

ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ  
И МОРСКАЯ РАДИОХЕМОЭКОЛОГИЯ

УДК [504.5:661.715.1](268.52-18)

DOI: [10.21072/eco.2023.27.02](https://doi.org/10.21072/eco.2023.27.02)

ОЦЕНКА КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ СЕВЕРО-ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ КАРСКОГО МОРЯ \*

Ткаченко Ю. С., Тихонова Е. А.

ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН»,  
г. Севастополь, Российская Федерация,  
e-mail: [yulechkatkachenko.90@mail.ru](mailto:yulechkatkachenko.90@mail.ru)

**Аннотация:** В рамках 50-го рейса научно-исследовательского судна «Академик Борис Петров» были проведены исследования органического загрязнения поверхностных и придонных вод северо-восточной части Карского моря. Определение качественного и количественного состава алифатических углеводородов (АУВ) производилось методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Изучено общее содержание и индивидуальный состав АУВ в поверхностных и придонных водах северо-восточной части Карского моря. Содержание АУВ в открытых поверхностных водах Карского моря в среднем ( $0,06 \pm 0,04$ ) мг/л, что незначительно превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) для нефтяных УВ — 0,05 мг/л. А в придонном горизонте средняя концентрация АУВ составила ( $0,10 \pm 0,05$ ) мг/л, что превышает ПДК в 2 раза. В поверхностном слое воды максимальная концентрация АУВ превышает ПДК в 3 раза, а в придонном горизонте — в 6 раз. Тем не менее статистический анализ показал отсутствие значимых отличий между содержанием АУВ в поверхностных и придонных горизонтах. В целом можно заключить, что концентрации углеводородов в воде достаточно велики, превышают предельно допустимую концентрацию в 44 % проб в поверхностном слое воды и в 40 % проб в придонном слое, однако, в соответствии с рассчитанными маркерами ( $CPI_2$ ,  $ACL$ ,  $LWH/HWH$ ,  $TAR$  и  $C_{31}/C_{29}$ ), установлено, что АУВ имеют смешанную природу.

**Ключевые слова:** алифатические углеводороды, диагностические индексы, нефтяное загрязнение, морская вода, Карское море.

### Введение

Карское море является одним из арктических морей России и относится к акватории Северного Ледовитого океана. Море является мелководным, с преимущественными глубинами 50–100 м, большая его часть расположена в пределах шельфа. Карское море почти целый год покрыто толщей льдов и снега, а температура воды близка к температуре замерзания [Деев, 2009].

\*Экспедиционные работы выполнялись при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках: плана-программы экспедиционных исследований МГУ имени М. В. Ломоносова по теме «Особенности четвертичного седиментогенеза, рельефообразования и природной флюидоразгрузки на морском дне в северо-восточной части Карского моря» и «Обучение через исследования на арктическом шельфе»; гос. задания ФГАОУ ВО «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» «Дополнительное обеспечение системы в области морских наук — подготовка молодого кадрового резерва по научно-образовательной программе «Плавающий университет» на основе комплексных исследований морей России и Мирового океана, гос. задания ИО РАН «Обеспечение проведения научных исследований, а также экспериментальных разработок». Лабораторные работы выполнены в рамках гос. задания ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8).

По степени устойчивости к антропогенному загрязнению Карское море относится к неустойчивым, на него имеет сильное влияние речной сток, атмосферное и диффузное загрязнения с низкими показателями ассимиляционной ёмкости морской среды [Диагностический анализ ... , 2011]. С увеличением объёмов добычи, переработки, транспортировки, хранения и потребления нефти и нефтепродуктов расширились масштабы их разливов и загрязнения ими окружающей среды. Естественные процессы разложения антропогенных АУВ замедлены в высокоширотных акваториях из-за большого спектра природно-климатических условий [Немировская, 2013]. Главная проблема арктических морей, которая радикально меняет всю картину поведения нефти, состоит в том, что как на суше, так и на водной поверхности происходит образование почти непрерывного ледового покрова и других видов обледенения. Морские льды — это не только важнейший накопитель поступивших из атмосферы растворённых и взвешенных веществ (в том числе АУВ и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ)), но и главная транспортная система, которая обеспечивает перенос этих веществ по поверхности океана на сотни и тысячи километров [Лисицын, 2001]. Изучение последствий нефтяных разливов в Арктике [Нильссон, 1998] показало, что при низких температурах замедляется скорость испарения лёгких фракций нефти, снижается текучесть, за счёт абсорбции на поверхности льда нефтяные АУВ накапливаются в пористых наслоениях, каналах и пустотах ледового покрова, что может привести к необратимым последствиям.

Источники поступления АУВ в акваторию Карского моря могут быть как природными, так и антропогенными. К природным источникам относятся процессы жизнедеятельности морских организмов, которые сопровождаются биосинтезом и выделением его продуктов в морскую среду [Немировская, 2013]. Основным источником антропогенного загрязнения акватории Карского моря является транспортировка нефти в связи с её добычей на арктическом шельфе [Патин, 2008; Яблоков, 1995; Environmental hot ... , 2000].

Также антропогенная нагрузка на акваторию связана с речным стоком таких крупных рек, как Обь и Енисей, благодаря которым потоки нефти и другие загрязняющие вещества распределяются по акватории на большие расстояния [Environmental hot ... , 2000; Лисицын, Купцов, 2003; Буренков, Гольдин, Кравчишина, 2010; Диагностический анализ ... , 2011].

В связи с активизацией добычи нефти и газа на арктическом шельфе исследование АУВ в экосистеме арктических морей приобретает особую актуальность [Немировская, 2015]. Также усилился интерес к экологической обстановке в арктических морях, в частности в акватории Карского моря, в связи с сокращением ледового покрова Арктики.

Таким образом, изучение процессов загрязнения морской среды является важной и неотъемлемой частью мониторинга водных объектов, а данные о содержании загрязняющих веществ в воде — наиболее информативными для определения природы и возможного источника загрязнения.

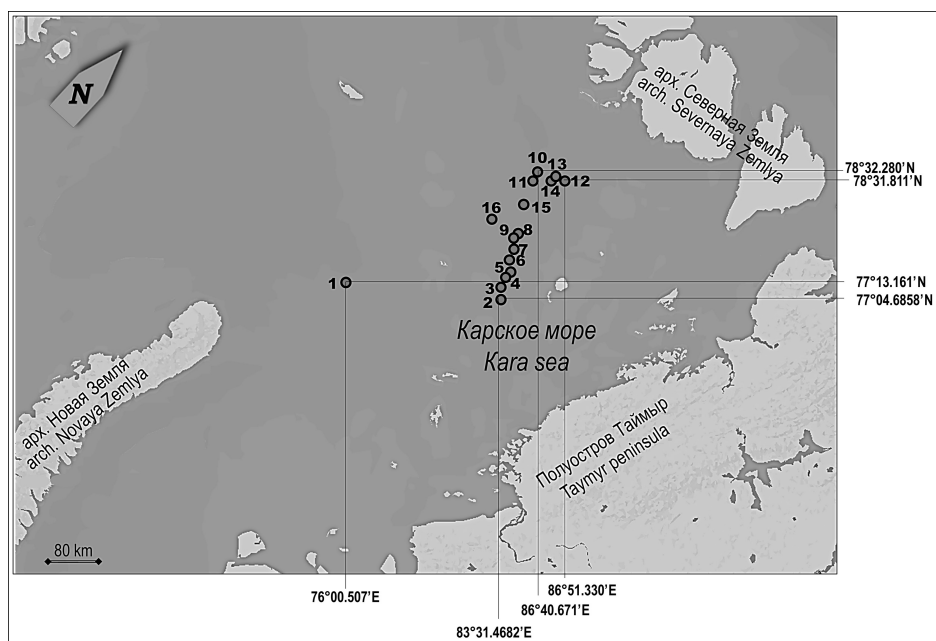
Нефть и нефтепродукты относятся к числу наиболее распространённых загрязняющих веществ морской среды [Немировская, 2013; Павленко и др., 2022]. Учитывая, что основу нефтей составляют УВ, в том числе алифатические, целесообразно проводить исследования по определению качественного и количественного состава АУВ в морской воде [Руководство ... , 1993]. Также немаловажной задачей является идентификация вероятных источников их поступления в окружающую среду. Провести данный анализ позволяют расчёт и интерпретация различных диагностических индексов, указывающих на ту или иную природу происхождения АУВ.

Целью данной работы стало определение качественного и количественного состава АУВ морской воды северо-восточной части Карского моря и идентификация вероятных источников их происхождения с помощью отдельных диагностических индексов.

С целью дифференциации аллохтонного и автохтонного происхождения АУВ используют такие маркеры, как соотношение аллохтонного вещества к автохтонным соединениям (*terrigenous/aquatic ratio, TAR*), отношение содержания низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным (*Low-molecular Weight to High-molecular Weight Homologies ratio, LWH/HWH*), средняя длина углеводородной цепи (*average chain length, ACL*) [Silliman, Schelske, 2003; Zhang et al., 2014; Duan, 2000; Huang et al., 2011; Blumer, Guillard, Chase, 1971; Eglinton, Hamilton, 1967]. Некоторые индексы, а именно *ACL* (*Average chain length*) и  $C_{31}/C_{29}$  (отношение вклада травянистой растительности к древесной), позволяют определить, какой тип растительности преобладает в экосистеме, и выявить главный источник поступления АУВ [Huang et al., 2011; Ficken et al., 2000; Mead et al., 2005]. Для выявления нефтяного и биогенного происхождения АУВ используются такие индексы, как индекс нечётности  $CPI_2$ , рассчитанный для высокомолекулярной части спектра, а также *ACL, LWH/HWH* [Silliman, Schelske, 2003; Huang et al., 2011; Shikui, 2008; Simoneit, 1986; Mazurek, Simoneit, 1984].

### Материал и методы

Материалом для исследования послужили пробы воды, отобранные батометром с придонного и поверхностного горизонтов в рамках 50-го рейса НИС «Академик Борис Петров» летом 2022 г. на различных участках акватории северо-восточной части Карского моря (рис. 1). Всего было отобрано 16 проб с поверхностного слоя воды и 5 проб с придонного слоя. Глубина отбора проб с придонного горизонта варьировалась от 54 до 151 м. В поверхностных водах температура воды колебалась от 1,5 до 5 °С, интервал температуры в придонном горизонте составил от 2,5 до 4 °С. Значение *pH* как поверхностного, так и придонного слоя воды колебалось в пределах 7–8.



**Рис. 1.** Карта-схема расположения станций пробоотбора воды в северо-восточной части Карского моря, лето 2022 г.

Пробоподготовка осуществлялась в соответствии с методикой [Другов, Родин, 2020]. Пробу воды (250 мл), подкисленную серной кислотой (1 : 1) (1,5 мл), экстрагировали дважды н-гексаном (по 25 мл). Экстракцию проводили в стеклянной делительной воронке объёмом 1 л в течение пяти минут. Содержимое воронки интенсивно встряхивали в течение 10 минут. После разделения

смеси отделяли слой *n*-гексана, содержащий неполярные и малополярные органические соединения, от водного слоя. Затем пропускали полученный слой через стеклянную колонку с оттянутым нижним концом, заполненную оксидом алюминия. Полученный объем пробы концентрировали до объема 1 мл при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Определение качественного и количественного состава АУВ производилось на базе НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

С помощью микрошприца вводили аликвотную часть сконцентрированного экстракта (40 мкл) в нагретый до 250 °С испаритель газового хроматографа. Разделение углеводов осуществляли на капиллярной колонке НТ8 25 м × 0,32 мм с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм (SGE Analytical Science). Разделение АУВ обеспечивали следующие условия хроматографической системы: температура колонки программировалась от 40 до 330 °С (скорость подъема температуры 10 °С/мин), поток газа-носителя (гелий) в колонке 2,5 мл/мин без деления потока, температура детектора 320 °С.

Количественное определение суммарного содержания АУВ определяли методом абсолютной калибровки ПИД с помощью смеси АУВ, приготовленной гравиметрическим методом. Рабочий стандартный раствор с концентрацией 1 мг/мл готовили из исходного стандартного раствора разбавлением его *n*-гексаном. Для разделения углеводородной смеси использовали стандартный образец ASTM D2887. Для обработки результатов использовалась процентная нормализация.

Для подтверждения достоверности различия значений проведено сравнение двух выборок на основании *t*-критерия Стьюдента ( $p < 0,05$ ). Данные были предварительно нормализованы логарифмированием по основанию 10. Статистический анализ выполнен с помощью программы Statistica 12.

Для идентификации происхождения АУВ использованы следующие диагностические индексы:

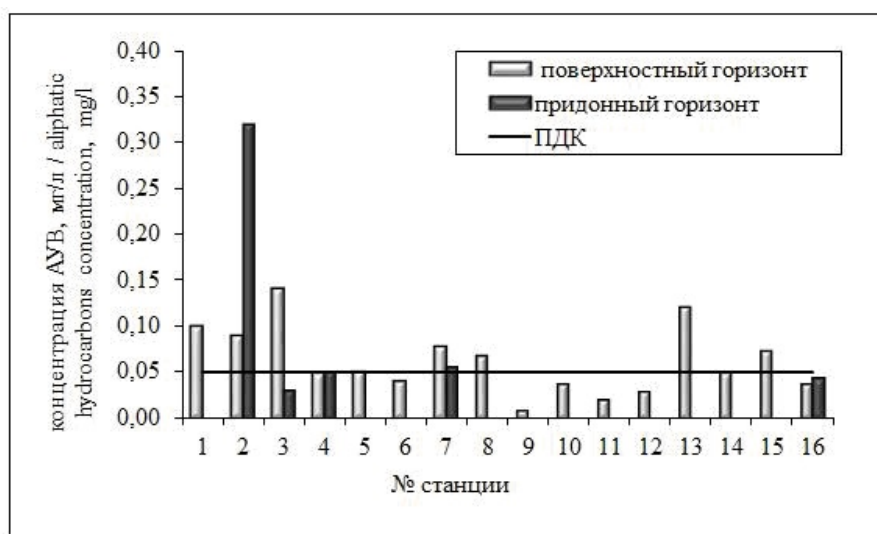
- $TAR = \sum C_{27} + C_{29} + C_{31} / \sum C_{15} + C_{17} + C_{19}$  [Silliman, Schelske, 2003];
- $LWH/HWH = \sum (C_{13} - C_{21}) / \sum (C_{22} - C_{37})$  [Blumer, Guillard, Chase, 1971; Eglinton, Hamilton, 1967];
- $ACL = (27 \cdot C_{27} + 29 \cdot C_{29} + 31 \cdot C_{31} + 33 \cdot C_{33} + 35 \cdot C_{35} + 37 \cdot C_{37}) / (C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35} + C_{37})$  [Zhang et al., 2014];
- $C_{31}/C_{29}$  [Mead et al., 2005; Shikui, 2008];
- $CPI_2 = (1/2)(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34} + C_{36})$  [Simoneit, 1986].

## Результаты и обсуждения

Суммарная концентрация АУВ на разных участках акватории в придонном горизонте колебалась от 0,029 до 0,32 мг/л, в поверхностном — от 0,008 до 0,14 мг/л. Содержание АУВ в открытых поверхностных водах Карского моря в среднем ( $0,06 \pm 0,04$ ) мг/л, что незначительно превышает ПДК для нефтяных УВ — 0,05 мг/л. А в придонном горизонте средняя концентрация АУВ составила ( $0,10 \pm 0,05$ ) мг/л, что превышает ПДК в 2 раза. В поверхностном слое воды максимальная концентрация АУВ превышает ПДК в 3 раза, а в придонном горизонте — в 6 раз.

На трёх из пяти станций (ст. 2, 3 и 7), на которых отбирали пробы как с поверхностного, так и с придонного горизонтов, наблюдается превышение ПДК в поверхностном слое (рис. 2). В придонном горизонте концентрация АУВ превышает ПДК на двух станциях (рис. 2). На станции 7 отмечено незначительное превышение (на 0,01 мг/л), на станции 2 зафиксировано превышение ПДК, как указывалось выше, в 6 раз. Тем не менее статистический анализ показал отсутствие значимых отличий между содержанием АУВ в поверхностных и придонных горизонтах ( $t_v = -0,624$ ;  $p_v = 0,66$ ).

Обычно увеличение концентраций АУВ у дна наблюдается в районах с тонкодисперсными осадками и рассматривается как результат эрозии дна и ресуспендирования [Немировская, 2013]. Также рост концентраций АУВ в придонном горизонте может наблюдаться при взмучивании илистых осадков [Немировская и др. Углеводороды в воде и осадках ... , 2021]. А донные отложения северо-восточной части Карского моря представлены илами и по классификации Уваровой В. И. относятся к умеренно загрязнённым и к загрязнённым, в соответствии с так называемыми «голландскими листами» превышают допустимый уровень (50 мг/кг) в большинстве исследованных проб. Тем не менее, несмотря на высокое содержание УВ в донных осадках, преобладающим источником происхождения является аллохтонное происхождение, а изменчивость в распределении УВ в морских грунтах обусловлена в основном природными процессами [Ткаченко, Тихонова, 2023].

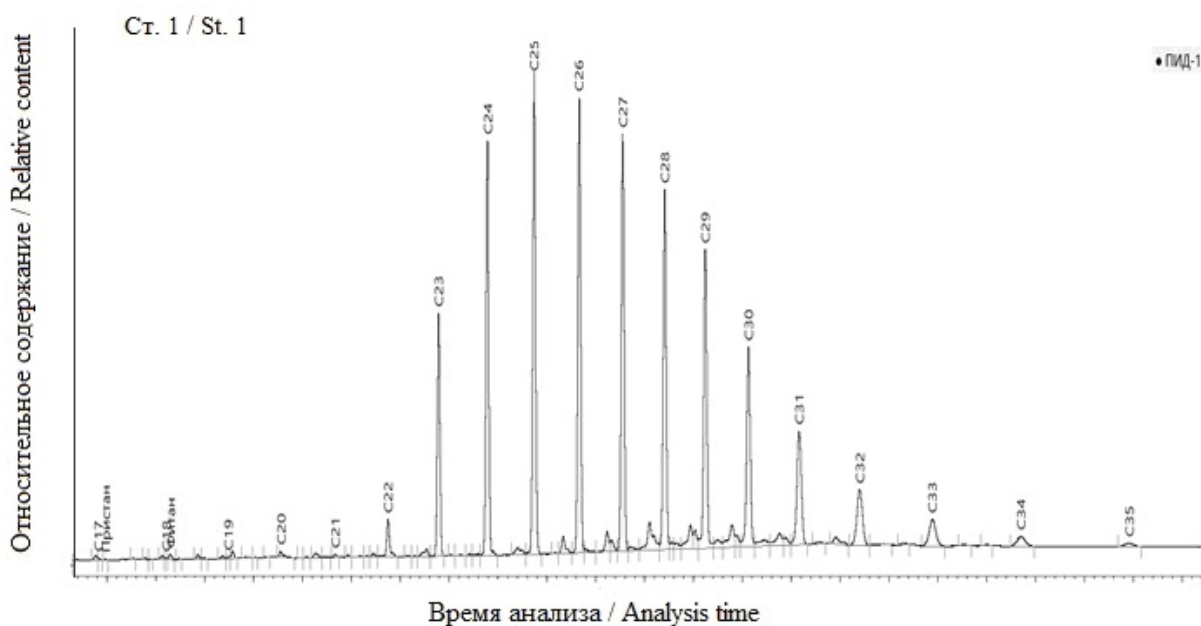


**Рис. 2.** Концентрации углеводородов в поверхностном и придонном горизонтах северо-восточной части Карского моря, лето 2022 г.

В придонном горизонте на станции 1 обнаружена аномально высокая концентрация АУВ — 4,52 мг/л. На хроматограмме обнаружен скачок концентраций n-алканов в высокомолекулярной области (рис. 3). Можно предположить, что такое значение обусловлено природным просачиванием нефти с морского дна [Нильссон, 1998]. Учитывая высокую нефтегазоносность арктических морей, в частности Карского моря, можно полагать, что природный источник обеспечивает не менее 50 % от общего поступления нефти в арктические моря [Кошелева, 2005]. В районах подводных выходов нефти концентрации АУВ в придонных слоях значительно, иногда в несколько порядков, превышают фоновые значения [Троцюк, Немировская, 1985], как в нашем случае. Подводные естественные выходы нефтей могут образовывать нефтеасфальтовые излияния, их ещё называют асфальтовыми «вулканами» [Беленицкая, 2011]. Такие явления не редкость для арктического региона [Троцюк, Немировская, 1985]. Из-за малой изученности этого процесса определить вклад АУВ в эти природные поступления из региональных (рассеянных) флюидных потоков (очагов образования нефти и газа) можно весьма ориентировочно [Немировская, 2013].

Проведена сравнительная характеристика полученных результатов с результатами других авторов [Титова, Немировская, 2017; Леменкова, 2015; Немировская, Титова, Храмцова, 2021; Климовский и др., 2017; Климовский, Чернова, Петракова, 2018; Мохова и др., 2016; Немировская, Реджепова, Лисицын, 2019; Немировская и др. Углеводороды в воде и донных осадках ... , 2020; Немировская и др. Углеводороды в воде и осадках ... , 2021; Ильин, Усягина, Касаткина, 2015]. Данные сведены в таблицу (табл. 1).





**Рис. 3.** Хроматограмма n-алканов, выделенных из воды придонного горизонта северо-восточной части Карского моря, лето 2022 г.

**Таблица 1**

**Содержание АУВ (мг/л) в поверхностных водах разных районов Карского, Баренцева, Белого и других северных морей**

Акватория	АУВ, мг/л	
	Поверхностные воды	
	интервал	среднее
Северо-восточная часть Карского моря (2022 г.) (настоящие исследования)	0,008–0,14	0,06
Восточная часть Баренцева моря (2016 г., 2017 г.)	0,0033–0,011	0,0053
	0,0036–0,0087	0,0065
Южная часть Баренцева моря (2017 г.)	0,0058–0,0096	0,0083
Юг Баренцева моря (2019 г.)	0,011–0,062	0,032
Баренцево море (2020 г.)	0,014–0,058	0,024
Белое море (2015 г.)	0–0,08	–
Белое море (2017 г.)	–	0,041
Море Лаптевых	0,004–0,19	0,039
Норвежское море (2019 г., 2020 г.)	0,006–0,062	0,023
	0,009–0,038	0,02
р. Индигирка — Восточно-Сибирское море	0,001–0,061	0,016
Мезенский залив	–	0,01

По данным из таблицы 1 видно, что концентрации АУВ в поверхностных водах северо-восточной части Карского моря немного выше, чем в других северных морях. Среднее значение концентрации АУВ в поверхностном горизонте Карского моря превышает ПДК на 0,01 мг/л, в свою очередь, концентрации АУВ в разных районах других северных морей превышают ПДК незначительно, средние значения концентраций ПДК не превышают. Чаще всего повышенное содержание АУВ наблюдается вдоль основных транспортных маршрутов, в шельфовых зонах, а также в устьях рек [Леменкова, 2015]. Увеличение концентрации АУВ может быть обусловлено гидробиологическими процессами, например кокколитофоридным цветением [Немировская, Титова, Храмова, 2021]. Состав и распределение АУВ зависит в том числе от сезонности и таяния льдов. Установлено, что наиболее высокие концентрации АУВ присущи поверхностным водам сразу после таяния льда [Немировская и др. Углеводороды в воде и донных осадках ... , 2020].

Концентрации АУВ, полученные в данной работе (среднее:  $0,10 \pm 0,05$  мг/л) для придонного горизонта, выше, чем в Баренцевом (среднее: 0,04 мг/л) [Немировская и др. Углеводороды в воде и донных осадках ... , 2020] и Белом (интервал: 0,022–0,044 мг/л) [Климовский и др., 2017] морях.

С 2016 по 2022 г. наблюдается рост концентраций АУВ [Немировская, Титова, Храмова, 2021; Немировская, Реджепова, Лисицын, 2019; Немировская и др. Углеводороды в воде и донных осадках ... , 2020; Немировская и др. Углеводороды в воде и осадках ... , 2021] как в поверхностных, так и в придонных водах северных морей России, но в целом их превышение незначительное и хроническое нефтяное загрязнение отсутствует [Немировская, Титова, Храмова, 2021; Ильин, Усягина, Касаткина, 2015].

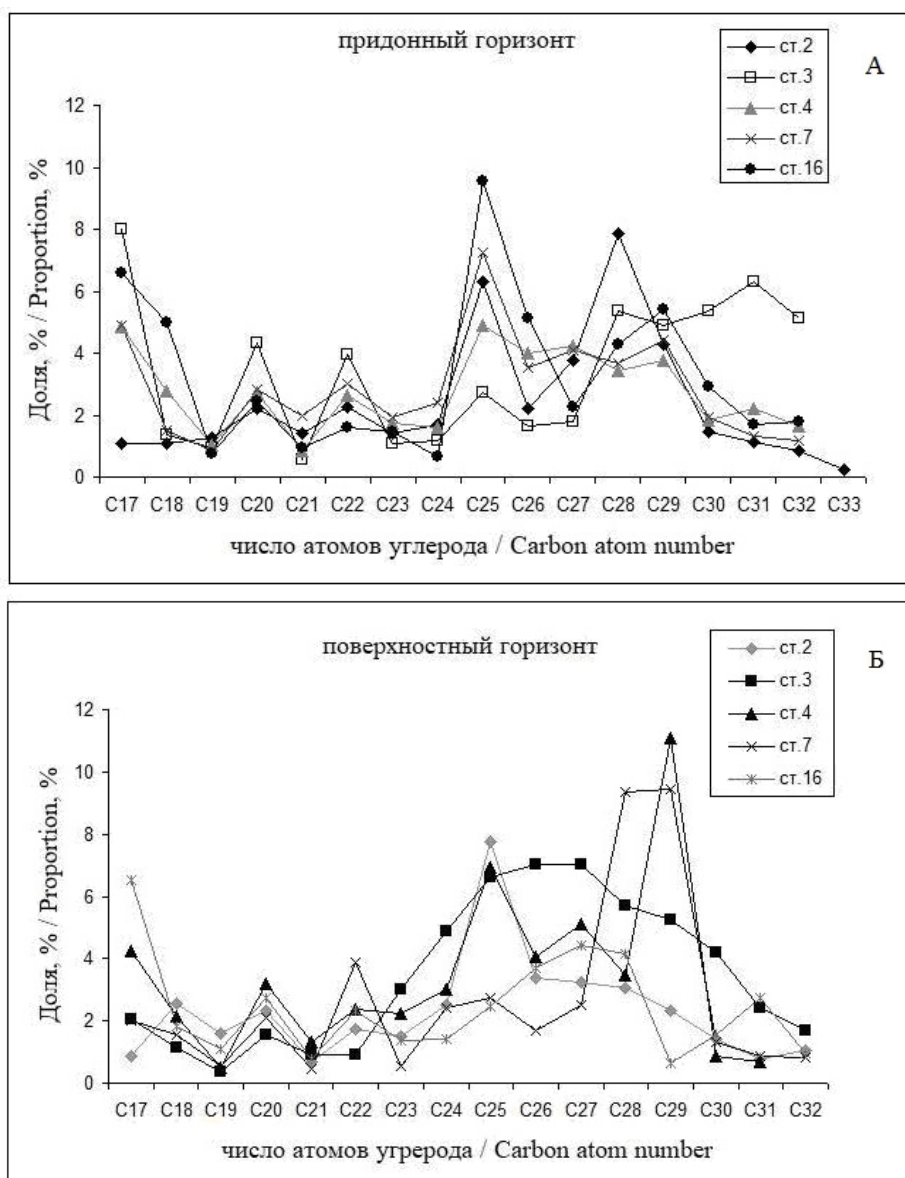
По данным авторов [Ильин, Усягина, Касаткина, 2015], распределение нефтяных АУВ (в 2015 г.) по акватории Карского моря варьируется от 0 до 0,04 мг/л, а в среднем составляет 0,02 мг/л, т. е. ниже уровня ПДК. В статье [Немировская, 2015] указано, что наиболее высокое содержание нефтяных АУВ приурочено к фронтальным зонам в устье р. Енисей (0,0048–0,093 мг/л), к западному жёлобу Св. Анны (0,0055–0,069 мг/л) и к Обской губе (до 0,325 мг/л). В самом море концентрации АУВ изменялись в среднем от 0,020 до 0,059 мг/л, что связано с таянием льда и паводком, по мнению авторов [Немировская, Флинт, 2022].

Происхождение УВ отражает состав n-алканов [Немировская, 2013]. Как в поверхностных, так и в придонных водах северо-восточной части Карского моря идентифицированы n-алканы в диапазоне  $C_{17}$ – $C_{33}$  (рис. 4). В поверхностном горизонте на двух станциях (ст. 4, 10) не обнаружены алканы  $C_{32}$  и  $C_{33}$  (рис. 4Б). На станциях 2 и 14 зафиксирован гомолог  $C_{33}$ . На всех остальных станциях алканы определены в диапазоне  $C_{17}$ – $C_{32}$ .

Содержание  $C_{33}$  в придонном горизонте обнаружено только на станции 2, в остальных пробах идентифицированы n-алканы в диапазоне  $C_{17}$ – $C_{32}$  (рис. 4А).

Во всех пробах поверхностных и придонных вод доминировали высокомолекулярные гомологи. Практически на всех хроматограммах в низкомолекулярной области обнаружено повышение концентраций  $C_{17}$  — основного гомолога фитопланктона [Немировская, Титова, Храмова, 2021]. Максимальная концентрация  $C_{17}$  (0,006 мг/л) установлена в поверхностном слое воды на станции 8. На станциях 5, 11, 13 поверхностного горизонта отмечена высокая доля  $C_{21}$ . А в придонном горизонте преобладание алкана  $C_{21}$  наблюдалось на станциях 2 и 7. Высокое содержание гомолога  $C_{22}$  обнаружено в поверхностных водах практически на всех станциях, за исключением станций 3, 9, 12 и 14. В придонном горизонте гомолог  $C_{22}$  имел высокую концентрацию на всех станциях. Такие данные говорят о содержании как в поверхностных, так и в придонных водах продуктов биосинтеза фитопланктонных организмов, а также о микробной трансформации органических веществ [Немировская, 2013; Немировская, Титова, Храмова, 2021].

Максимальные концентрации приходились на гомологи  $C_{25}$ – $C_{29}$  в высокомолекулярной части спектра (рис. 4). Нечётные соединения в данной области имеют преимущественно аллохтонное происхождение [Mead et al., 2005].



**Рис. 4.** Распределение n-алканов в водах придонного (А) и поверхностного (Б) горизонтов северо-восточной части Карского моря, лето 2022 г.

Анализ хроматограмм поверхностного и придонного горизонтов северо-восточной части Карского моря говорит о поступлении с суши аллохтонных соединений, а также о наличии в водах автохтонных веществ, образовавшихся в результате биодеструкции фитопланктонных организмов.

С целью дифференциации происхождения АУВ используют диагностические индексы. Для определения аллохтонного и автохтонного происхождения АУВ используют индекс *TAR* (соотношение отдельных соединений с нечётным числом атомов). Данный показатель варьировал в поверхностном горизонте от 0,125 до 5,71, а в придонном слое — от 1,12 до 3,13 (таблицы 2, 3). Средние значения индекса составили  $2,24 \pm 1,60$  и  $1,8 \pm 0,8$  соответственно. Данный маркер характеризует доминирование аллохтонного вещества, поступающего с суши. Это, вероятнее всего, связано с речным стоком, имеющим большое влияние на акваторию [Environmental hot ... , 2000; Лисицын, Купцов, 2003; Буренков, Гольдин, Кравчишина, 2010; Диагностический анализ ... , 2011].



Таблица 2

## Содержание и диагностические индексы n-алканов вод придонного горизонта северо-восточной части Карского моря

№ ст. /station number	D	K	LWH/HWH	Paq	TAR	ACL	TMD	C <sub>31</sub> /C <sub>19</sub>	CPI <sub>1</sub>	CPI <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> /C <sub>29</sub>
2	17-33	0,32	0,22	0,64	3,13	27	2,68	0,88	0,95	1,05	0,35
3	17-32	0,029	0,37	0,27	1,52	28,95	1,53	6,66	1,41	0,92	2
4	17-32	0,05	0,32	0,49	2	27,57	1,84	2	1,2	1,15	0,5
7	17-32	0,056	0,37	0,65	1,34	26,86	1,58	1,4	1,5	1,42	0,35
16	17-32	0,044	0,46	0,63	1,12	26,84	1,79	2,33	1,12	1,29	0,35

Примечание: D — диапазон идентифицированных n-алканов; K — суммарная концентрация идентифицированных n-алканов, мг/л.

Таблица 3

## Содержание и диагностические индексы n-алканов вод поверхностного горизонта северо-восточной части Карского моря

№ ст. /station number	D	K	LWH/HWH	Paq	TAR	ACL	TMD	C <sub>31</sub> /C <sub>19</sub>	CPI <sub>1</sub>	CPI <sub>2</sub>	C <sub>31</sub> /C <sub>29</sub>
1	17-32	0,1	0,28	0,76	2,42	26,36	5,31	0,53	0,64	1,52	0,4
2	17-33	0,09	0,13	0,53	4,7	27,5	4,47	10	1,24	1,35	0,61
3	17-32	0,14	0,13	0,56	5,71	27,27	3,41	6	1,01	0,99	0,43
4	17-31	0,048	0,3	0,43	3,32	27,5	2,71	1,5	0,96	2,12	0,06
5	17-32	0,05	0,5	0,48	1	27,24	1,36	0,05	4,15	2,9	0,05
6	17-32	0,04	0,29	0,58	1,86	27,5	1,83	3,33	1,5	1,26	0,25
7	17-32	0,078	0,19	0,24	5,1	28,1	4,5	1,75	0,55	1,11	0,1
8	17-32	0,068	0,4	0,28	1,25	28,11	1,14	2,5	3,33	0,9	0,25
9	17-32	0,008	0,47	0,45	1,43	27,4	1,76	1	1,46	1,5	0,17
10	17-31	0,036	0,53	0,64	0,9	26,9	1,19	0,67	1,52	1,67	0,4
11	17-32	0,02	0,45	0,6	1,5	27	2	1,25	1,5	3,17	0,5
12	17-32	0,028	0,54	0,4	0,93	27,82	1,06	2	3,18	1,18	0,4
13	17-32	0,12	0,4	0,45	1,79	27,48	1,67	0,57	1,84	1,59	0,2
14	17-33	0,048	0,27	0,26	2,04	28,45	2,35	7,5	3,04	1,19	0,75
15	17-32	0,072	0,39	0,52	1,73	27,2	2,1	1,4	0,58	1,51	0,28
16	17-32	0,036	0,53	0,54	0,125	27,7	1,125	2,5	1,33	1,17	5

Примечание: D — диапазон идентифицированных n-алканов; K — суммарная концентрация идентифицированных n-алканов, мг/л.

Ещё одним маркером для идентификации аллохтонного и автохтонного происхождения АУВ является  $LWH/HWH$  (отношение низкомолекулярных алканов к высокомолекулярным). Данный показатель находился в диапазоне 0,13–0,54 в поверхностном слое воды и 0,22–0,46 в придонном слое (таблицы 2, 3). В среднем данный показатель составил  $0,36 \pm 0,14$  и  $0,35 \pm 0,09$  соответственно. Полученное значение во всех образцах было меньше 1, что свидетельствует о терригенном происхождении АУВ, поступающих в акваторию.

Важным показателем является соотношение  $C_{31}/C_{29}$ , которое позволяет оценить вклад биогенной составляющей соединений. Основной пик, связанный с древесной растительностью, выпадает на  $C_{29}$ , а с травянистой — на  $C_{31}$  [Ficken et al., 2000; Mead et al., 2005]. В поверхностном горизонте значение данного показателя на всех станциях, кроме ст. 16, ниже 1. А в придонном горизонте соотношение  $C_{31}/C_{29}$  также было ниже 1 на всех станциях, кроме ст. 3 (таблицы 2, 3). Исходя из полученных данных, можно заключить, что как в придонном, так и поверхностном горизонтах в составе аллохтонных компонентов преобладает древесная растительность. Объяснить преобладание древесных компонентов в составе аллохтонных соединений можно сильным влиянием рек на акваторию [Environmental hot ... , 2000; Лисицын, Купцов, 2003; Буренков, Гольдин, Кравчишина, 2010; Диагностический анализ ... , 2011]. С речным стоком поступают различные аллохтонные соединения, в том числе древесная растительность, которая впоследствии подвергается биоразложению.

Для идентификации генезиса алканов используют также среднюю длину углеводородной цепи  $ACL$ . Высокие значения  $ACL$  свидетельствуют о доминировании травянистой растительности в формировании АУВ [Huang et al., 2011]. При наличии нефтяного загрязнения значение  $ACL$  уменьшается [Jeng, 2006]. В поверхностных водах значение рассчитанного маркера варьировалось в пределах 26,36–28,45, что в среднем составило  $27,45 \pm 0,51$  (таблица 3). В придонном слое значение индекса  $ACL$  колебалось в интервале 26,84–28,95, в среднем составляя  $27,44 \pm 0,89$  (таблица 2). Рассчитанный маркер отображает примерно одинаковую роль травянистых и древесных растений в формировании АУВ поверхностных и придонных вод акватории. Также стоит отметить, что индекс  $ACL$  на всех исследуемых участках акватории был выше 0,5, что указывает на автохтонную природу АУВ.

Известно, что при трансформации нефти первыми исчезают лёгкие  $n$ -алканы, а содержание более устойчивых высокомолекулярных соединений увеличивается (Немировская, 2013). Поэтому соотношение именно  $n$ -алканов в высокомолекулярной области является более информативным для определения нефтяного загрязнения. Для выявления нефтяного и биогенного происхождения АУВ используют индекс нечётности  $CPI$ . При наличии нефтяного загрязнения отношение нечётных к чётным соединениям в высокомолекулярной области имеет значение, близкое к единице [Немировская, 2013; Sojину et al., 2012].

Значения индекса  $CPI_2$ , рассчитанного для высокомолекулярной области, в поверхностных водах колебалось от 0,9 до 3,17, а в придонном горизонте интервал составил 0,92–1,42 (таблицы 2, 3). В среднем значение индекса  $CPI_2$  в поверхностном горизонте составило  $1,57 \pm 0,64$ , а для придонного горизонта —  $1,17 \pm 0,20$ . В поверхностных водах значение данного маркера на всех станциях, кроме ст. 3 и 8, было больше единицы, что указывает на биогенное происхождение АУВ. Биогенными источниками поступления АУВ в морскую воду являются процессы жизнедеятельности морских организмов [Немировская, 2013]. В придонном горизонте значения индекса  $CPI_2$  на станциях 4, 7 и 16 больше единицы, что также указывает на биогенное происхождение АУВ. На остальных станциях (ст. 3, 8 поверхностного горизонта и ст. 2, 3 придонного горизонта) значения индекса приближались к единице, что является показателем наличия АУВ нефтяного происхождения.

В целом можно заключить, что концентрации АУВ достаточно велики: превышение ПДК в придонной воде зафиксировано в 40 % проб, в поверхностной — в 44 %, но в соответствии с рассчитанными диагностическими индексами большинство АУВ имеют автохтонное и аллохтонное происхождение.

## Выводы

1. Суммарная концентрация АУВ на разных участках акватории в придонном горизонте колебалась от 0,029 до 0,32 мг/л, в поверхностном — от 0,008 до 0,14 мг/л. Содержание АУВ в открытых поверхностных водах Карского моря в среднем ( $0,06 \pm 0,04$ ) мг/л, что незначительно превышает ПДК для нефтяных АУВ — 0,05 мг/л. А в придонном горизонте средняя концентрация АУВ составила ( $0,10 \pm 0,05$ ) мг/л, что превышает ПДК в 2 раза. В поверхностном слое воды максимальная концентрация АУВ превышает ПДК в 3 раза, а в придонном — в 6 раз. Тем не менее статистический анализ показал отсутствие значимых отличий между содержанием АУВ в поверхностных и придонных горизонтах ( $t_v = -0,624$ ;  $p_v = 0,66$ ).

2. Распределение n-алканов на хроматограммах свидетельствует о смешанной природе АУВ. Повышенные уровни АУВ обусловлены наличием в водах продуктов биодеструкции фитопланктонных организмов и микробной трансформацией органических веществ. Рассчитанные диагностические индексы также указывают на смешанную природу АУВ: в воде обнаружены биогенные компоненты как автохтонного, так и аллохтонного происхождения.

3. Изменчивость в распределении АУВ в поверхностных и придонных водах северо-восточной части Карского моря обусловлена в основном природными процессами в результате жизнедеятельности морских организмов. Также высокое содержание АУВ может быть связано с таянием льдов, кокколитофоридным цветением и природным просачиванием нефти со дна.

## Список литературы

1. Беленицкая Г. А. «Флюидное» направление литологии: состояние, объекты, задачи // Ученые записки Казанского университета. Сер.: Естественные науки. – 2011. – Т. 153, № 4. – С. 97–113.
2. Буренков В. И., Гольдин Ю. А., Кравчишина М. Д. Распределение концентрации взвеси в Карском море в сентябре 2007 г. по судовым и спутниковым данным // Океанология. – 2010. – Т. 50, № 5. – С. 842–849.
3. Деев М. Г. Карское море // Большая российская энциклопедия / науч.-ред. совет: Ю. С. Осипов (пред.) [и др.]. – Москва : БРЭ, 2009. – Т. 13. – С. 223.
4. Диагностический анализ состояния окружающей среды Арктической зоны Российской Федерации (Расширенное резюме) / отв. ред. Б. А. Моргунов. – Москва : Науч. мир, 2011. – 124 с.
5. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов : практ. рук. – 3-е изд. – Москва : Лаборатория знаний, 2020. – 273 с.
6. Ильин Г. В., Усягина И. С., Касаткина Н. Е. Геоэкологическое состояние среды морей российского сектора Арктики в условиях современных техногенных нагрузок // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 2. – С. 82–93.
7. Климовский Н. В., Мохова О. Н., Чернова В. Г., Каргин М. В. Распределение загрязняющих веществ в водах Белого моря // Природные ресурсы, их современное состояние, охрана, промысловое и техническое использование : Материалы VIII Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. ... на Камчатке (12–14 апр. 2017 г.) / Камчат. гос. техн. ун-т ; отв. за вып. Н. Г. Ключкова. – Петропавловск-Камчатский : КГТУ, 2017. – Ч. II. – С. 93–96.
8. Климовский Н. В., Чернова В. Г., Петракова И. В. Оценка содержания загрязняющих веществ в экосистеме кутовой части Онежского залива Белого моря // Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование / Рос акад. наук [и др.] ; отв. ред. Руднева И. И. – Севастополь : Колорит, 2018. – С. 111–115.

9. Кошелева В. А. Некоторые особенности распределения органического углерода в донных осадках арктического шельфа России // Известия Русского географического общества. – 2005. – Т. 137, № 6. – С. 26–34.
10. Леменкова П. А. Загрязнение акватории Баренцева моря нефтяными углеводородами // Нефть и газ Западной Сибири : Материалы междунар. науч.-техн. конф., посвящ. ... Косухина Анатолия Николаевича / Тюмен. гос. нефтегаз. ун-т ; отв. ред. П. В. Евтин. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2015. – Т. I. – С. 113–118.
11. Лисицын А. П. Нерешенные проблемы океанологии Арктики // Опыт системных океанологических исследований в Арктике / Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова ; ред. Лисицын А. П. – Москва : Науч. мир, 2001. – С. 31–74.
12. Лисицын А. П., Куницын В. М. Потоки осадочного вещества и углерода в маргинальном фильтре Енисея и в Карском море // Океанология. – 2003. – Т. 43, № 4. – С. 593–604.
13. Мохова О. Н., Климовский Н. В., Чернова В. Г., Мельник Р. А. О состоянии загрязненности вод Белого моря // Морские биологические исследования: достижения и перспективы : Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. ... станции, Севастополь, 19–24 сент. 2016 г. / Ин-т мор. биол. исслед. им. А. О. Ковалевского РАН [и др.] ; ред. А. В. Гаевская. – Севастополь : ЭКОСИ – Гидрофизика, 2016. – Т. 3. – С. 163–167.
14. Немировская И. А. Изменчивость концентраций и состава углеводородов во фронтальных зонах Карского моря // Океанология. – 2015. – Т. 55, № 4. – С. 552–562. – <https://doi.org/10.7868/S0030157415040127>
15. Немировская И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки) / под ред. А. П. Лисицына. – Москва : Науч. мир, 2013. – 432 с. – URL: [https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o\\_1917147](https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1917147) (дата обращения: 03.03.2023).
16. Немировская И. А., Артемьев В. А., Храмова А. В., Соломатина А. С. Углеводороды в водах и донных осадках морей Западной Арктики в период изменчивости ледового покрова // II Всероссийская научная конференция с международным участием «Мониторинг состояния и загрязнения окружающей среды. Экосистемы и климат арктической зоны», 25–27 ноября 2020 г. / Ин-т глобал. климата и экологии им. Ю. А. Израэля, Ин-т географии РАН. – Москва : [б. и., 2020 ?]. – С. 192–194.
17. Немировская И. А., Реджепова З. Ю., Лисицын А. П. Углеводороды поверхностных вод на транс-арктическом разрезе // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 486, № 3. – С. 345–349. – <https://doi.org/10.31857/S0869-56524863345-349>
18. Немировская И. А., Титова А. М., Храмова А. В. Углеводороды в водной толще и донных осадках Баренцева моря // Система Баренцева моря / Рос. акад. наук, Ин-т океанологии им. П. П. Ширшова ; отв. ред. А. П. Лисицын. – Москва : ГЕОС, 2021. – С. 531–547. – <https://doi.org/10.29006/978-5-6045110-0-8>
19. Немировская И. А., Флинт М. В. Особенности поведения органических соединений в воде и донных осадках в Карском море во время схода сезонного льда // Океанология. – 2022. – Т. 62, № 1. – С. 64–74. – <https://doi.org/10.31857/S0030157422010117>
20. Немировская И. А., Храмова А. В., Халиков И. С., Колтовская Е. В., Соломатина А. С. Углеводороды в воде и осадках Норвежского и Баренцева морей // Труды Карельского научного центра РАН. – 2021. – № 4. – С. 94–107. – <https://doi.org/10.17076/lim1382>
21. Нильссон А. Загрязнение Арктики: докл. о состоянии окружающей среды Арктики / АМАП. Прогр. аркт. мониторинга и оценки. – Санкт-Петербург : Гидрометеиздат, 1998. – 188 с.
22. Павленко Л. Ф., Барабашин Т. О., Жукова С. В., Кораблина И. В., Анохина Н. С., Клименко Т. Л., Экилик В. С. Компоненты нефтяного загрязнения в воде и донных осадках северо-восточной части российского Причерноморья // Океанология. – 2022. – Т. 62, № 1. – С. 75–84. – <https://doi.org/10.31857/S0030157422010129>

23. Патин С. А. Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. – Москва : ВНИРО, 2008. – 507 с.
24. Руководство по химическому анализу морских вод : РД 52.10.243-92 / Федер. служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды ; разработ.: С. Г. Орадовский [и др.]. – Санкт-Петербург : Гидрометеиздат, 1993. – 264 с.
25. Титова А. М., Немировская И. А. Содержание углеводородов в воде и осадках Баренцева моря // Труды VI международной научно-практической конференции «Морские исследования и образование: MARESEDU – 2017», 30 октября – 2 ноября 2017 г. / Центр мор. исслед. МГУ. – Тверь : ПолиПРЕСС, 2017. – С. 185–189.
26. Ткаченко Ю. С., Тихонова Е. А. Качественный и количественный состав углеводородов донных отложений северо-восточной части Карского моря // Водные биоресурсы и среда обитания. – 2023. – Т. 6, № 3. – С. 15–29. – [https://doi.org/10.47921/2619-1024\\_2023\\_6\\_3\\_15](https://doi.org/10.47921/2619-1024_2023_6_3_15)
27. Троцюк В. Я., Немировская И. А. Нефть в океане: загрязнение или естественный приток? // Природа. – 1985. – № 7. – С. 28–35.
28. Яблоков А. М. Авария под Усинском // Экологический мониторинг. – 1995. – № 1. – С. 8–10.
29. Blumer M., Guillard R. R. L., Chase T. Hydrocarbons of marine phytoplankton // Marine Biology. – 1971. – Vol. 8, iss. 3. – P. 183–189. – <https://doi.org/10.1007/BF00355214>
30. Duan Y. Organic geochemistry of recent marine sediments from the Nansha Sea, China // Organic Geochemistry. – 2000. – Vol. 31, iss. 2/3. – P. 159–167. – [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00135-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00135-7)
31. Eglinton G., Hamilton R. J. Leaf epicuticular waxes // Science. – 1967. – Vol. 156, iss. 3780. – P. 1322–1335. – <https://doi.org/10.1126/science.156.3780.1322>
32. Environmental hot spots and impact zones of the Russian Arctic / Evseev A. V., Belousova A. P., Ivanov V. V. [et al.] ; ACOPS, GEF PDF-B Project no. GF/1100-99-13. – Moscow : UNEP, 2000. – 51 p.
33. Ficken K. J., Li B., Swain D. L., Eglinton G. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes // Organic Geochemistry. – 2000. – Vol. 31, iss. 7/8. – P. 745–749. – [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00081-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00081-4)
34. Huang X., Meyers P. A., Wu W., Jia C., Xie S. Significance of long chain iso and anteiso monomethyl alkanes in the Lamiaceae (mint family) // Organic Geochemistry. – 2011. – Vol. 42, iss. 2. – P. 156–165. – <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2010.11.008>
35. Jeng W. L. Higher plant n-alkane average chain length as an indicator of petrogenic hydrocarbons contamination in marine sediments // Marine Chemistry. – 2006. – Vol. 102, iss. 3/4. – P. 242–251. – <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.05.001>
36. Mazurek M. A., Simoneit B. R. T. Characterization of biogenic and petroleum-derived organic matter in aerosols over remote, rural and urban areas // Identification and Analysis of Organic Pollutants in Air / Ed. by L. H. Keith. – Boston [et al.] : Butterworth Publ., 1984. – P. 353–370.
37. Mead R., Xu Yu., Chong J., Jaffé R. Sediment and soil organic matter source assessment as revealed by the molecular distribution and carbon isotopic composition of n-alkanes // Organic Geochemistry. – 2005. – Vol. 36, iss. 3. – P. 363–370. – <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.10.003>
38. Shikui Z. The distribution and environmental significance of n-alkanes in the Changjiang River estuary sediment // Acta Scientiae Circumstantiae. – 2008. – Vol. 28, iss. 6. – P. 1221–1226.
39. Silliman J. E., Schelske C. L. Saturated hydrocarbons in the sediments of Lake Apopka, Florida // Organic Geochemistry. – 2003. – Vol. 34, iss. 2. – P. 253–260. – [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00169-9](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00169-9)



40. Simoneit B. R. T. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: a review // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 1986. – Vol. 23, iss. 3. – P. 207–237. – <https://doi.org/10.1080/03067318608076446>
41. Sojnu S. O., Sonibare O. O., Ekundayo O., Zeng E. Y. Assessing anthropogenic contamination in surface sediments of Niger Delta, Nigeria with fecal sterols and n-alkanes as indicators // Science of the Total Environment. – 2012. – Vol. 441. – P. 89–96. – <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.015>
42. 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 Pollution Bulletin. – 2014. – Vol. 88, iss. 1/2. – P. 389–397. – <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.064>

## ASSESSMENT OF THE QUALITATIVE AND QUANTITATIVE COMPOSITION OF HYDROCARBONS IN THE WATER OF THE NORTH-EASTERN PART OF THE KARA SEA

Tkachenko Yu. S., Tikhonova E. A.

*A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russian Federation  
e-mail: yulechkatkachenko.90@mail.ru*

**Abstract:** As part of the 50th voyage of the scientific research vessel «Akademik Boris Petrov», studies of organic pollution of surface and bottom waters of the northeastern part of the Kara Sea were conducted. The qualitative and quantitative composition of aliphatic hydrocarbons (AHC) was determined by gas chromatography on a «Crystal 5000.2» chromatograph with flame ionization detector. The total content and individual composition of AHC in the surface and bottom waters of the northeastern part of the Kara Sea have been studied. The content of AHC in the open surface waters of the Kara Sea is on average  $(0.06 \pm 0.04)$  mg/l, which slightly exceeds the maximum permissible concentration (MPC) for petroleum hydrocarbons — 0.05 mg/l. And in the bottom horizon, the average concentration of AHC was  $(0.10 \pm 0.05)$  mg/l, which exceeds the MPC by 2 times. In the surface layer of water, the maximum concentration of AHC exceeds the MPC by 3 times, and in the bottom horizon — by 6 times. Nevertheless, statistical analysis has shown that there are no significant differences between the content of AHC in the surface and bottom horizons. In general, it can be concluded that the concentrations of hydrocarbons in water are quite high, exceeding the maximum permissible concentration in 44 % of samples in the surface layer of water and in 40 % of samples in the bottom layer, however, in accordance with the calculated markers (CPI<sub>2</sub>, ACL, LWH/HWH, TAR and C<sub>31</sub>/C<sub>29</sub>), it was found that AHC have a mixed nature.

**Keywords:** aliphatic hydrocarbons, diagnostic indices, oil pollution, sea water, Kara Sea.

### Сведения об авторах

Тихонова Елена Андреевна кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник, руководитель лаборатории хемозологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, tihonoval@mail.ru

Ткаченко Юлия Сергеевна младший научный сотрудник лаборатории хемозологии, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН», просп. Нахимова, 2, Севастополь, 299011, Российская Федерация, yulechkatkachenko.90@mail.ru

*Поступила в редакцию 06.04.2023 г.  
Принята к публикации 10.11.2023 г.*