

# ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ в ЭСТУАРИИ р. АМУР

**В экспедиционных исследованиях (июнь 2006 г.) эстуария р. Амур на 15 станциях с поверхностного горизонта были отобраны образцы воды для определения содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Концентрации 15 ПАУ, имеющих от 2 до 6 ароматических колец, были измерены методом ВЭЖХ-ФД во взвешенной и растворенной форме. Сумма концентраций 10 ПАУ в растворенной форме на станциях пробоотбора изменялась от 24,1 до 90 нг/л, сумма концентраций 10 ПАУ во взвеси варьировала от 6,1 до 12,7 нг/л. Для выяснения источников происхождения ПАУ были подсчитаны маркерные соотношения  $Flu/(Flu+Pyr)$ ,  $Ant/(Ant+Phe)$  и  $BaA/(BaA+Chr)$ . Установлено, что эстуарий р. Амур можно отнести к эстуариям со средним уровнем загрязнения ПАУ.**

## Введение

**В** настоящее время существует необходимость в оценке характера и масштабов загрязнения окружающей среды стойкими токсичными веществами. Эти знания позволят международному сообществу выбрать адекватные меры по контролю и сокращению загрязнителей на национальном, региональном и глобальном уровнях [1]. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) входят в список устойчивых токсических органических веществ, которые, в соответствии с рекомендациями UNEP, подлежат контролю. Основными источниками поступления ПАУ в окружающую среду являются процессы горения (например, промышленный пиролиз, автомобильные выхлопы, вулканическая деятельность, лесные пожары), а также нефть и ее производные [2]. В зависимости от температуры сгорания топлива происходит образование ПАУ с различной молекулярной массой, при высоких температурах образуются ПАУ с большим числом колец.

**Т.Л. Чижова\***,  
научный сотрудник лаборатории морской экотоксикологии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

**П.Я. Тищенко**,  
доктор химических наук, заведующий лабораторией гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук

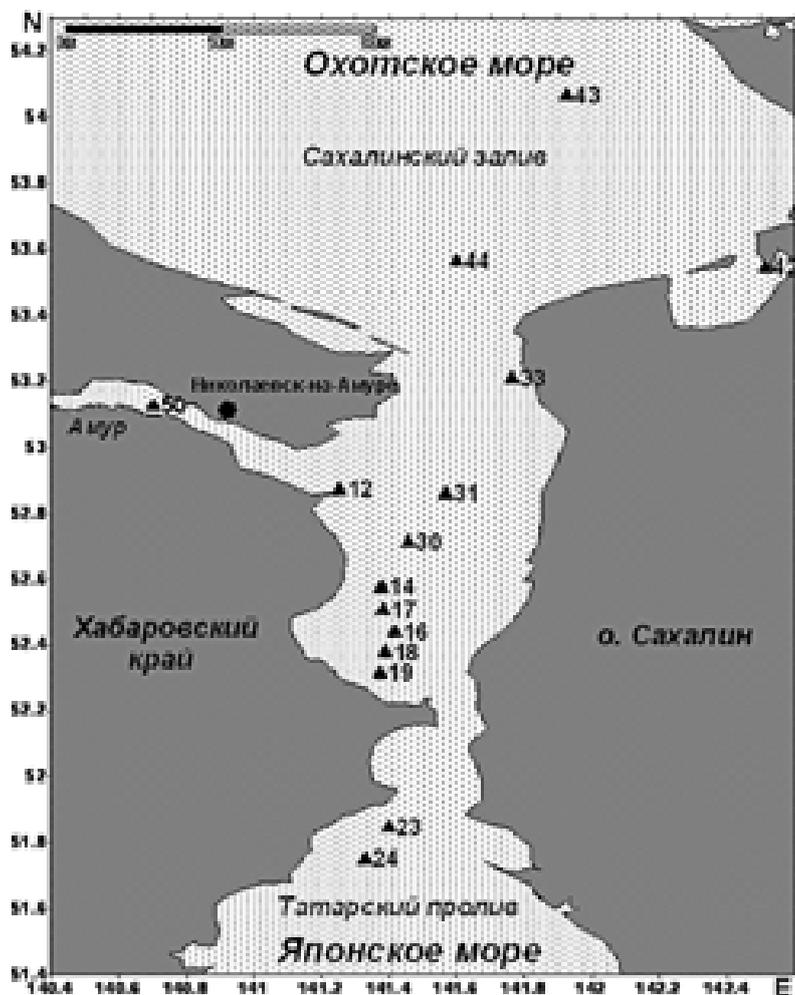
Существуют различные маркеры, с помощью которых можно определить источник происхождения ПАУ. Этими маркерами являются следующие соотношения концентраций определенных ПАУ:  $Flu/(Flu+Pyr)$ ,  $Ant/(Ant+Phe)$ ,  $BaA/(BaA+Chr)$ , где Flu – флуорантен, Pyr – пирен, Ant – антрацен, Phe – фенантрен, BaA – бензо(а)антрацен, Chr – хризен [3].

Основным механизмом транспорта ПАУ на глобальной шкале, по-видимому, является атмосферный перенос [4]. Атмосферные осадки аккумулируют ПАУ в реках, озерах, морях. Дополнительно с речным стоком осуществляется перенос – аккумуляция этих веществ в приемные бассейны – озера и моря. Необходимо отметить, что наряду с накопительной частью ПАУ существует ее расходная часть, которая включает в себя фотолиз, микробиологическое разрушение, биоаккумуляцию с дальнейшим выводом вещества из водной среды, сорбцию на взвеси с последующим осаждением взвеси в донных отложениях и т.д. Роль каждого из процессов в миграции, аккумуляции и деградации ПАУ в настоящее время еще не выяснена. Сток крупных рек, таких как Амур, может служить дополнительным источником ПАУ для экосистем Охотского и Японского морей.

Амур относится к числу крупнейших рек мира, он занимает четвертое место среди рек России и десятое место среди рек мира. Его протяженность составляет 4444 км, площадь бассейна 1,85 млн. км<sup>2</sup> [5]. По разным оценкам среднегодовой сток составляет от 360 до 390 км<sup>3</sup>. Амур поставляет около 23 млн. т взвешенного вещества в год, из которого 95 % осаждается в Амурском лимане и только 5 % поступает в Охотское и Японское моря [6]. Это говорит о том, что Амурский лиман выполняет функцию маргинального фильтра [7], в котором происходит перераспределение растворенного и взвешенного органического и неорганического вещества.

По сравнению с другими эстуариями Амурский лиман занимает уникальное ге-

\*Адрес для корреспонденции: chizhova@poi.dvo.ru



**Рис. 1.** Схема расположения станций, на которых были отобраны пробы с поверхностного горизонта для анализа растворенных и взвешенных форм ПАУ (июнь 2006 г.).

ографическое положение. Он представляет собой узкий полуизолированный мелководный бассейн, вытянутый в меридиональном направлении на 120 км при ширине до 48

**Таблица 1**

Сравнение концентраций РПАУ и ВПАУ в эстуариях разных рек

Эстуарии рек:	Кол-во ПАУ	Сумма конц-ций РПАУ, нг/л	Сумма конц-ций ВПАУ, нг/л	Сумма конц-ций ВПАУ, мкг/г
Рона, Франция [16]	12	31-50	1,1-19	0,4-6
Сена, Франция [17]	12	4-36	2-687	1-14
Брисбейн, Австралия [18]	12/17	103-124	-	2,38-14,78
Шельдт, Нидерланды [19]	13	-	-	11-69
Перл, Китай [20]	16	92-431	691-6457	-
Амур, Россия*	10	24-90	6-13	0,7-1,35

Примечание: \* – данные наших исследований. (-) – данные отсутствуют.

км и расположенный между двумя морями – Охотским на севере и Японским на юге [8, 9]. Сток Амура со второй половины мая до начала ноября направлен на север, в Охотское море, а в зимний сезон – преимущественно на юг, в Японское море [10-12].

В последние годы большое внимание уделяется изучению экологической обстановки бассейна р. Амур [4, 13], на которую оказывает влияние бактериальное и химическое загрязнения, являющиеся результатом сельскохозяйственной и промышленной деятельности в населенных пунктах России и Китая. Зарегулирование стока рек Зея, Селенга, Бурей (Россия) и Сунгари (Китай), созданными водохранилищами и ГЭС приводит к изменению сезонного стока р. Амур [9]. Согласно исследованиям, проведенным на Амуре в 2002-2005 гг., было установлено, что по направлению к низовью в воде возрастает доля стойких токсичных веществ, в том числе и ПАУ. Анализ концентраций ПАУ в устьевых зонах крупных притоков Амура (реки Зея, Бурей и Сунгари) показал также качественные и количественные различия для 11 ПАУ в поверхностных и придонных водах [14].

Очевидно, что изменения, происходящие в экосистеме р. Амур, будут оказывать существенное влияние на экосистемы Амурского лимана и приемных бассейнов (Охотское и Японское моря). Поэтому знание современного экологического состояния эстуария р. Амур, которое включает сведения о концентрациях и распределении ПАУ, является актуальной задачей. В данной статье приводятся результаты ВЭЖХ-анализа растворенных и взвешенных форм для 12 соединений

ПАУ в пробах воды, отобранной с поверхностных горизонтов в июне 2006 г.

## Материалы и методы исследования

Экспедиционные работы выполнялись на большом гидрографическом катере «БГК-795» в июне 2006 г. (рис. 1, карта рейса). Станции 12, 14, 16, 17, 18, 19 расположены на Южном фарватере в Амурском лимане, станции 23, 24 – на Южном фарватере в Татарском проливе, станции 16, 18, 19, 30, 31, 33 – на Сахалинском фарватере в Амурском лимане, станция 44 – на Сахалинском фарватере в Сахалинском заливе Охотского моря, станции 42, 43 – в Сахалинском заливе Охотского моря, станция 50 – в устье р. Амур.

Пробоподготовка образцов, экстракция и определение концентрации ПАУ проводились по методам, описанным ранее [15].

Для растворенной формы ПАУ (РПАУ) количественно было идентифицировано 12 соединений: нафталин (Nap), аценафтен (Ace), флуорен (Fle), фенантрен (Phe), пирен (Pyr), бензо[а]антра-

**Л.М. Кондратьева**, доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией микробиологии природных систем, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

**Ю.В. Кудряшова**, младший научный сотрудник лаборатории морской экотоксикологии, ФГБУН

цен (BaA), хризен (Chr), бензо[к]флуорантен (BkF), бензо[б]флуорантен (BbF), бензо[а]пирен (BaP), дибензо[а,h]антрацен (DBA), бензо[g,h,i]перилен (BgPe). Для взвешенной формы ПАУ (ВПАУ) также было количественно идентифицировано 12 соединений, но по сравнению с РПАУ различие состояло в том, что не были идентифицированы Ace и DBA, но были определены другие 2 соединения – антрацен (Ant) и флуорантен (Flu). Поэтому в статье дано сравнение 10 ПАУ, концентрации которых были определены для РПАУ и ВПАУ: Nap, Fle, Phe, Pyr, BaA, Chr, BkF, BbF, BaP, BgPe.

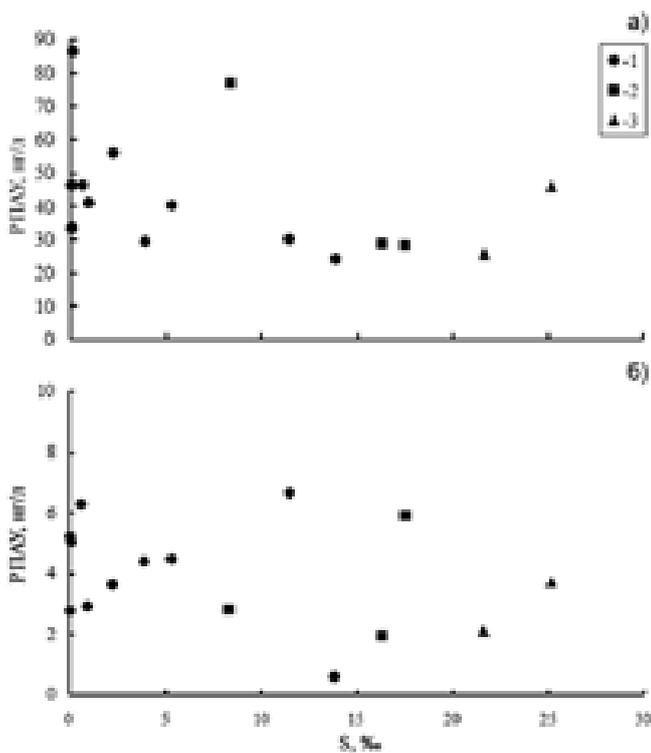
## Результаты и их обсуждение

Концентрации растворенных и взвешенных форм для десяти соединений ПАУ, обнаруженных в Амурском лимане, представлены в табл. 2, 3. Суммарное содержание РПАУ (сумма концентраций 10 соединений) составляло 24-90 нг/л. Суммарное содержание ВПАУ (сумма концентраций 10 соединений) составляло 6-12

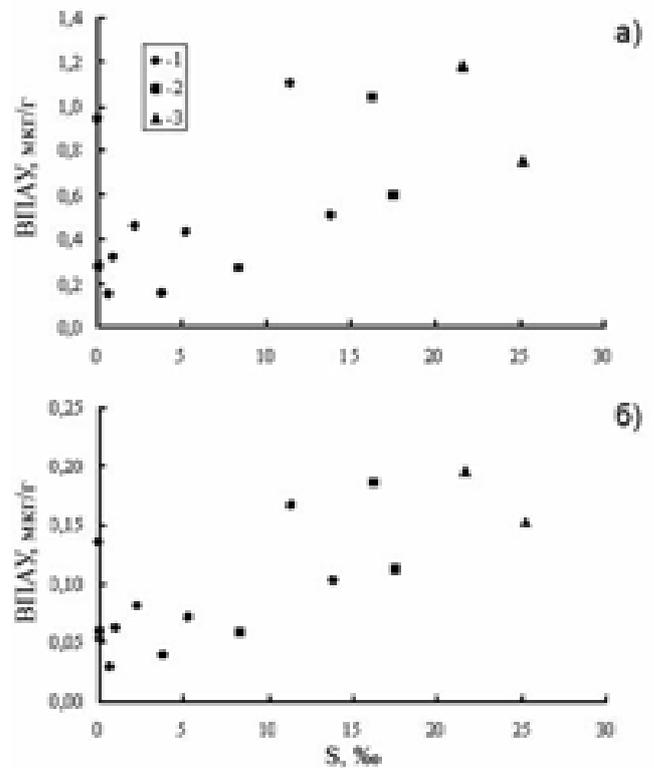
Таблица 2

Концентрация ПАУ в растворенной форме (РПАУ), нг/л

	Ст. 12	Ст. 14	Ст. 16	Ст. 17	Ст. 18	Ст. 19	Ст. 23	Ст. 24	Ст. 30	Ст. 31	Ст. 33	Ст. 42	Ст. 43	Ст. 44	Ст. 50
Nap	33,4	68,1	25,3	46,1	18,2	0,3	16,5	13,6	17,5	31	31,7	14,2	15,9	59,2	15,6
Ace	1,47	1,42	1,25	0,98	1,16	0,88	0,86	1,74	0,92	0,89	1,27	1,00	1,43	1,89	1,42
Fle	3,70	5,56	4,52	2,70	3,33	0,00	2,60	13,10	2,98	3,26	3,81	3,95	4,35	4,71	4,30
Phe	7,65	11,30	9,34	6,17	7,54	23,17	5,67	17,60	8,14	6,00	9,42	9,01	7,15	11,30	12,20
Pyr	3,30	3,48	2,97	2,36	4,39	0,15	1,40	2,87	2,53	1,81	4,08	3,57	1,28	1,69	2,02
BaA	0,19	0,17	0,22	0,11	0,26	0,10	0,12	0,15	0,11	0,13	0,26	0,20	0,13	0,15	0,14
Chr	0,39	0,39	0,29	0,26	0,43	0,10	0,18	0,25	0,25	0,28	0,44	0,32	0,22	0,27	0,23
BbF	0,32	0,30	0,28	0,25	0,36	0,24	0,22	0,20	0,24	0,24	0,34	0,31	0,22	0,27	0,23
BkF	0,063	0,055	0,055	0,039	0,066	0,029	0,032	0,026	0,028	0,039	0,070	0,071	0,019	0,007	0,031
BaP	0,87	0,55	0,58	0,57	0,96	*)	0,10	0,10	1,07	0,39	1,00	1,01	0,051	0,363	0,078
DBA	0,014	0,011	0,023	0,004	0,028	0,010	0,015	*)	0,004	0,005	0,023	0,015	0,026	0,034	0,021
BgPe	0,075	0,080	0,084	0,053	0,163	*)	0,038	0,132	0,158	0,048	0,097	0,425	0,028	0,058	0,039
2,3-ring	44,75	84,96	39,16	54,97	29,07	23,47	24,77	44,30	28,62	40,26	44,93	27,16	27,40	75,21	32,10
4-ring	3,88	4,04	3,48	2,73	5,08	0,35	1,70	3,27	2,89	2,22	4,78	4,09	1,63	2,11	2,39
5,6-ring	1,33	0,99	1,00	0,91	1,55	0,27	0,39	0,46	1,50	0,72	1,51	1,82	0,32	0,70	0,38
Сумма 10 ПАУ	49,96	89,99	43,64	58,61	35,70	24,09	26,86	48,03	33,01	43,20	51,22	33,07	29,35	78,02	34,87



**Рис. 2.** Зависимость растворенных форм ПАУ от солености: а — соединения, содержащие 2-3 кольца, б — соединения, содержащие 4-6 колец. 1 — Амурский лиман; 2 — Сахалинский залив; 3 — Татарский пролив.



**Рис. 3.** Зависимость концентрации взвешенных форм ПАУ в единице веса взвеси от солености. а — соединения, содержащие 2-3 кольца; б — соединения, содержащие 4-6 колец. 1 — Амурский лиман; 2 — Сахалинский залив; 3 — Татарский пролив.

нг/л или 0,7-1,35 мкг/г. Сравнение наших результатов по концентрациям растворенной и взвешенной формам ПАУ с литературными данными (табл. 1) приводит к выводу, что эстуарий р. Амур можно отнести к эстуариям со средним уровнем загрязнения ПАУ.

Наиболее высокие суммарные концентрации РПАУ зафиксированы на ст. 14 (90 нг/л) и 44 (78 нг/л). Причем, концентрация Нар доминировала и составляла от 42 до 77 % от общей концентрации РПАУ, исключением были ст. 19, Южный фарватер лимана (1 % Нар, 96 % ПАУ с 3 кольцами) и ст. 24, Татарский пролив (27 % Нар, 64 % ПАУ с 3 кольцами). В пределах Амурского лимана для РПАУ, содержащих 2-3 кольца, наблюдается тенденция к уменьшению суммарной концентрации с увеличением солености (рис. 2а). Доминирование Нар объясняется тем, что это соединение обладает наибольшей ле-

Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева Дальневосточного отделения Российской академии наук  
**Т. Каваниши,** PhD, научный сотрудник, Институт медицинских, фармакологических наук и здоровья университета Канадзава

тучестью и является наиболее растворимым в воде веществом из класса соединений ПАУ. Нафталин образуется также в качестве промежуточного продукта при микробиологической деструкции других соединений ПАУ [21].

Содержание РПАУ с 4-6-кольцами составляло от 4 (ст. 44) до 18 % (ст. 18). Необходимо отметить, что эти станции характеризуются, соответственно, высоким и низким содержанием Нар. Для РПАУ, содержащих 4-6 колец не было обнаружено никакой определенной закономерности в распределении концентраций ПАУ от солености и географии (рис. 2б), что может объясняться несколькими причинами. Во-первых, ПАУ могут иметь смешанное происхождение, т.е. образовываться из нескольких источников; во-вторых, интенсивность фотохимической и микробиологической дегградации ПАУ может быть различна на исследуемых участках акватории;

Таблица 3

Концентрация ПАУ во взвеси (ВПАУ), нг/л

	Ст. 12	Ст. 14	Ст. 16	Ст. 17	Ст. 18	Ст. 19	Ст. 23	Ст. 24	Ст. 30	Ст. 31	Ст. 33	Ст. 42	Ст. 43	Ст. 44	Ст. 50
Nap	2,00	1,63	1,97	2,08	2,73	2,33	2,16	2,31	1,10	1,44	1,98	1,66	2,24	1,87	1,89
Fle	0,75	0,65	0,76	0,76	1,11	0,82	0,78	0,84	0,34	1,96	0,19	0,52	1,16	0,71	0,72
Phe	7,08	6,19	5,80	5,73	7,06	4,19	3,69	3,20	3,42	3,98	8,89	3,65	3,65	3,19	3,19
Ant	0,13	0,14	0,07	0,08	0,09	0,07	0,04	0,06	0,10	0,11	0,40	0,08	0,08	0,07	0,07
Flu	0,29	0,34	0,30	0,35	0,34	0,27	0,18	0,25	0,04	0,33	0,54	0,16	0,24	0,22	0,21
Pyг	0,31	0,40	0,28	0,32	0,41	0,30	0,18	0,29	0,30	0,34	0,53	0,19	0,32	0,27	0,28
BaA	0,06	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03
Chr	0,06	0,08	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	0,07	0,02	0,08	0,02	0,02	0,00	0,00
BbF	0,07	0,07	0,07	0,07	0,09	0,09	0,00	0,08	0,08	0,00	0,11	0,06	0,08	0,07	0,07
BkF	0,017	0,018	0,021	0,019	0,023	0,025	0,024	0,028	0,026	0,024	0,030	0,018	0,025	0,020	0,020
BaP	0,53	0,53	0,53	0,54	0,54	0,54	0,54	0,55	0,54	0,54	0,54	0,53	0,54	0,54	0,54
BgPe	0,09	0,10	0,14	0,14	0,14	0,18	0,09	0*)	0,14	0,16	0,26	0,09	0*)	0,11	0,12
2,3-ring	9,83	8,47	8,53	8,57	10,90	7,34	6,63	6,35	4,86	7,38	11,06	5,83	7,05	5,77	5,80
4-ring	0,43	0,53	0,38	0,42	0,52	0,40	0,27	0,39	0,40	0,40	0,66	0,25	0,38	0,30	0,31
5,6-ring	0,71	0,72	0,76	0,77	0,79	0,83	0,65	0,66	0,79	0,72	0,94	0,70	0,65	0,74	0,75
Σ10ПАУ	10,97	9,72	9,67	9,76	12,21	8,57	7,55	7,40	6,05	8,50	12,66	6,78	8,08	6,81	6,86
C <sub>взвеси</sub> * МГ/Л	10,5	30,2	19,9	18,8	9,9	14,5	5,6	8,5	31,2	23,4	73,8	9,9	6,8	21,6	21,5

\*) Концентрация ниже чувствительности метода

в-третьих, вследствие неравномерной динамики процессов сорбции ПАУ на взвеси.

Преобладающим компонентом соединений ПАУ во взвеси для исследуемой акватории был Phe (табл. 3). Его концентрация изменялась от 3,2 до 8,9 нг/л (43-70 % от общей концентрации ВПАУ). Необходимо отметить, что для растворенной формы концентрация Phe была на втором месте после Nap (табл. 2). Главным источником Phe является каменноугольная смола. Максимальные концентрации ВПАУ соответствуют ст. 18 (12,2 нг/л) и ст. 33 (12,7 нг/л). Для ст. 33 высокая концентрация взвешенной формы обусловлена, главным образом, очень высокой концентрацией взвеси (73,8 мг/л). Для местоположения этой станции характерны чрезвычайно высокие скорости приливо-отливных течений, которые вызывают взмучивание осадков. Зависимость удельного содержания ВПАУ возрастает с соленостью (рис. 3а, б). Этот факт указывает на увеличение сорбционной способности мористой взвеси эстуария. Сочетание двух противоположных эффектов — повышенная концентрация взвеси в речной части эстуария и повышенная сорбционная способность мористой взвеси приводят к

тому, что концентрации ВПАУ в единице объема практически не зависят от солености.

Из сравнения концентраций растворенных и взвешенных форм ПАУ, содержащих 2, 3 кольца (табл. 1 и 2), можно увидеть, что, как и для большинства исследований, на всех станциях пробоотбора их содержание в растворе существенно

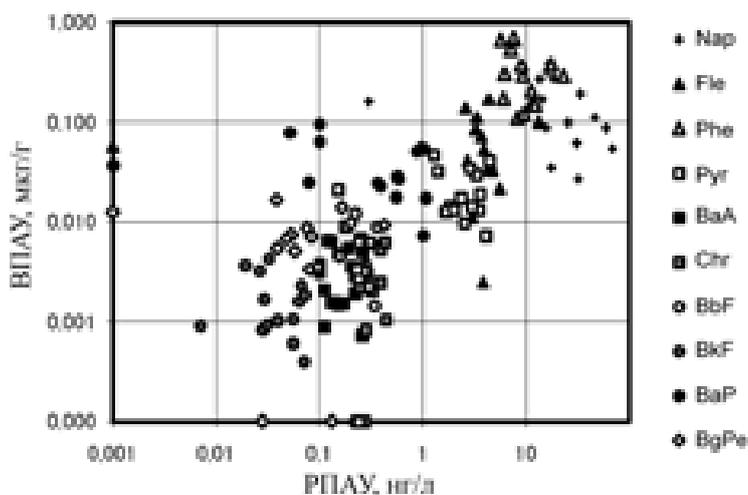
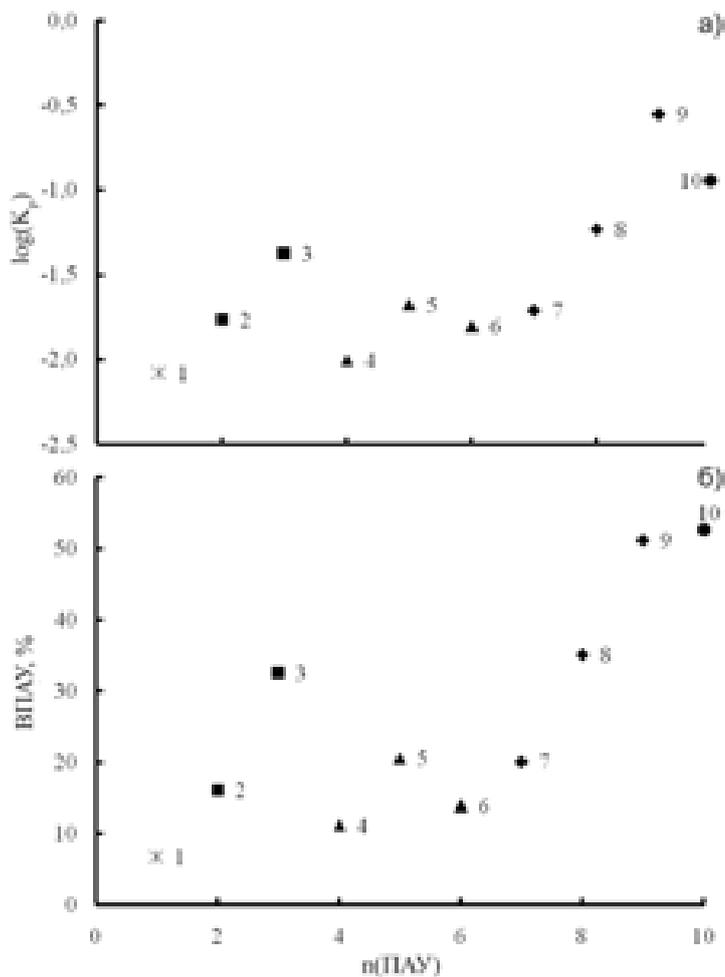


Рис. 4. Логарифмическая зависимость концентраций взвешенной и растворенной форм исследуемых соединений ПАУ.



**Рис. 5.** а – Логарифм коэффициента перераспределения ПАУ между взвешенной и растворенной формой для разных соединений; б – среднее процентное содержание взвешенной формы ПАУ в Амурском лимане. n – номер соединения: 1 – Nap, 2 – Fle, 3 – Phe, 4 – Pyt, 5 – BaA, 6 – Chr, 7 – BbF, 8 – BkF, 9 – BaP, 10 – BgPe. Разная форма значков соответствует соединениям с 2, 3 и т.д. кольцами.

выше, чем во взвеси. Концентрации ПАУ с молекулярной массой выше, чем у Chr, различались в образцах, отобранных на мористых станциях эстуария (ст. 19, 23, 24, 44, 43) и в речной части эстуария. Для мористых станций содержание ПАУ с 4, 5, 6 кольцами (начиная с Chr) было выше во взвешенной форме, что совпадает с данными, полученными для поверхностных вод Японского моря [15], а также для других морских акваторий [2]. Напротив, в образцах, отобранных в речной части эстуария, содержание соединений ПАУ с 4, 5, 6 кольцами было больше в растворенной форме. Вероятным объяснением является тот факт, что в низовьях Амура уголь транспортируется открытыми бар-

жами, и угольная пыль непосредственным образом попадает в речную воду [13]. По-видимому, мелкодисперсная форма угольной пыли проходит через поры использованных нами фильтров (Advantech, размер 0,6 мкм). В результате для ПАУ с высокой молекулярной массой меняется соотношение между растворенной и взвешенной формой в пользу растворенной.

Преимущественный характер сорбции какого-либо соединения ПАУ можно увидеть из логарифмической зависимости концентраций взвешенных форм ПАУ от растворенных форм (рис. 4). Эта зависимость близка к линейной. Наиболее выраженные отклонения от линейности соответствуют BaP (влево от линейной зависимости) и Nap (вправо от линейной зависимости). Отклонение влево от зависимости, представленной на рис. 4, означает, что BaP обладает преимущественной сорбцией на взвеси по сравнению с другими исследуемыми соединениями ПАУ. Ситуация обратная для Nap, отклонения вправо на рис. 4 демонстрируют, что это соединение в меньшей степени, чем другие ПАУ сорбируется взвесью исследуемой акватории. Количественно перераспределение вещества между растворенной и взвешенной формой определяется коэффициентом перераспределения,  $K_p$ :

$$K_p = \frac{C_p}{C_d},$$

где  $C_p$ ,  $C_d$  концентрации вещества во взвешенной форме (мкг/г) и в растворенной форме (нг/л). Для каждого ПАУ были рассчитаны значения  $K_p$ . Средние значения представлены на рис. 5а. Из рис. 5б видно, что доля взвешенной формы BaP и BgPe превышает 50 %. Очевидно, что седиментация взвеси является эффективным механизмом извлечения из водной среды этих опасных для жизни соединений.

Одной из особенностей группы ПАУ является тот факт, что компонентное соотношение исследуемых соединений, как правило, разное в зависимости от источника их происхождения. Это свойство широко используется в качестве маркера при установлении природы происхождения ПАУ для различных районов. Маркеры соединений с молекулярными массами 178, 202 и 228 (Ant/(Ant+Phe), Flu/(Flu+Pyr) и BaA/(BaA+Chr)) обычно используются для выбора одной из двух причин образования ПАУ – сгорание топлива или при-

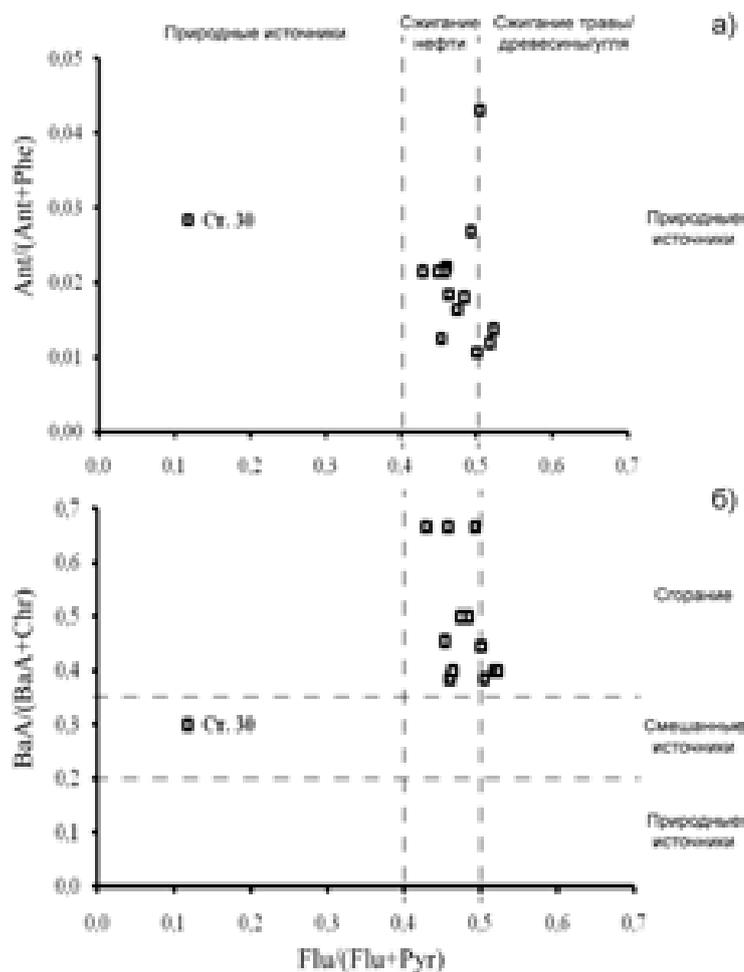


Рис. 6. Зависимость соотношений ПАУ: а)  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$  к  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$ ; б)  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$  к  $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$ .

родный диагенез органического вещества [3, 22-31]. Эти маркеры нами были рассчитаны, результаты представлены на рис.6.

ПАУ считаются природного происхождения, когда  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe}) < 0,1$  [22],  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr}) < 0,4$  [23, 24, 26, 30] и  $0,20 < \text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr}) < 0,35$  [25, 28]. Значения разных маркеров, которые были получены для исследуемых образцов, приводят нас к разным выводам об источниках происхождения ПАУ. Значения маркера  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  были меньше 0,1 на всех станциях пробоотбора (рис. 6), что указывает на природный характер происхождения ПАУ. Значения маркера  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$ , за исключением ст. 30, находились в пределах 0,43-0,52. Из литературных источников известно, что эти пределы данного соотношения характерны для сжигания смолистого угля (0,48-0,58), древесины (0,41-0,67),

нефти (0,42-0,46) [23, 24, 26, 30]. Для ст. 30 значение соотношения  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$  было 0,12, что характерно для дизельного топлива [27, 31]. Значения для маркера  $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$  на всех станциях находились в пределах 0,38-0,67, также за исключением ст. 30, где величина этого маркера была 0,3 (рис. 6). При использовании этого маркера считается, что источником ПАУ является сгорание бурого угля, травы или нефти, когда значения находятся, соответственно, в пределах: (0,39-0,49), (0,44-0,49) или (0,47-0,50) [25, 28]. Иначе говоря, маркеры  $\text{Flu}/(\text{Flu}+\text{Pyr})$  и  $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{Chr})$  указывают на то, что источником взвешенной формы ПАУ в Амурском лимане является процесс сжигания разных форм топлива (уголь, нефть, древесина, трава). Только маркер  $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$  указывает на природное происхождение ПАУ. Очевидно, что к полученным результатам следует относиться с большой осторожностью. Дело не только в том, что для разных процессов диапазоны изменений маркеров, как правило, перекрываются между собой, но и в том, что, разные ПАУ, попадая из атмосферы в гидросферу, по-разному участвуют в таких процессах как обмен взвешенной и растворенной формы, биodeградация, фотолиз, биоаккумуляция. Соответственно, в нашем случае для гидросферы «маркерный» подход требует дальнейших комплексных исследований.

## Заключение

Согласно проведенным исследованиям, эстуарий р. Амур по сравнению с другими эстуариями в меньшей степени загрязняется ПАУ. Концентрация растворенных ПАУ в Амурском лимане в несколько раз выше, чем их концентрация в составе взвесей. В воде и во взвеси преобладают низкомолекулярные ПАУ.

Установлено, что взвеси, отобранные в зонах распределения речного стока в Охотское и Японское моря, отличаются большей сорбционной способностью по сравнению с речной взвесью. Это может быть связано с различием их химического состава, зависящего от условий и источников формирования взвешенных частиц.

Предполагается, что основными источниками ПАУ в Амурском лимане являются различные процессы сжигания.

Работа выполнена при поддержке грантов ДВО РАН 12 III-A-07-138, РФФИ-ГФЕН\_а-13-05-91150 и гранта для молодых исследователей Российско-Японского центра обмена молодежи (Japan-Russia Youth Exchange, JREX, Tokyo, Japan).

## Литература

1. Руководство по разработке национального плана выполнения Стокгольмской конвенции // Организация Объединенных наций. 2005 г. (UNEP/POPS/COP.2/INF/7. www.pops.int/.../K0650425-r.pdf). 55 с.
2. Neff J.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ocean // Bioaccumulation in marine organisms. Elsevier Science. 2002. С. 241-318.
3. Yunker M.B. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition / M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre // Org. Geochem. 2002. №33. С. 489–515.
4. Hayakawa K. Atmospheric behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in east asia / K. Hayakawa, N. Tang, T. Kameda, A. Toriba // Asian J. Atmos. Environ. 2007. V. 1. №1. P. 19-27.
5. Крюков В.Г. Река Амур: проблемы и пути их решения / В.Г. Крюков, Б.А. Воронов, А.В. Гаврилов, А.В. Макаров. Хабаровск: Дальневосточное аэрогеодезическое предприятие, 2005. 154 с.
6. Дударев О.В. Пространственно-временные неоднородности элементного и изотопного состава, органического углерода, взвеси в системе река Амур – Охотское и Японское моря / О.В. Дударев, А.Н. Чаркин, И.П. Семилетов, Д.А. Космач, Э.А. Спивак // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 123-145.
7. Лисицин А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. 1994. Т. 34, №5. С. 735-747.
8. Козловский В.Б. Некоторые особенности динамики вод устьевой области Амура // Труды ГОИН. 1978. Вып. 142. С. 93-98.
9. Козловский В.Б. Возможные изменения динамики вод Амурского лимана в результате антропогенного влияния // Труды ГОИН. 1980. Вып. 159. С. 41-48.
10. Якунин Л.П. Распределение речного стока по фарватерам устья Амура // Тр. ДВНИГМИ. 1978. Вып. 71. С. 162-168.
11. Жабин И.А. Структура и динамика вод устьевой области реки Амур / И.А. Жабин, А.А. Абросимова, В.А. Дубина, О.В. Дударев, Г.И. Юрасов // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 11-34.
12. Иванова Е.В. Формирование стока Амура в Амурском лимане / Е.В. Иванова, В.В. Иванов // Метеорология и гидрология. 2012. №9. С. 79-90.
13. Кондратьева Л.М. Биогеохимические исследования Амурского лимана // Состояние морских экосистем, находящихся под влиянием стока реки Амур. Отв. ред. В.П. Челомин. Владивосток: Дальнаука. 2009. С. 95-119.
14. Кондратьева Л.М. Загрязнение р.Амур полиароматическими углеводородами / Л.М. Кондратьева, Н.К. Фишер, О.Ю. Стукова, Г.Ф. Золотухина // Вестник ДВО РАН. 2007. №4. С. 17-26.
15. Chizhova T. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea / T. Chizhova, K. Hayakawa, P. Tishchenko, H. Nakase, Yu. Koudryashova // Deep-Sea Res. Pt II. 2013. №86-87. P. 19-24.
16. Bouloubassi I. Composition and sources of dissolved and particulate PAH in surface waters from the Rhone delta / I. Bouloubassi, A. Saloit // Mar. Pollut. Bull. 1991. №22. P. 588-594.
17. Fernandes M.B. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its Estuary / M.B. Fernandes, M.-A. Sicre, A. Boireau, J. Tronczynski // Mar. Pollut. Bull. 1997. №34. P. 857-867.
18. Kayal S.I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and water from the Brisbane River Estuary, Australia / S.I. Kayal, D.W. Connell // Estuar. Coast. Shelf S. 1989. №29. P. 473-487.
19. Van Zoest R. Behaviour of particulate polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Scheldt Estuary / R. van Zoest, G. T. M. van Eck // Neth. J. Sea Res. 1990. №26. P. 89-96.
20. Luo X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China / X. Luo, B. Mai, Q. Yang, J. Fu, G. Sheng, Z. Wang // Mar. Pollut. Bull. 2004. №48. P. 1102–1115.
21. Кондратьева Л.М. Биоиндикация загрязнения эстуария реки Амур полиароматическими углеводородами / Л.М. Кондратьева, О.Ю. Стукова // Гидробиологический журнал. 2008. Т. 44. №10. С. 54-69.
22. Radke M. Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank / M. Radke, H. Willsch, D. Leythaeuser, M. Teichmuller // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. №46. P. 1831–1848.

23. Freeman D.J. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons / D.J. Freeman, F.C. Cattell // *Environ. Sci. Technol.* 1990. №24. P. 1581–1585.
24. Jenkins B.M. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning / B.M. Jenkins, A.D. Jones, S.Q. Turn, R.B. Williams // *Environ. Sci. Technol.* 1996. №30. P. 2462–2469.
25. Schauer J.J. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers / J.J. Schauer, W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Atmos. Environ.* 1996. №30. P. 3837–3855.
26. Oanh N.T.K. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels / N.T.K. Oanh, L.B. Reutergardh, N.T. Dung // *Environ. Sci. Technol.* 1999. №33. P. 2703–2709.
27. Schauer J.J. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1–through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks / J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Environ. Sci. Technol.* 1999. №33. P. 1578–1587.
28. Oros D.R. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter / D.R. Oros, B.R. Simoneit // *Fuel.* 2000. №79. P. 515–536.
29. Soclo H.H. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas / H.H. Soclo, P. Garrigues, M. Ewald // *Mar. Pollut. Bull.* 2000. №40. P. 387–396.
30. Fine P.M. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States / P.M. Fine, G.R. Cass, B.R. Simoneit // *Environ. Sci. Technol.* 2001. №35. P. 2665–2675.
31. Westerholm R.N. Comparison of exhaust emissions from Swedish environmental classified diesel fuel (mk1) and european program on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) reference fuel: a chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk / R.N. Westerholm, A. Christensen, M. Tornqvist, L. Ehrenberg, U. Rannug, M. Sjogren, J. Rafter, C. Soontjens, J. Almen, K. Gragg // *Environ. Sci. Technol.* 2001. №35. P. 1748–1754.

T.L. Chizhova, P.Ya. Tishchenko, L.M. Kondratyeva, Yu. V. Kudryashova, T. Kavanishi

## POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE AMUR RIVER ESTUARY

For determination of content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) water of surface horizons of 15 stations of the Amur River estuary was sampled in expedition (June 2006). Concentrations of particulate and dissolved phases of 15 PAH containing from 2 to 6 aromatic cycles were measured by HPLC-FD. Total concentration of dissolved 10 PAH changed from 24.1 to 90 ng/L and total concentration of particulate 10 PAH varied from 6.1 to 12.7 ng/L. Marker ratios such as Flu/(Flu+Pyr), Ant/(Ant+Phe) and BaA/(BaA+Chr) were calculated for determination of PAH sources. It was found that the Amur River estuary is an estuary with

**Key words:** polycyclic aromatic hydrocarbons, dissolved phase, particulate phase, Amur River estuary