПАУ природного происхождения. Поступление в воду акватории терригенной ароматики в этот период было на низком уровне фенантрен/антрацен < 10, на фоне чего преобладало поступление нафталина (см. табл. 4).

В течение 2019 г. природный фон ПАУ доминировал над антропогенными полиаренами. Отношение нафталина к фенантрону в 2019 г. говорит о поступлении невыветренного углеводородного загрязнения. Соотношение фенантрена к антрацену свидетельствует о преобладании источников загрязнения ПАУ петрогенного происхождения, что может объясняться высокой сейсмической активностью, как известно, летом 2019 г. в восточной части Северного Каспия зафиксировано землетрясение магнитудой 4,4 балла. Наиболее высокое соотношение в пользу петрогенных ПАУ отмечено в меженный период в поверхностном горизонте (см. табл. 4).

Таблица 4

Соотношение ПАУ антропогенного и природного происхождения в Северном Каспии

Год	Период	Горизонт	(Пирен+бенз(а)пирен)/ (фенантрен+хризен)	Фенантрен/ антрацен	Нафталин/ фенантрен	Антрацен/(антрацен+ фенантрен)
2017	весна	пов.	0	0	0	1
		дно	0	0	0	1
	осень	пов.	0	0	0	1
		дно	0,4	0	0	1
2018	весна	пов.	0	0/0,0005	0	1
		дно	0	0/0,0005	0	1
	осень	пов.	0,1	1,3	1	0,4
		дно	0,1	1,7	0/0,001	0,4
2019	весна	пов.	0,2	0,004/0	0,6	0
		дно	0,2	4,9	2,4	0,2
	осень	пов.	0,05	27,5	3,4	0,03
		дно	0,03	0,002/0	4,5	0
2020	весна	пов.	0,005	186	6,1	0,005
		дно	0	0,007/0	6,7	0
	осень	пов.	0	3,1	2,1	0,2
		дно	0,008	3,2	2,5	0,2
2021	весна	пов.	0	17,0	3,7	0,06
		дно	0,3	19,2	2,0	0,05
	осень	пов.	0	9,6	4,04	0,09
		дно	0,03	13,2	2,93	0,07

Весной 2020 г. соотношение антропогенных и природных ПАУ в поверхностном и придонном горизонтах было аналогичным. Отношение суммы пирена и бенз(а)пирена к сумме фенантрена и хризена, которое составило значения значительно меньше единицы, говорит о преобладании весной и осенью вклада природных источников в загрязнение морской среды ПАУ. Соотношение концентраций фенантрена и антрацена весной в поверхностном слое свидетельствует об активном поступлении углеводородов из горных пород и преобразовании рыхлых осадков. Осенью данные процессы замедляются. Стабильное в течение 2020 г. соотношение концентраций нафталина и фенантрена >1 свидетельствует о постоянном поступлении загрязнения из различных источников. Кроме того, наблюдались сезонные различия в динамике индикаторных соотношений антрацена к сумме изомеров молекулярной массой 178. Если весной они указывали на источники дизельного и сланцевого масла, то в осенний период свидетельствовали об источниках выбросов дизельного топлива и мазута.

Анализ источников загрязнения акватории ПАУ в 2021 г. указывает на активные источники выбросов дизельного топлива и мазута, а также на проявление диагенеза.

Анализ корреляционных взаимосвязей позволяет выявить наиболее тесно связанные индикаторные соотношения. Выявлено, что в Северном Каспии существует устойчивая обратная связь между отношениями (пирен + бенз(а)пирен)/(фенантрен + хризен) и фенантрен/антрацен ($r = -0,47$ при $n = 680$, $\alpha = 0,05$), а также прямая связь между парой соотношений нафталин/фенантрен и антрацен/(антрацен + фенантрен) ($r = 0,50$ при $n = 680$, $\alpha = 0,05$).

Индикаторное соотношение углеводородов антропогенного и природного происхождения, выявленных в Среднем Каспии, представлено в таблице 5.

В 2017–2018 гг. в поверхностном горизонте акватории Среднего Каспия сумма концентраций ПАУ, образующихся при низкотемпературных природных процессах (фенантрен+хризен), была выше суммы концентраций продуктов горения (пирен + бенз(а)пирен). При этом большая часть естественных ПАУ представлена петрогенным фенантеном. Преобладание нафталина регистрировалось только в придонном горизонте осенью 2017 г. Кроме того, в этот период (преимущественно в поверхностном горизонте) содержание антрацена относительно изомеров с молекулярной массой 178 свидетельствует о наличии источников загрязнения дизельными, сланцевыми маслами.

Соотношение ПАУ антропогенного и природного происхождения в Среднем Каспии

Год	Период	Горизонт	(Пирен+бенз(а)пирен)/ (фенантрен+хризен)	Фенантрен/ антрацен	Нафталин/ фенантрен	Антрацен/(антрацен+ фенантрен)
2017	весна	пов.	0,3	0,62	0	0,6
		дно	0	0	0	0
	осень	пов.	0,12	1,4	0	0,4
		дно	0	1,6	1,5	0,4
2018	весна	пов.	0	2,5	0	0,3
		дно	0	94,1	0	0,01
	осень	пов.	0,1	2,7	0	0,3
		дно	0,08	7,43	0,38	0,1
2019	весна	пов.	0	12,9	0,6	0,07
		дно	0,03	61,5	2,01	0,02
	осень	пов.	0	30,8	2,2	0,03
		дно	0	25,0	2,9	0,04
2020	весна	пов.	0	45,0	8,3	0,02
		дно	0,41	31,0	6,3	0,03
	осень	пов.	0	1,04	1,04	0,5
		дно	0	1,10	1,8	0,5
2021	весна	пов.	0,03	9,3	4,7	0,09
		дно	0,7	12,1	2,7	0,07
	осень	пов.	0	26,9	3,5	0,04
		дно	0	57,4	1,2	0,02

В 2019 г. на основании анализа индикаторных соотношений основным источником загрязнения полиароматическими углеводородами можно назвать диагенез. Как и в Северном Каспии, в этот период отношение фенантрена к антрацену превышало 10 единиц. Также как и в северной части Каспия, это может объясняться повышенной сейсмической активностью. Отношение нафталина к фенантрону в 2019 г. большую часть года говорит о поступлении свежих углеводородов.

Весной 2020 г. соотношение ПАУ антропогенного и природного происхождения в поверхностном и придонном горизонтах было идентичным. Отношение суммы пирена и бенз(а)пирена к сумме фенантрена и хризена составило значения значительно меньшие единицы, а также соотношение фенантрена к антрацену говорит о преобладании весной и осенью вклада природных источников в загрязнение морской среды, что говорит об активном поступлении углеводородов из горных пород и преобразовании рыхлых осадков. В толще воды присутствовали признаки пирогенных ПАУ: антрацен к сумме изомеров молекулярной массой 178 составил менее 0,1, что свидетельствует о поступлении продуктов горения дизельного топлива и мазута. В осенний период 2020 г. соотношение антрацена может указывать на

источники петрогенных ПАУ: сланцевые масла и некоторые образцы сырой нефти. В течение 2020 г. соотношение концентраций нафталина и фенантрена стабильно превышало «1», что свидетельствует о постоянном поступлении «свежих» углеводородов.

В 2021 г. индикаторные соотношения фенантрена и антрацена в толще воды свидетельствуют о поступлении на исследуемую акватории ПАУ петрогенного генезиса. В то же время сохранение устойчивого условия антрацен/(антрацен + фенантрен) > 0,1 говорит о выбросах дизельного топлива и мазута.

Анализ корреляционных взаимосвязей индикаторных соотношений в Среднем Каспии не выявил каких-либо зависимостей, что, в свою очередь, свидетельствует о разнообразии источников загрязнения полиаренами.

ВЫВОДЫ

Содержание полиаренов в толще воды Северного Каспия в осенний период 2017–2018 гг. характеризуется увеличением концентрации продуктов горения и ПАУ биологического происхождения: фенантрена и хризена. Так как в этот период в море создаются благоприятные условия для развития органического вещества биогенного происхождения,

поступление «свежих» ПАУ отмечено в поверхностном горизонте.

В 2019 г. отмечен увеличением концентрации антропогенных ПАУ, максимум приходится на период осенней межени. Поступление петрогенных ПАУ регистрировалось в придонном горизонте весной, а осенью – в поверхностном. Биогенные ПАУ в 2019 г. приносятся в Каспийское море стоком р. Волги в основном в период половодья с аллохтонной органикой, которая осаждается в зоне смешения речных и морских вод. В 2019–2020 гг. отмечена высокая интенсивность поступления «свежих» полиаренов из подстилающих пород.

В 2020–2021 гг. на фоне увеличения суммарного количества полиаренов повышается и доля нафталина, что может быть связано с высоким уровнем речного стока в этот период. Таким образом, в Северном Каспии отмечается преобладание природных источников загрязнения углеводородами.

В Среднем Каспии в 2017–2018 гг. загрязнение вод ПАУ характеризовалось поступлением ПАУ из петрогенных источников в результате диагенеза, а также увеличением антропогенных УВ в придон-

ном горизонте в осенний период. Следует отметить, что полиарены в 2018 г. концентрировались в основном в придонном горизонте Среднего Каспия. В средне-каспийских водах в 2019 г. наблюдалось снижение концентрации продуктов горения и увеличение содержания «свежих» ПАУ. В период 2019–2021 гг., также как и в Северном Каспии, преобладал аценафтен и нафталин, что может свидетельствовать о смешанных источниках поступления ПАУ.

Сравнивая закономерности распределения ПАУ в Северном и Среднем Каспии, следует отметить, что увеличение концентрации полиаренов в Среднем Каспии происходит в основном за счет пирогенных и терригенных источников.

Анализ молекулярно-диагностических соотношений говорит о наличии антропогенных и природных источников полиаренов и о смешанном происхождении углеводородного загрязнения в Каспийском море, значительная часть индивидуальных ПАУ имеет петрогенный генезис, в море характерно присутствие полиаренов пирогенного и диагенетического происхождения.

Благодарность. За помощь в написании статьи авторы выражают благодарность Ларисе Вячеславовне Дегтяревой, кандидату биологических наук, ведущему научному сотруднику Каспийского морского научно-исследовательского центра, а также ООО «Лукойл-Нижевожскнефть».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб.: Анатолия, 2000. 250 с.
- Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В. и др. Биогенные углеводороды и их влияние на оценку нефтяного загрязнения Азовского моря // Водные ресурсы. 2010. № 5. С. 605–611.
- Немировская И.А. Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // Геохимия. 2020. № 7. С. 679–692.
- Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря // Морской гидрофизический журнал. 2017. № 4. С. 48–59.
- Немировская И.А. Нефть в океане. Загрязнение и природные потоки. М.: Научный мир, 2013. 456 с.
- Немировская И.А. Нефтяные углеводороды в океане // Природа. 2008. № 3. С. 17–27.
- Одицова Т.А., Бачурин Б.А. Научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 6. С. 176–182.
- Островская Е.В., Колмыков Е.В., Курапов А.А. и др. Методология идентификации источников и мониторинг хронического загрязнения углеводородами морской среды Северного Каспия // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность. 2007. № 4. С. 1015–1017.
- Островская Е.В., Колмыков Е.В., Холина О.И. и др. Углеводородное загрязнение северо-западной части Каспийского моря // Юг России: экология, развитие. 2016. № 1. С. 137–146.
- Островская Е.В., Немировская И.А., Бреховских В.Ф. и др. Углеводороды воды и взвеси в районе геохимического барьера дельты р. Волга – Северный Каспий // Юг России: экология, развитие. 2009. № 4. С. 150–158.
- Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В. и др. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков Восточно-Арктического шельфа // Океанология. 2008. № 2. С. 215–223.
- Хаустов А.П., Редина М.М. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. 2014. № 4(36). С. 92–96.
- Haiyan Y., Yongfeng L., Changxu H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment, *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 752, 141764.
- Tepe Ya., Aydın H., Ustaoglu F. et al. Occurrence and characteristics of PAHs in coastal seawater off the city of Samsun on the Black Sea coast of Turkey, *Regional Studies in Marine Science*, 2024, vol. 74, 103552.
- Tobiszewski M. Application of Diagnostic Ratios of PAHs to Characterize the Pollution Emission Sources, *5th Inter-*

- national Conference on Environmental Science and Technology*, Singapore, 2014, p. 41–44.
- Wang Y.Z., Zhang S.L., Cui W.Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment, *Sci. Total Environ.*, 2018, p. 419–429.
- Younis A.M., Hanafy S., Elkady E.M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Egyptian red sea sediments: Seasonal distribution, source Identification, and toxicological risk assessment, *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, vol. 16, 104999.
- Yuanxin C., Ming X., Baodong W. et al. Spatiotemporal distribution, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urbanized semi-enclosed Jiaozhou Bay, China, *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 717, 137224.

Поступила в редакцию 27.08.2024

После доработки 11.12.2024

Принята к публикации 12.03.2025

POLYAROMATIC HYDROCARBONS IN THE CASPIAN SEA DURING 2017–2021

D.R. Svetasheva¹, M.A. Ocheretny², E.R. Azizov³

^{1,2} Caspian Marine Research Center

³ LUKOIL-Nizhnevolzhskneft

¹ Junior Scientific Researcher; e-mail: svetashevadr@yandex.ru

² Scientific Researcher; e-mail: netstormmaktatis@gmail.com

³ Environment Protection Engineer; e-mail: eldar.aziov@lukoil.com

The article presents the results of study of polyaromatic hydrocarbons in the Northern Caspian and the Middle Caspian marine environment. The spatial and temporal dynamics of PAHs concentration is described on the basis of the materials gathered during 2017–2021. The study was based on the results of industrial environmental monitoring of the licensed areas of mineral resources use in the northern and middle part of the Caspian Sea. The data of industrial environmental monitoring were analyzed by standard statistical methods. It should be noted that the seasonal variability of PAHs concentrations in the Northern Caspian is characterized by the spring increase in PAHs amount for almost all period under study. A common feature of PAHs dynamics in the northern part of the sea is an upward trend from 2017 to 2020 and its decrease in 2021. No seasonal patterns in the variability of PAHs were found for the Middle Caspian. There are not found stable trends in PAHs concentrations in this region. Concentration range and fraction in the sum of all PAHs were determined for each of the PAH components. As a result of the study the dynamics of water content of marker hydrocarbons, such as pyrene, benz(a)pyrene, fenantren, acetenaften, anthracene, chrysene and naphthalene, was revealed. A redistribution of the mass share of the main components of PAHs occurred in 2019. Acetenaften, fenantren and naphthalene were the most common in the Caspian Sea water. Analysis of molecular-diagnostic ratios proves the presence of anthropogenic and natural sources of polyarenes and the mixed origin of hydrocarbon pollution in the Caspian Sea. Analysis of molecular-diagnostic ratios shows the presence of anthropogenic and natural sources of polyarenes and the mixed origin of hydrocarbon pollution in the Caspian Sea. A number of patterns have been identified through correlation analysis. There is a strong feedback between the ratios (pyrene + benz(a)pyrene)/(fenantren + chrysene) and fenantren/anthracene in the Northern Caspian. And there is also a direct correlation between the ratios naphthalene/fenantren and anthracene/(anthracene + fenantren). Analysis of correlation relationships of indicator ratios in the Middle Caspian did not reveal any dependencies, which may indicate a variety of sources of contamination by polyaromatic hydrocarbons.

Keywords: Northern Caspian, Middle Caspian, hydrocarbon pollution, polyaromatic hydrocarbons, identification of pollution sources, natural background, marine pollution, indicator ratios

Acknowledgements. The authors are grateful to Larisa Degtyareva, Ph.D. in Geography, Leading Scientific Researcher of the Caspian Marine Research Center, and to the LUKOIL-Nizhnevolzhskneft Ltd for the assistance in preparing the paper.

REFERENCES

- Drugov Ju.S., Rodin A.A. *Ekologicheskie analizy pri razlivah nefiti i nefteproduktov* [Ecological Analyses of Oil and Oil Spills], Saint-Petersburg, Anatolija Publ., 2000, 250 p. (In Russian)
- Haiyan Y., Yongfeng L., Changxu H. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters from the seven main river basins of China: Spatial distribution, source apportionment, and potential risk assessment, *Science of the Total Environment*, 2021, vol. 52, 141764.
- Hautov A.P., Redina M.M. Policiklicheskie aromatische uglevodorody kak geohimicheskie markery neftjanogo

- zagrjaznenija okruzhajushhej sredy [Polycyclic aromatic hydrocarbons as geochemical markers of oil pollution of the environment], *Ekspozicija Neft' Gaz*, 2014, no. 4 (36), p. 92–96. (In Russian)
- Kljonkin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Larin A.A. Biogenic hydrocarbons and their effect on oil pollution estimates of the Sea of Azov, *Water Resources*, 2010, no. 5, p. 699–705.
- Nemirovskaja I.A. *Neft' v okeane. Zagrjaznenie i prirodnye potoki* [Oil in the ocean. Pollution and natural flows], Moscow, Nauchnyj mir Publ., 2013, 456 p. (In Russian)
- Nemirovskaja I.A. Neftjanye uglevodorody v okeane [Petroleum Hydrocarbons in the Ocean], *Priroda*, 2008, no. 3, p. 17–27. (In Russian)
- Nemirovskaja I.A. Uglevodorody v vodah i donnyh osadkah Barentseva morja v period izmenchivosti ledovogo pokrova [Hydrocarbons in water and sediments of the Barents Sea during the period of ice cover variability], *Geohimija*, 2020, no. 7, p. 679–692. (In Russian)
- Nemirovskaja I.A., Onegina V.D., Konovalov B.V. Uglevodorody vo vzvesi i osadkah razlichnyh rajonov rossijskogo sektora Chernogo morja [Hydrocarbons in suspension and sediments of various regions of the Russian sector of the Black Sea], *Morskoy gidrofizicheskij zhurnal*, 2017, no. 4, p. 48–59. (In Russian)
- Odintsova T.A., Bachurin B.A. Nauchno-metodicheskie podhody k organizacii monitoringa neftjanyh zagrjaznenij [Scientific and methodological approaches to the organization of oil pollution monitoring], *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'*, 2011, no. 6, p. 176–182. (In Russian)
- Ostrovskaja E.V., Kolmykov E.V., Holina O.I. et al. Uglevodorodnoe zagrjaznenie severo-zapadnoj chasti Kaspijskogo morja [Hydrocarbon pollution of the north-western part of the Caspian Sea], *Jug Rossii: ekologija, razvitie*, 2016, no. 1, p. 137–146. (In Russian)
- Ostrovskaja E.V., Kolmykov E.V., Kurapov A.A., Makarova E.N. Metodologija identifikacii istochnikov i monitoring hronicheskogo zagrjaznenija uglevodorodami morskoy sredy Severnogo Kaspija [Methodology of source identification and monitoring of chronic hydrocarbon pollution of the marine environment of the Northern Caspian Sea], *Ekologicheskaja, promyshlennaja i energeticheskaja bezopasnost'*, 2007, no. 4, p. 1015–1017. (In Russian)
- Ostrovskaja E.V., Nemirovskaja I.A., Brehovskih V.F. et al. Uglevodorody vody i vzvesi v rajone geohimicheskogo bar'era del'ty r. Volga – Severnyj Kaspij [Hydrocarbons of water and suspension in the geochemical barrier area of the Volga River delta – Northern Caspian], *Jug Rossii: ekologija, razvitie*, 2009, no. 4, p. 150–158. (In Russian)
- Petrova V.I., Batova G.I., Kursheva A.V. et al. Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons of the bottom sediments of the Eastern Arctic Shelf, *Oceanology*, 2008, no. 2, p. 196–203.
- Tepe Ya., Aydin H., Ustaoglu F., Tastekin Ö. Occurrence and characteristics of PAHs in coastal seawater off the city of Samsun on the Black Sea coast of Turkey, *Regional Studies in Marine Science*, 2024, vol. 74, 103552.
- Tobiszewski M. Application of Diagnostic Ratios of PAHs to Characterize the Pollution Emission Sources, *5th International Conference on Environmental Science and Technology*, Singapore, 2014, p. 41–44.
- Wang, Y.Z., Zhang, S.L., Cui, W.Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface water from the Yongding River basin, China: seasonal distribution, source apportionment, and potential risk assessment, *Sci. Total Environ*, 2018, p. 419–429.
- Younis A.M., Hanafy S., Elkady E.M. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Egyptian red sea sediments: Seasonal distribution, source Identification, and toxicological risk assessment, *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, vol. 16. 104999.
- Yuanxin C., Ming X., Baodong W. et al. Spatiotemporal distribution, source, and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urbanized semi-enclosed Jiaozhou Bay, China, *Science of the Total Environment*, vol. 717, 2020, 137224.

Received 27.08.2024

Revised 11.12.2024

Accepted 12.03.2025