

DOI 10.22363/2313-2310-2019-27-2-105-116
УДК 504.4.054:556.5

Научная статья

Проблемы изучения полициклических ароматических углеводородов в водах Северо-Восточного Каспия

А.П. Хаустов, Ж.Д. Кенжин

Российский университет дружбы народов,
Российская Федерация, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

Аннотация. Статья посвящена проблемам изучения негативных факторов проявления нефтегазовой деятельности в акватории Северо-Восточного Каспия. Несмотря на активную антропогенную деятельность, специфика углеводородного загрязнения этой части акватории изучена слабо. Представлены подходы к анализу качественного состава и идентификации источников загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) на основе индикаторных соотношений кинетических и термодинамических изомеров. Данные подходы позволяют идентифицировать источник загрязнения, однако полноценная оценка требует учета сезонной динамики состояния аквальных систем. Приведены миграционные особенности ПАУ и принципы их определения в водной фазе. Оценены проблемы перехода и изученности полиаренов в донные отложения. Рассмотрены вопросы деградации ПАУ и нефтепродуктов в аквасистемах данного региона, даны рекомендации по улучшению развития научно-исследовательской базы по рассматриваемой тематике.

Ключевые слова: акватория; донные отложения; нефтяное загрязнение; миграция; полициклические ароматические углеводороды; микробиота

Введение

Каспийское море – уникальный природный комплекс, место обитания редких видов растений, птиц, млекопитающих, ценных промысловых видов рыб. Однако Восточная часть Северного Каспия, по данным [1], мало изучена. Морская акватория Северо-Восточного Каспия располагает значительным количеством углеводородного сырья, разведаны многие нефтегазоносные месторождения [2]. Высокие уровни антропогенной нагрузки с освоением углеводородных ресурсов обуславливают загрязнение практически всех компонентов природной среды. Согласно литературным данным, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и алифатические углеводороды (АУВ) являются одними из наиболее распространенных химических веществ в районах нефтяных месторождений и нефтедобычи [3–5].

Отмечено, что, по сравнению с окраинными морями, негативные экологические последствия во внутренних морях проявляются острее. Для внутренних морей характерны более ограниченный водообмен и сильная зависимость режима от материкового стока. Сток значительно усиливает антропогенное влияние на бассейны такого типа, обуславливая максимальную нагрузку на прибрежную зону морей [6].

Основная проблема фиксации ПАУ связана с установлением их объемов и форм миграции на микро- и макроуровнях, вероятностью их перехода через геохимические барьеры (ГХБ), аккумуляционными способностями в средах и фазовых переходах, оценкой временного периода существования и дальнейшей миграционной судьбой рассматриваемых веществ [7].

Однако еще важнее то, что соотношения концентраций ПАУ позволяют идентифицировать происхождение загрязнителей с целью разделения антропогенных и природных потоков. Это относится также к миграционным переходам из водной среды в донные отложения с учетом реакций фотоокисления и деградации в толще как пресных, так и морских вод [8].

Постановка проблемы углеводородного загрязнения

Для морской акватории Казахстана практически не изучено опосредованное влияние ПАУ (через пищевые цепи, как результаты вторичных загрязнений и др.) на представителей ихтиофауны, гидробионтов, морские воды, донные отложения. Не представлены влияние средовых факторов, таких как температура, продолжительность и смена времен года, на состояние миграционных показателей ПАУ и зависимость от колебаний уровня моря, интенсивности солнечного излучения, pH среды и т.д.

К изучению миграции загрязняющих веществ можно отнести работу [9], где приведены данные валового содержания нефтепродуктов в водах и донных отложениях Каспийского моря и р. Урал в зоне Северного Прикаспия. В работе [10] кратко представлены результаты оценки миграции нескольких видов ионов тяжелых металлов. В работе [11] описаны результаты изучения фонового состояния сообществ фитопланктона на мелководном участке месторождения Жанбай, но при этом отсутствуют прогнозы развития ситуации и оценки состояния фитопланктона, в том числе его взаимодействия с основными видами ПАУ; не отражены современные уровни рисков и риски, связанные с будущим освоением данного участка.

Исходя из вышесказанного, рассмотрим актуальные проблемы изучения миграционных процессов ПАУ.

Физико-химические свойства и особенности деградации ПАУ

На основе строения (и, соответственно, химических и физико-химических свойств) ПАУ делят на два класса:

1) низкомолекулярные – 2–3 кольца (нафталин, аценафтен, аценафтилен, флуорен, фенантрен и антрацен и их гомологи), которые легко улетучиваются и относительно более растворимы;

2) высокомолекулярные – 4 и более ароматических колец (хризен, коронен и др.), более устойчивы к внешним воздействиям, не проявляют острую токсичность, но являются канцерогенными.

При попадании в природные среды исходный набор ПАУ подвергается трансформации за счет химических и физико-химических процессов. Во многом сорбционные эффекты зависят от диаметра твердых частиц и органической составляющей дисперсного комплекса во взвешях. Отмечено, что фотоокисляемость большинства видов ПАУ представлена реакцией, имеющей большое значение для удаления ПАУ из верхних слоев водоемов до глубины 25 м [12].

Общую картину физико-химического процесса деградации ПАУ в окружающей среде можно кратко представить в виде схемы взаимодействия факторов внешней среды и процессов изменения структуры основных видов ПАУ (см. рисунок).

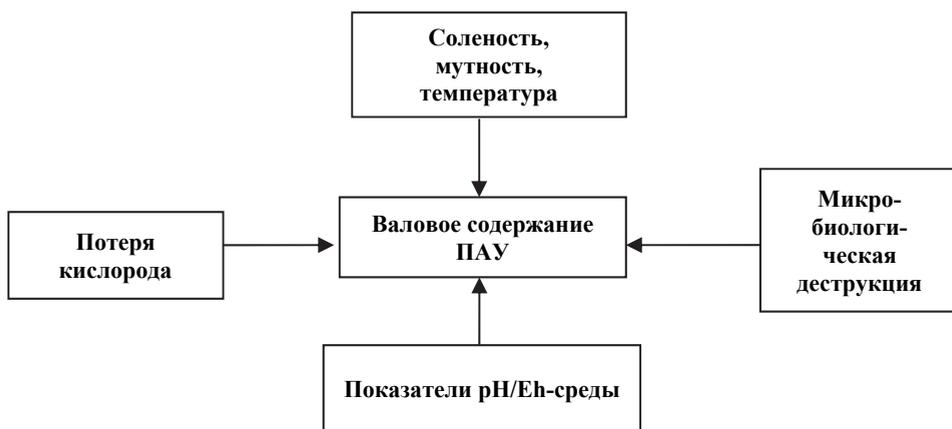


Рисунок. Схема физико-химической деградации валового содержания ПАУ

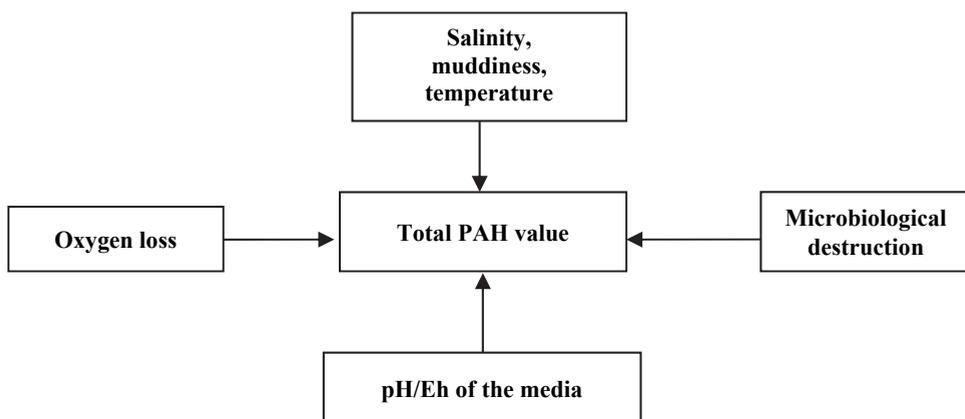


Figure. Scheme of the physico-chemical degradation of the total content of PAH

Максимальные темпы деградации характерны для низших представителей ПАУ с небольшой молекулярной массой. Подобную деградацию можно наблюдать при сравнении антрацена с бенз(а)пиреном. Согласно данным [13], до 80 % антрацена и 40 % бенз(а)пирена теоретически может быть деградировано в лабораторных условиях в течение примерно двух лет прохождения твердых частиц с осажденными на них ПАУ через аэробный слой (табл. 1).

Таблица 1

Теоретическое влияние деградации ПАУ в осадках [13]

ПАУ	Доля деградации (10^{-3})	Период полураспада (годы)	Аэробная деградация ПАУ (%)
Антрацен	2,18	0,87	80
Флуорантен	1,67	1,14	71
Бенз(а)антрацен	1,17	1,63	57
Бенз(а)пирен	0,67	2,73	40

Table 1

Theoretical effect of PAH degradation in precipitation [13]

PAH	Degradation rate (10^{-3})	Half life (years)	PAH aerobically destructed (%)
Anthracene	2.18	0.87	80
Fluoranthene	1.67	1.14	71
Benzo[a]anthracene	1.17	1.63	57
Benzo[a]pyrene	0.67	2.73	40

В то же время можно ожидать, что соотношение концентраций антрацена и бенз(а)пирена в поверхностных отложениях уменьшится примерно на одну треть в анаэробных условиях. Результаты показывают, что ароматические углеводороды, полученные из нефти, могут быстро подвергаться биологическому разложению в отложениях, но ароматические углеводороды, полученные в результате горения, в тех же отложениях относительно устойчивы к деградации [14]. Таким образом, прогноз динамики ПАУ-загрязнения должен учитывать как химический состав, так и источники поступления ПАУ в среды. Часто используемые «валовые» оценки или анализ присутствия только одного вещества (обычно бенз(а)пирена) не способен дать реалистичную картину опасности загрязнения сред ПАУ.

Донные отложения как депонирующая среда

В водах Северо-Восточного Каспия особый интерес представляют донные отложения как одна из сред, играющая роль во взаимодействии между водной толщей, биотой, речным стоком и атмосферными осадками. Накопление более сложных и разветвленных молекул, особенно циклической структуры, и увеличение молекулярного веса в гомологических рядах углеводородов приводят к нарастанию токсичности компонентов нефтяного загрязнения в процессе диагенеза [15].

Вследствие низкой растворимости в воде и гидрофобной природы углеводороды имеют тенденцию связываться с дисперсным материалом, который в конечном итоге будет накапливаться в осадке [16]. Также обращают на себя внимание типы донных отложений. Так, по результатам мониторинговых анализов дельты р. Волги, концентрация ПАУ в иловых отложениях проявила больший аккумуляционный эффект, в отличие от других видов донных отложений [3].

В результате в среде Северо-Восточного Каспия свойства ПАУ в проявлении седиментации, растворимости, коллоидности, в том числе в приустьевом участке р. Урал, играют немалую роль в постановке проблемы депонирующей среды донных отложений.

В качестве примера идентификации ПАУ в донных отложениях можно воспользоваться данными работы [17], где показан уровень загрязнения донной среды в зависимости от типа ее литолого-фациальной характеристики. Чрезвычайно высокий уровень ПАУ зафиксирован в техногенных илах черного и темно-серого цветов (мощностью 1,5–2,0 см) с примесью песчаного материала и включением остатков растительности. Последнее, как и цвет, не является признаком высокой сорбции ПАУ в аллювии и алевритах. Многочисленные опыты свидетельствуют о выборочной максимизации концентраций ПАУ к определенным механическим фракциям.

С точки зрения термодинамики активности ПАУ их принято разделять на кинетические и термодинамические. Первые являются более активными в различных реакциях (несмотря на высокую стабильность данных соединений и низкую реакционную активность в целом), вторые – более стабильны. Если фактором поступления ПАУ является техногенная деятельность человека, то это может привести к относительному преобладанию среди набора ПАУ кинетических изомеров в силу ограниченности времени их переноса и дифференциации в осадочном процессе.

Происхождение конкретного комплекса ПАУ довольно часто идентифицируется на основе соотношения концентраций кинетических и термодинамических ПАУ. Чаще рассматривают индикаторные соотношения, включающие ПАУ одной молекулярной массы (например, An к сумме An + Phen или An/178); в ряде случаев рассматривают ПАУ разных масс либо «родительские» (исходные) и их гомологи (например, нафталин и метилнафталин). Для регионов, подверженных интенсивному техногенному влиянию, характерна связь между показателями An/178 > 0,10, FL/202 > 0,4 и BaA/228 > 0,35. Индикаторное соотношение ПАУ с молекулярной массой 178 An/178 < 0,10 указывает на нефтяное происхождение, тогда как соотношение An/178 > 0,10 является показателем процессов горения. Для соединений с молекулярной массой 202 значения показателя >0,5 являются результатом горения керосина, угля, древесины. При анализе структуры ПАУ с массой 228 превышение величины соотношения 0,35 служит индикатором процессов горения органического материала, а BaA/228 < 0,20 – индикатором нефтяных источников поступления в окружающую среду. Промежуточные значения показателя 0,20–0,35 соответствуют смешанному происхождению (диагенетическое и пирогенное) [17].

Необходимым фактором при анализе миграционных особенностей ПАУ в донных отложениях и водной среде является сезонная изменчивость уровня и объема воды в речных экосистемах и прибрежных акваториях. В исследованиях [18] представлена зависимость концентрации количества частиц углеводородов и ПАУ в водах и донных отложениях р. Саскуэхан, впадающей в Чесапикский залив, от уровня воды речного потока в период ранней весны по формуле:

$$Li = Q \times Ci \times n,$$

где Li – рассчитанная нагрузка для загрязнителя (г/сут.); Q – среднесуточный расход воды в реке (m^3/c); Ci – концентрация загрязняющих веществ (нг/л); n – фактор преобразования.

Наиболее неопределенным является принятие в расчетной формуле параметра фактора преобразования (деградации), или убыли из раствора. Как показывает практика, включение такой «константы» в уравнение турбулентной диффузии (даже для минеральных ионов и молекулярных соединений) приводит к грубым ошибкам. В первую очередь по отношению к полиаренам этот фактор должен быть связан с различной растворимостью исследуемого пула ПАУ, а также с величиной изменчивости расхода реки. Многими исследованиями зафиксировано снижение концентраций некоторых ПАУ в зимнее время, когда реки питаются более чистыми подземными водами. Высокие концентрации связываются со смывом загрязнителей с поверхности водосбора в период прохождения половодий и паводков.

Для реализации такого подхода сезонная динамика концентраций углеводородов в донных отложениях в приустьевой зоне рек требует детального и многолетнего изучения. Так, по результатам анализов, проведенных в паводковый период, в апреле 2016 и 2017 гг., совместно со специалистами НИС Казахстана «Амангалиев Дуйсекеш», были выявлены происхождение и трансформация углеводородов на геохимическом барьере (маргинальном фильтре, по А.П. Лисицину) «р. Урал – Каспийское море» в системе «взвесь поверхностных вод – донные отложения» (табл. 2 и 3). Исследование показало повышенное содержание нефтепродуктов в донных осадках [19].

Таблица 2

Средние концентрации некоторых параметров в поверхностных водах в разные годы [19]

Год	Кол-во проб	Взвесь, мг/л		Углеводороды, мкг/л		Углеводороды, мкг/мг взвеси	
		Интервал Средняя	σ	Интервал Средняя	σ	Интервал Средняя	σ
2016	11	<u>33.5–77.6</u> 57,11	15,2	<u>249.2–313.3</u> 279,8	20,0	<u>1.59–8.82</u> 4,96	1,92
2017	19	<u>4.9–74.1</u> 32,22	21,5	<u>92.6–311.5</u> 197,52	63,8	<u>1.48–24.9</u> 6,13	7,32

Table 2

The average concentrations of some parameters in surface waters in different years [19]

Year	Number of samples	Suspension, mg/l		Hydrocarbons, mkg/l		Hydrocarbons, mkg/l suspension	
		Interval Average	σ	Interval Average	σ	Interval Average	σ
2016	11	<u>33.5–77.6</u> 57.11	15.2	<u>249.2–313.3</u> 279.8	20.0	<u>1.59–8.82</u> 4.96	1.92
2017	19	<u>4.9–74.1</u> 32.22	21.5	<u>92.6–311.5</u> 197.52	63.8	<u>1.48–24.9</u> 6.13	7.32

Таблица 3

Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков в разные годы [19]

Год	Кол-во проб	С _{орг} , %		Углеводороды, мкг/г		Влажность, %	
		Интервал Средняя	σ	Интервал Средняя	σ	Интервал Средняя	σ
2016	10	<u>0.175–0.455</u> 0,279	0,089	<u>3.3–13.6</u> 7,8	3,9	<u>24.7–36.4</u> 30,8	4,0
2017	13	<u>0.034–0.297</u> 0,181	0,074	<u>9.5–23.7</u> 14,6	3,7	<u>16.7–37.3</u> 30,4	6,3

Table 3

**The content of organic compounds in the surface layer of bottom sediments
in different years [19]**

Year	Number of samples	C _{org} , %		Hydrocarbons, mkg/g		Humidity, %	
		Interval Average	σ	Interval Average	σ	Interval Average	σ
2016	10	0.175–0.455 0.279	0.089	3.3–13.6 7.8	3.9	24.7–36.4 30.8	4.0
2017	13	0.034–0.297 0.181	0.074	9.5–23.7 14.6	3.7	16.7–37.3 30.4	6.3

Стоит указать, что паводковые процессы, зависящие от сезона и времени года, крайне необходимы в постановке вопроса миграционных и аккумулятивных особенностей валовых концентраций углеводородов и ПАУ ввиду роста концентрации данных загрязняющих веществ в речном стоке вод [20].

Микробная биодеградация ПАУ в самоочищении аквасистем

В изучении миграционной активности и аккумуляции ПАУ в Каспийском море необходимо также обратить внимание на микробную биодеградацию ПАУ и способности самоочищения водной среды. Ключевую роль в самоочищении окружающей среды от нефтяного загрязнения играют биохимические процессы, протекающие с участием микроорганизмов. По данным [21], самые важные роды бактерий, разлагающих углеводороды, включают *Achromobacter*, *Acinetobacter*, *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus* и многие другие, не поддающиеся культивированию, бактериальные клоны. Среди грибов *Aspergillus*, *Candida*, *Penicillium*, *Trichoderma* и другие роды разлагают углеводороды, часто выделяемые из почвы. Гифообразные структуры и увеличенная площадь поверхности грибов способствуют лучшему проникновению и контакту с ПАУ и АУВ.

Специфические микробиологические виды – деструкторы ПАУ *Flavobacterium*, *Sphingomonas*, *Burkholderia* and *Acinetobacter* имеют способность разрушать большое число ПАУ, включающих нафталин, аценафталин, флуорин, фенатрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бензо[а]нтрацен, дибенз[а]нтрацен и индено[1,2,3-сd]пирен. Более того, такие виды бактерий – разрушителей ПАУ, как *Staphylococcus* и *Rhizobium*, *Xanthomonas* были обнаружены в донных отложениях участков речных эстуариев и морских вод. Результаты исследований также указывают на то, что бактерии, связанные с деградацией ПАУ, являются адаптированными к различным водным средам [22].

Активность бактериального разрушения ПАУ варьирует между экологическими нишами [23]. Например, бактерии, принадлежащие к роду *Pseudomonas*, были отмечены как наиболее разрушающие ПАУ в холодных экологических средах [24], а *Acinetobacter* оказался более распространенным родом в почвах с высоким содержанием углеводородов [25].

Подводя итог вышесказанному, отметим необходимость мониторинга динамики процессов биодеградации и микробиологической деструкции основных видов ПАУ в условиях морских акваторий с целью создания картины степени самоочищения аквасистем данного региона.

Заключение

Анализ проведенных исследований Северо-Восточного Каспия показал, что остается открытым вопрос миграционных переходов наиболее токсичных видов ПАУ в условиях, сопутствующих добыче и транспортировке углеводородного сырья, не решены проблемы оценки рисков нефтяных разливов и состояния биоты. Также немаловажным аспектом являются особенности физико-химического состояния ПАУ, динамики взаимодействия с донными отложениями, естественной деструкции в водной среде.

Состав потока ПАУ в донные отложения существенно отличается от их комбинации в растворенной форме. Это подтверждает потенциальную способность к фракционированию комплекса ПАУ на взвесьях как органогенного, так и механического состава. Доминирующая роль в этом потоке принадлежит нафталину, бензапирену, флуорантену и хризену. По данным [26], это преимущественно техногенные ПАУ. При благоприятных гидродинамических и физико-химических обстановках они активно переводятся в депонирующую среду с последующим накоплением.

Главным фактором миграционного поведения основных видов ПАУ в условиях быстро изменяющейся среды Каспийского моря служит возрастание процессов нефтедобычи, что позволяет сделать вывод о необходимости комплексного и глубокого подхода к изучению данной проблематики, выработке методик для ликвидации возможных последствий нефтяного загрязнения и отслеживанию динамики последующих изменений в природной среде описываемого региона.

Необходимо проведение мониторинга динамики биодegradации и микробиологической деструкции основных видов ПАУ в условиях морской акватории с целью создания модели самоочищения аквасистем региона. Считается, что токсичность ПАУ в водной среде снижается примерно наполовину за 5–10 лет. Микробная деградация составляет несколько месяцев, превращая ПАУ под действием ферментов во фрагменты, менее опасные для биоты [27]. Это определяет временные рамки для моделирования процессов самоочищения морской среды.

Подчеркнем важность выработки новых подходов в описании проблемы экологического состояния акваторий, в том числе создания методов оценки и прогноза состояния биоты, применения различных геохимических маркеров для установления источников загрязнения окружающей среды нефтяными углеводородами в акватории Северо-Восточного Каспия. Многогранность и многокомпонентность углеводородного загрязнения обуславливает необходимость детального анализа этой проблемы и отхода от практики оценок «валового загрязнения».

Список литературы

- [1] Гершанович Д.Е., Грундульс З.С. Взвешенные вещества в водах Северного Каспия // Труды ВНИРО. 1969. Т. 65. С. 57–84.
- [2] Абуталиева И.Р. Нефтегазоопасность и основные источники углеводородного загрязнения Северного Каспия // Вестник АГТУ. 2005. № 6 (29). С. 158–162.
- [3] Загрязняющие вещества в водах Волжско-Каспийского бассейна / отв. ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островская. Астрахань: Издатель: Сорокин Роман Васильевич, 2017. 408 с.

- [4] *Немировская И.А., Островская Е.В.* Происхождение углеводородов в водах и осадках // Система Каспийского моря. М.: Научный мир, 2016. 480 с.
- [5] *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
- [6] *Stark J.S. et al.* The effects of hydrocarbons on meiofauna in marine sediments in Antarctica // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 2017. Vol. 496. Pp. 56–73.
- [7] *Немировская И.А., Хаустов А.П., Редина М.М.* Геохимические барьеры в маргинальном фильтре Северной Двины // *Известия РАН. Серия географическая*. 2018. № 6. С. 49–56.
- [8] *Хаустов А.П., Редина М.М.* Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006.
- [9] *Баекенова М.К.* Исследование состояния окружающей среды прибрежной территории Каспийского моря в пределах Атырауской области // *Гидрометеорология и экология*. 2009. № 4. С. 1–9.
- [10] *Сарсенов А.М.* Пути решения проблем загрязнения северо-востока бассейна Каспийского моря бромом и хромом // *Геология, география и глобальная энергия*. 2010. Т. 37. № 2. С. 155–159.
- [11] *Кенжегалиев А., Сарсенов К.К., Кенжегалиева Д.А.* Состояние фитопланктона на структуре Жамбай // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2015. № 1. С. 19–22.
- [12] *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 275 с.
- [13] *Sakari M.* Depositional History of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Reconstruction of Petroleum Pollution: Record in Peninsular Malaysia // *Organic Pollutants Ten Years After The Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update* / ed. by T. Puzyn, A. Mostrag-Szlichtyng. Croatia: InTech, 2011.
- [14] *Jones D.M., Rowland S.J., Douglas A.G., Howells S.* An examination of the fate of Nigerian crude oil in surface sediments of the Humber Estuary by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1986. Vol. 24. Pp. 227–247.
- [15] *Темердашев З.А.* О некоторых методических аспектах оценки нефтяного загрязнения водных объектов с учетом деградации нефтепродуктов во времени // *Аналитика и контроль*. 2016. Т. 20. № 3. С. 225–235.
- [16] *Tolosa I. et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. Vol. 48. Pp. 44–60.
- [17] *Опекунов А.Ю.* Экологическая седиментология: учебное пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. ун-та, 2012. 224 с.
- [18] *Fung-Chi Ko, Joel E. Baker.* Seasonal and annual levels of organic contaminants from the Susquehanna River basin to the Chesapeake Bay // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. Vol. 48. Pp. 840–851.
- [19] *Немировская И.А., Коновалов Б.В.* Концентрации и состав углеводородов в приустьевой зоне р. Урал во время половодья // *Водные ресурсы*. 2019. Т. 46. № 3. С. 303–307.
- [20] *Немировская И.А., Островская Е.В., Попова Н.В.* Загрязнение углеводородами Волжского бассейна и мелководной части Северного Каспия // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2017. № 5. С. 34–38.
- [21] *Галицкая И.В., Путилина В.С., Юганова Т.И.* Процессы биохимической деградации нефтяных углеводородов в зоне аэрации и подземных водах // *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2018. № 3. С. 43–55.
- [22] *Ke Yuan et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enrich their human-impacted aquatic environments // *Environmental Pollution*. 2017. Vol. 230. Pp. 936–944.
- [23] *Yang S., Wen X., Shi Y., Liebner S., Jin H., Perfumo A.* Hydrocarbon degraders establish at the costs of microbial richness, abundance and keystone taxa after crude oil contamination in permafrost environments // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Article number: 37473.

- [24] Ma Y., Wang L., Shao Z. Pseudomonas, the dominant polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from Antarctic soils and the role of large plasmids in horizontal gene transfer // *Environ. Microbiol.* 2006. Vol. 8. Pp. 455–465.
- [25] De la Cueva S.C., Rodriguez C.H., Cruz N.O.S., Contreras J.A.R., Miranda J.L. Changes in bacterial populations during bioremediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons // *Water Air Soil Pollut.* 2016. P. 227.
- [26] Khaustov A.P., Redina M.M. Indicator Ratios of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Geoenvironmental Studies of Natural and Technogenic Objects // *Water Resources.* 2017. Vol. 44. No. 7. Pp. 903–913.
- [27] Жилин А.Ю., Бондарь А.М., Драганов Д.М. Алифатические и полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях Баренцева моря на разрезе «Кольский меридиан» // *Труды Кольского научного центра РАН.* 2016. № 2–3 (36). С. 264–271.

История статьи:

Дата поступления в редакцию: 21.06.2019

Дата принятия к печати: 27.06.2019

Для цитирования:

Хаустов А.П., Кенжин Ж.Д. Проблемы изучения полициклических ароматических углеводородов в водах Северо-Восточного Каспия // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности.* 2019. Т. 27. № 2. С. 105–116. <http://dx.doi.org/10.22363/2313-2310-2019-27-2-105-116>

Сведения об авторах:

Хаустов Александр Петрович – доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры прикладной экологии, экологический факультет, Российский университет дружбы народов. Контактная информация: e-mail: akhaustov@yandex.ru

Кенжин Жандос Даутович – аспирант кафедры прикладной экологии, экологический факультет, Российский университет дружбы народов. ORCID iD: 0000-0001-9655-8049. Контактная информация: e-mail: jandos-k@yandex.ru

Research article

Problems of polycyclic aromatic hydrocarbons studying in the waters of North-Eastern Caspian Sea

Alexander P. Khaustov, Zhandos D. Kenzhin

Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University)
6 Miklukho-Maklaya St., Moscow, 117198, Russian Federation

Abstract. The problems of studying the negative factors of oil and gas activity in the waters of the North-Eastern Caspian Sea are presented. Despite the active anthropogenic activity, the specificity of hydrocarbon pollution in this part of the water area is poorly understood. The approaches to the analysis of the qualitative composition and identification of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution based on the indicator ratios of kinetic and thermodynamic isomers are presented. These approaches make it possible to identify the source of pollution, but a full assessment requires taking into account the seasonal dynamics of the sta-

tus of aquatic systems. Estimates of the migration features of PAHs and their definitions in the aqueous phase are given. The problems of transition and the study of polyarenes to bottom sediments are assessed. The issues of the degradation of PAH and oil products in the aquatic systems of the region are considered, recommendations are given to improve the development of the research base of the reviewed topics.

Keywords: water area; bottom sediments; oil pollution; migration; polycyclic aromatic hydrocarbons; biota

References

- [1] Gershanovich DE, Grunduls ZS. Suspended substances in the waters of the Northern Caspian. *Proceedings of VNIRO*. 1969;65: 57–84.
- [2] Abutaliev IR. Oil and gas presence and the main sources of hydrocarbon pollution in the Northern Caspian. *ASTU Bulletin*. 2005;6(29): 158–162.
- [3] Brekhovskikh VF, Ostrovskaya EV. (eds.) Pollutants in the waters of the Volga-Caspian basin. Astrakhan: Sorokin Roman Vasilyevich Publ.; 2017.
- [4] Nemirovskaya IA, Ostrovskaya EV. *The Origin of Hydrocarbons in Waters and Precipitation. The System of the Caspian Sea*. Moscow: Nauchniy Mir Publ.; 2016. (In Russ.)
- [5] Nemirovskaya IA. *Oil in the ocean (pollution and natural flows)*. Moscow: Nauchniy Mir Publ.; 2013. (In Russ.)
- [6] Stark JS et al. The effects of hydrocarbons on meiofauna in Antarctica. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 2017;496: 56–73.
- [7] Khaustov AP, Redina MM, Nemirovskaya IA. Geochemical barriers in the marginal filter of the Northern Dvina. *Izvestia RAN. Geographical series*. 2018;(6): 49–56.
- [8] Khaustov AP, Redina MM. *Environmental protection in oil production*. Moscow: Delo Publ.; 2006.
- [9] Baeknova MK. Study of the environmental status of the coastal territory of the Caspian Sea within the Atyrau region. *Hydrometeorology and ecology*. 2009;(4): 1–9.
- [10] Sarsenov AM. Ways of solving the problems of pollution of the northeast basin of the Caspian Sea with bromine and chromium. *Geology, geography and global energy*. 2010;37(2): 155–159.
- [11] Kenzhegaliev A, Sarsenov KK, Kenzhegalieva DA. Phytoplankton state on the structure of Zhambay. *Environmental protection in the oil and gas complex*. 2015;(1): 19–22.
- [12] Rovinsky FYa, Teplitskaya TA, Alekseeva TA. *Background monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Leningrad: Gidrometeoizdat Publ.; 1988. (In Russ.)
- [13] Sakari M. Depositional History of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Reconstruction of Petroleum Pollution: Record in Peninsular Malaysia. In: Puzyn T, Mostrag-Szlichtyng A. *Organic Pollutants Ten Years After The Stockholm Convention – Environmental and Analytical Update*. Croatia: InTech; 2011.
- [14] Jones DM, Rowland SJ, Douglas AG, Howells S. An examination of the fate of Nigerian crude oil in surface sediments of the Humber Estuary by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1986;24: 227–247.
- [15] Temerdashev ZA. On some methodological aspects of the assessment of oil pollution of water bodies, taking into account the degradation of oil products over time. *Analyt-ics and Control*. 2016;20(3): 225–235.
- [16] Tolosa I et al. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*. 2004;48: 44–60.
- [17] Opekunov AYu. *Ecological sedimentology*. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University Publ.; 2012.

- [18] Fung-Chi Ko, Baker JE. Seasonal and annual levels of organic contaminants from the Susquehanna River basin to the Chesapeake Bay. *Marine Pollution Bulletin*. 2004;48: 840–851.
- [19] Nemirovskaya IA, Konovalov BV. Concentrations and composition of hydrocarbons in the delta zone of the Ural River during the flood. *Vodnye Resursy*. 2019;46(3): 303–307. (In Russ.)
- [20] Nemirovskaya IA, Ostrovskaya EV, Popova NV. Pollution by Hydrocarbons of the Volga Basin and the Shallow Water of the Northern Caspian. *Environmental Protection in the Oil and Gas Complex*. 2017;(5): 34–38.
- [21] Galitskaya IV, Putilina VS, Yuganova TI. The processes of biochemical degradation of petroleum hydrocarbons in the aeration zone and groundwater. *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*. 2018;(3): 43–55.
- [22] Ke Yuan et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) enrich their human-impacted aquatic environments. *Environmental Pollution*. 2017;230: 936–944.
- [23] Yang S, Wen X, Shi Y, Liebner S, Jin H, Perfumo A. Hydrocarbon degraders establish at the costs of microbial richness, abundance and keystone taxa after crude oil contamination in permafrost environments. *Scientific Reports*. 2016;6. Article number: 37473.
- [24] Ma Y, Wang L, Shao Z. Pseudomonas, the dominant polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria isolated from Antarctic soils and the role of large plasmids in horizontal gene transfer. *Environ. Microbiol*. 2006;8: 455–465.
- [25] De la Cueva SC, Rodriguez CH, Cruz NOS, Contreras JAR, Miranda JL. Changes in bacterial populations during bioremediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons. *Water Air Soil Pollut*. 2016. p. 227.
- [26] Khaustov AP, Redina MM. Indicator Ratios of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Geoenvironmental Studies of Natural and Technogenic Objects. *Water Resources*. 2017;44(7): 903–913.
- [27] Zhilin AY, Bondar AM, Draganov DM. Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the bottom sediments of the Barents Sea in the “Kolsk Meridian” section. *Proceedings of the Kolsk Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2016;2–3(36): 26.

Article history:

Received: 21.06.2019

Revised: 27.06.2019

For citation:

Khaustov AP, Kenzhin ZhD. Problems of polycyclic aromatic hydrocarbons studying in the waters of North-Eastern Caspian Sea. *RUDN Journal of Ecology and Life Safety*. 2019;27(2): 105–116. <http://dx.doi.org/10.22363/2313-2310-2019-27-2-105-116>

Bio notes:

Alexander P. Khaustov – Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor of the Department of Applied Ecology, Ecological Faculty, Peoples’ Friendship University of Russia (RUDN University). *Contact information:* e-mail: akhaustov@yandex.ru

Zhandos D. Kenzhin – post-graduate student of the Department of Applied Ecology, Ecological Faculty, Peoples’ Friendship University of Russia (RUDN University). ORCID iD: 0000-0001-9655-8049. *Contact information:* e-mail: jandos-k@yandex.ru