

# Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды

**А.П. Хаустов**

доктор геол.-мин. наук, профессор<sup>1</sup>  
akhaustov@yandex.ru

**М.М. Редина**

доктор экон. наук, заведующая<sup>1</sup>  
redina@yandex.ru

<sup>1</sup>кафедра прикладной экологии РУДН,  
Москва, Россия

**Обосновывается роль полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) как геохимических маркеров загрязнения окружающей среды. Рассмотрены возможности использования индикаторных соотношений, основанных на концентрациях ПАУ в природных средах и техногенных объектах, для идентификации природы загрязнений. На примере 24 проб сырых нефтей различных регионов мира и нефтешламов, включая нефтезагрязненные грунты и осадки резервуаров, оценена эффективность использования различных индикаторных соотношений и адекватность их рекомендованных ориентировочных значений для российских условий. Показана возможность идентификации генезиса нефтяного загрязнения с использованием методов многомерной статистики.**

## Материалы и методы

1. Литературные данные о составе нефтей и нефтесодержащих отходов (содержание полициклических ароматических углеводородов, ПАУ) в различных регионах России, США. Северном море и др.
2. Расчет индикаторных соотношений для идентификации природы ПАУ (петрогенная или пирогенная) и выявления их источника.
3. Анализ информативности индикаторных соотношений ПАУ (точность отнесения проб к источнику происхождения).
4. Статистические методы, включая корреляционный и компонентный анализ.

## Ключевые слова

полициклические ароматические углеводороды, ПАУ, нефтяное загрязнение, шлам, идентификация, генезис, индикаторное соотношение

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами (НП) в настоящее время является одним из самых распространенных видов, приводящих к деградации природных комплексов. Оно обусловлено как аварийными последствиями деятельности на объектах НГК, так и повседневными проблемами загрязнений (утечки, неизбежные потери и др.). Следствие этой ситуации — масштабные загрязнения почв и грунтов, подземных вод, вывод земель из хозяйственного оборота, а также необходимость значительных затрат на восстановление нарушенных природных комплексов. В этой ситуации

весьма актуальна проблема установления источников тех или иных загрязнений и установление виновников экологических ущербов, которые формируются и накапливаются в течение длительного времени.

В качестве решения проблемы идентификации происхождения загрязнений в отечественной и зарубежной литературе предложен подход, основанный на использовании геохимических маркеров. В роли маркеров могут выступать отдельные компоненты нефти и НП, в частности — вещества из категории суперэкоксикантов — полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Эти вещества

Значение для петрогенных ПАУ	Значение для пирогенных ПАУ
Фенантрен/ антрацен (Ph/ An)	
Ph/ An > 10 [рум] Ph/A ≈ 3 при горении дерева и угля [4]	Ph/ An < 10 [3]
Антрацен/(сумма изомеров массой 178), An/(Ph + An) или An/178	
An/( Ph + An) > 0,10 → дизельное масло, сланцевое масло, уголь и некоторые образцы сырой нефти [5, 6]	An/( Ph + An) < 0,10 → лигнит, выбросы дизельного топлива и мазута [5, 6]
Флуорантен/ пирен, Flu/ Py	
Fl/ Py > 1 [6] Fl/ Py < 0,4 [3]	Fl/ Py < 1 [6] • Fl/ Py < 1,4 сжигание угля; • Fl/ Py < 1,0 сжигание древесины [6] Fl/ Py > 0,4 [3]
Флуорантен/ (флуорантен + пирен), Fl/ (Fl + Py)	
Fl/ (Fl + Py) < 0,50 → большинство НП и продуктов их сгорания [5, 6]	Fl/ (Fl + Py) > 0,50 → сжигание керосина и травы, большинства углей и древесины; креозот [5, 6]
Бенз(а)антрацен / (бенз(а)антрацен + хризен (трифенилен)), BaA/228	
BaA/228 < 0,20 [7]	BaA/228 > 0,50 ПАУ [7] BaA/228 > 0,35 [5, 6]
Индено(1,2,3-сд)пирен/ индено (1,2 3-сд)пирен + бенз(ghi)перилен, IP/ (IP + Bghi)	
менее ≈ 0,20 [5-7]	• IP/ IP + Bghi > 0,5 сжигание травы, древесной сажки, креозота, древесины и угля, кустарниковых пожаров, • IP/ IP + Bghi < 0,5 пожары в саванне; продукты сгорания НП и сырой нефти [5, 7]
Сумма пирена и флуорантена к сумме хризена и фенантрена (Py + Flu)/(Chr + Ph)	
< 0,5 [5]	> 0,5 [5]
Соотношение концентраций низкомолекулярных (НМ) и высокомолекулярных (ВМ) ПАУ	
НМ/ ВМ > 1 [5, 6]	НМ/ ВМ < 1 [5, 6]
Метилфенантрен и фенантрен (MP/ P)	
MP/ P > 4,0 – моторные масла [5, 6]	• ≈ 1,0 для улиц и образцов городской пыли; • 2 ... 6 сжигание ископаемого топлива (технологии прямого впрыска) [5, 6]
Сумма метилфлуорантена и метилпирена к флуорантену (Mflu + MPy)/ Flu	
(MFI+MPy)/Fl > 1 [5, 6]	(MFI+MPy)/Fl < 1 [5, 6]

Таб. 1 — Индикаторы природы ПАУ для различных сред, по данным [3–4]

входят в состав сырой нефти (до 4%) и продукты ее переработки. Соединения данной группы рассматриваются как стойкие органические загрязнители (СОЗ); для части из них подтверждены канцерогенные и мутагенные эффекты. В зарубежной научной экологической литературе проблемы экологических последствий ПАУ-загрязнений — одно из центральных направлений исследований. Несмотря на относительно длительную отечественную историю изучения поведения ПАУ в окружающей среде (ОС), в настоящее время эти вопросы изучаются лишь отдельными коллективами, а на законодательном уровне узаконен контроль единственного представителя ПАУ — 3,4-бензпирена (для сравнения — список агентства по охране ОС США включает 16 обязательных для контроля ПАУ). Нами проведены патентный поиск и ряд библиометрических исследований, которые выявили значительное отставание уровня отечественных исследований по данной тематике. Весьма показателен факт отсутствия в России данных по суммарным объемам

образования ПАУ, а также отсутствие расчетов эмиссионных факторов для ПАУ.

Однако проблема идентификации природы загрязнений (источника поступления ПАУ и, следовательно, содержащих их нефтей и НП) осложняется тем, что это распространенные вещества, формирующиеся во многих как природных, так и техногенных процессах. С точки зрения генезиса условно все ПАУ подразделяются на пирогенные (образовавшиеся в результате различных процессов горения, в том числе и бытовых отходов), биогенные и петрогенные (например, нефтяного происхождения, не связанные с горением). Петрогенные ПАУ образуются в результате многих геохимических процессов с участием углеводородов. Состав и строение ПАУ, а также их стабильность зависят от их генезиса, температуры и обстановки, в которую они попадают.

В связи с этим более точную картину происхождения загрязнений можно сформировать, применяя индикаторные соотношения ПАУ. Такие соотношения в настоящее время активно используются

отечественными и зарубежными (США, Канада, КНР, Тайвань и др.) исследователями. Однако, несмотря на это, автоматический перенос установленных значений, полученных ранее, для целей индикации нефтяных загрязнений не всегда возможен. Это обусловлено активным преобразованием нефтяных и НП-загрязнений в ОС под действием множества факторов. Это не позволяет оценить истинную картину ПАУ-загрязнений, адекватно оценить накопленные к настоящему времени экологические ущербы и сформировать стратегию их ликвидации. Недооценка роли ПАУ как супертоксичных соединений не только не позволяет выбрать оптимальные технологии восстановления нарушенных природных систем, но и искажает эффективность превентивных природоохранных мер. Так, в США на конец 90-х гг. произошла остановка более половины установок по утилизации медицинских отходов в связи с потребностью исследований выбросов СОЗ при их работе, которые недооценивались ранее.

Ранее в наших работах были обобщены основные результаты исследований по трансформации нефти и НП в условиях окружающей среды [1–2]. Несмотря на принадлежность ПАУ к группе стойких загрязнителей, они также подвергаются трансформации и могут мигрировать в средах на достаточно длительные расстояния. Эти процессы необходимо учитывать при моделировании поведения нефтяных и НП-загрязнений и при установлении их источников.

В результате процессов трансформации и разложения, спустя некоторое время после попадания ПАУ в ОС, четко установить их природу бывает уже достаточно сложно. По некоторым данным, например, в почвах отдельные виды ПАУ могут сохраняться в зависимости от геохимической стойкости от десятков до сотен лет. После попадания в водную среду петрогенные и пирогенные ПАУ, как правило, демонстрируют аналогичное поведение. Пирогенные ПАУ имеют сильное сродство к летучим органическим частицам (сажа, биогенные взвеси), которые могут двигаться на большие расстояния благодаря ветру и другим атмосферным явлениям. Это позволяет связанным ПАУ достигать верхнего слоя водной толщи, перемещаться в ней с течениями и попадать на дно, оставаясь в осадке. Далеко не последнюю роль в перемещении ПАУ могут играть механические и органические взвеси в водных потоках, которые соосаждают в виде донных отложений.

Более тяжелые и сложные соединения сырой нефти и НП характеризуются относительно более высокой устойчивостью к микробной деградации. В водной среде ПАУ различного происхождения осаждаются на частицах (глина, ил, организмы, детрит и микробы) и оседают на осадках, где микробное сообщество усваивает их до более простых и легких соединений. Накопление и биологическая аккумуляция ПАУ в водной среде и организмах обратно коррелирует с потенциалом и способностью углеводородов к метаболизму, а также их химическим превращениям. Аналогичные процессы микробной деградации характерны и для условий загрязнения почв нефтью и НП.

Индикаторное соотношение	Количество совпадений (из 24 измерений)	% совпадений
$Ph/An > 10$	16	66,7 %
$Fl/Py > 1$	5	20,8 %
$Fl/Py > 0,4$	12	50,0 %
$An/(Ph + An) > 0,10$	12	50,0 %
$Fl/(Fl + Py) < 0,50$	19	79,2 %
$BaA/228 < 0,20$	16	66,7 %
$IP/(IP + Bghi) < 0,20$	9	37,5 %
$Py+Flu/Chr+Ph > 0,5$	17	70,8 %

Таб. 2 — Оценка информативности индикаторных соотношений ПАУ

	$Ph/An$	$Fl/Py$	$An/(Ph + An)$	$Fl/(Fl + Py)$	$Fl/(Fl + Py)$	$BaA/(BaA+Chr)$	$IP/(IP + Bghi)$
$Ph/An$	1,00						
$Fl/Py$	-0,05	1,00					
$An/(Ph + An)$	-0,41	-0,07	1,00				
$Fl/(Fl + Py)$	-0,16	0,68	0,32	1,00			
$Py+Flu/Chr+Ph$	0,32	-0,25	-0,28	-0,27	1,00		
$BaA/(BaA+Chr)$	0,32	-0,16	0,17	0,13	0,64	1,00	
$IP/(IP + Bghi)$	-0,30	-0,05	-0,21	-0,20	0,42	0,27	1,00

Таб. 3 — Коэффициенты корреляции между индикаторными соотношениями ПАУ

	$ГК_1$	$ГК_2$	$ГК_3$	$ГК_4$
$Ph/An$	0,44	0,06	0,54	-0,67
$Fl/Py$	-0,16	-0,93	0,17	0,04
$An/(Ph + An)$	0,04	-0,05	-0,96	-0,07
$Fl/(Fl + Py)$	0,06	-0,89	-0,33	-0,10
$Py+Flu/Chr+Ph$	0,80	0,23	0,31	0,23
$BaA/228$	0,96	-0,03	-0,17	0,02
$IP/(IP + Bghi)$	0,28	0,07	0,18	0,90
$Expl.Var$	1,86	1,72	1,51	1,32
$Prp.Totl$	0,27	0,25	0,22	0,19

Таб. 4 — Факторные нагрузки для  $ГК_1$  —  $ГК_4$

При использовании соотношений концентраций ПАУ для определения их источников необходимо учитывать относительную термодинамическую стабильность различных исходных («родительских») ПАУ. Также необходимо знать характеристики различных источников ПАУ и изменения в составе ПАУ при миграции от источника к «принимающим» средам и относительную устойчивость различных изомеров ПАУ. В частности, невозможность автоматического переноса зарубежных данных на российские условия обусловлена различием природных условий, включая наличие сезонности. Так, общеизвестно, что при различных режимах освещенности, температуры и влажности ряды стабильности ПАУ в зимний и летний периоды различны.

Наибольшее распространение получили индикаторные соотношения ПАУ, рассчитываемые для веществ одной молекулярной массы — изомеров, часть из которых рассматривают как «кинетиические», а другие относят к «термодинамическим» (более стабильным). В таб. 1 приведены наиболее часто используемые индикаторные соотношения.

Таким образом, имеется возможность разделения петрогенной и пирогенной составляющей загрязнений. Иными словами, использование данных коэффициентов может уточнить генезис ПАУ в загрязненных почвах и грунтах, а также уточнить виновников экологических ущербов, включая старые загрязнения (так называемые «накопленные ущербы»). Как уже было сказано, такие оценки не всегда однозначны, а представленные в таб. 1 граничные значения индикаторных соотношений в ряде случаев могут потребовать корректировки. Покажем это на примере оценки информативности данных коэффициентов для случаев нефтяных загрязнений (по данным российских и зарубежных источников).

Были рассмотрены возможности диагностики происхождения загрязнений для следующих источников явно нефтяной (петрогенной) природы:

- усредненные пробы нефтей Западно-Сибирский и Волго-Уральской нефтегазовых провинций по данным [8] — эти нефти поступают на НПЗ после предварительной подготовки на месторождении и транспортировки по трубопроводу;
- пробы из шламового амбаров старых геолого-разведочных скважин на территории ХМАО (Уватская группа месторождений) по данным [9];
- сведения о содержании ПАУ в контрольном образце почв, сырой нефти в смеси с почвой (глубины 0–7 и 7–30 см), а также в пробах нефтешламов (глубины 0–3 и 3–30 см) — данные [10] о распределении ПАУ по разрезу при загрязнении грунтов усинской нефтью (респ. Коми);
- содержания ПАУ в пробах со дна резервуара для хранения нефтепродуктов (США) по данным [11];
- содержание ПАУ в нефтезагрязненных почвах в США [11];
- содержание ПАУ в усредненной пробе, составленной из 48 различных нефтей США [11];

- содержание ПАУ в нефти с месторождений в Северном море [12].

Безусловно, невозможно выделить два месторождения, где нефть была бы полностью идентична по химическому составу; более того, содержание ПАУ варьирует и для одной и той же скважины в разные периоды добычи. Однако целью исследования было оценить саму «работоспособность» индикаторных соотношений ПАУ. Все рассмотренные источники не связаны с термической обработкой нефти, поэтому исходным предположением было, что коэффициенты должны быть близки к общепризнанным граничным значениям диагностических коэффициентов и не должны варьировать значительно.

Однако, как показали наши расчеты, приведенные индикаторные соотношения ПАУ оказались в разной степени информативными (таб. 2). Процент совпадений с указанными в таблице 1 границами составил от 20,8 до 79,2%. Максимально точные оценки генезиса ПАУ позволяют получить соотношение  $Fl / (Fl + Py) < 0,50$  и  $Py+Fl / Chr+Ph > 0,5$ , минимальная точность — для  $Fl / Py > 1$ .

Различия могут объясняться разнообразием условий трансформации исходных ПАУ-соединений в различных природных условиях (ХМАО, Северное море, республика Коми и США). Соответственно, состав загрязнений (соотношения различных изомеров ПАУ) варьирует весьма значительно. Также определенную роль могло сыграть и время контакта нефтей с наземными условиями (различия для нефтешламов и сырых нефтей). Один из наиболее ярких примеров такого влияния приведен в [13] для сезона засухи и сезона дождей. Автор убедительно показывает, что в нефтезагрязненных почвах меняется не только суммарное содержание ПАУ-соединений, но и их соотношение.

Анализ корреляционных взаимосвязей позволяет выявить наиболее тесно связанные индикаторные соотношения и сократить число рассматриваемых коэффициентов. Однако в нашем случае выявлены значимые корреляционные связи лишь для пар  $Fl / Py - Fl / (Fl + Py)$  и  $Py+Fl / Chr+Ph - BaA / (BaA+Chr)$  (таб. 3).

Таким образом, учитывая различную точность и «смысловую нагрузку» данных

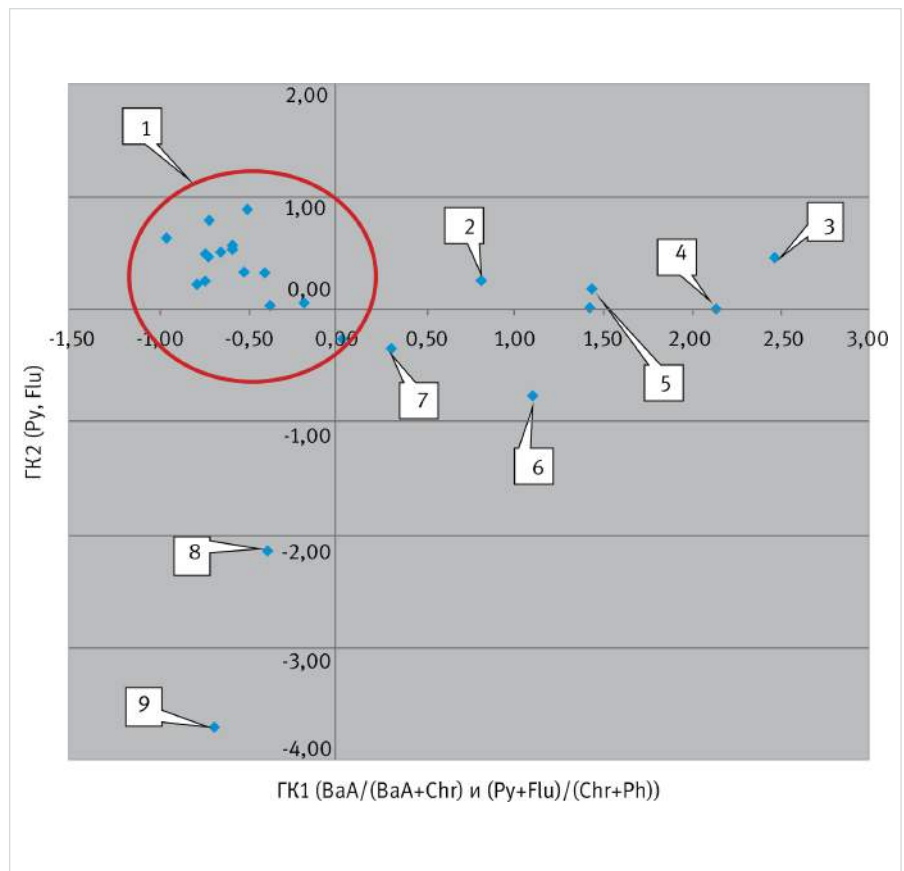


Рис. 1 — Распределение проб в плоскостях  $Gk_1$  и  $Gk_2$   
 1 — нефтесодержащие пробы из шламовых амбаров старых геологоразведочных скважин на территории Уватской группы месторождений (Нефтеюганский район Ханты-Мансийского автономного округа) + нефтешлам из шламонакопителя ДНС №8 и товарную нефть, отобранную на пункте подготовке нефти с Головных сооружений г. Усинска + сырая нефть в глинистом субстрате (г. Усинск) 0-7 см;  
 2 — Усинск, шлам в глинистом субстрате 3- 30 см;  
 3 — смесь 48 сырых нефтей, США; 4 — нефть, м/р в Сев. море; 5 — шлам на дне резервуара и нефтезагрязненные почвы, США; 6 — шлам в амбаре геологоразведочной СКВ. № 16 (Уватская группа месторождений);  
 7 — Усинск, контроль (чистая почва); 8 — Усинск, сырая нефть в глинистом субстрате, 7 — 30 см;  
 9 — нефть Западно-Сибирской нефтегазовой провинции

коэффициентов, в дальнейшем можно не рассматривать коэффициент  $Fl/Pu$  как наименее информативный из пары.

Далее был проведен компонентный анализ для массива из 24 объектов по 7 коэффициентам-индикаторам генезиса ПАУ. Процедура компонентного анализа применяется в практике исследований для свертки пространства признаков и выделения нескольких главных векторов (главных компонент), «аккумулирующих» большую часть дисперсии признаков. Этот метод позволяет избавиться от малозначительных переменных и рассматривать объекты с точки зрения их распределения относительно выделенных главных компонент. Нами были проведены расчеты с помощью ПК STATISTICA 7.0 (метод главных компонент, вращение осей – метод Varimax гав). В результате выделено 4 главные компоненты, объединившие 92% дисперсии признаков, что позволяет признать данный вариант разложения удовлетворительным. Выделенные главные компоненты интерпретируются следующим образом:

- $GK_1$  — объединяет индексы  $(Pu+Fl)/(Chr+Ph)$  и  $BaA/(BaA + Chr)$  с высокими значениями вкладов; такая группировка может быть объяснена значительным влиянием относительно «тяжелого» ПАУ —  $Chr$ ;
- $GK_2$  — объединяет индексы  $Fl/Pu$  и  $Fl/(Fl + Pu)$  с высокими отрицательными значениями; как уже было показано, эти индексы позволяют весьма точно идентифицировать нефтяную природу ПАУ; сама  $GK_2$  практически равнозначна по проценту объясняемой дисперсии  $GK_1$ ;
- $GK_3$  — объединяет индексы  $Ph/An$  и  $An/(Ph + An)$ , со значимым и высоким вкладом в  $GK_3$  (разнонаправленные знаки);
- $GK_4$  — сформирована вкладами  $Ph/An$  и  $IP/(IP + Bghi)$  с разнонаправленными знаками, однако сама  $GK_4$  имеет относительно невысокую нагрузку (19% дисперсии).

Распределение объектов (24 пробы) в плоскости  $GK_1$  и  $GK_2$ , представленное на рис. 1 позволяет сделать ряд выводов. Группа нефтешламов, расположившаяся преимущественно в квадранте отрицательных значений  $GK_1$  и положительных значений  $GK_2$  представлена преимущественно застарелыми тяжелыми фракциями (асфальто-парафиновыми). В область минимальных значений  $GK_2$  и отрицательных значений  $GK_1$  попали пробы усинской сырой нефти (образец, отобранный с глубины 7–30 см) и нефти западно-сибирской нефтегазовой провинции). Остальные пробы расположились вдоль области положительных значений  $GK_1$ . В частности, это пробы смеси из 48 сырых нефтей США, шлам на дне резервуара (США), нефтезагрязненные почвы (США), нефть на месторождении в Северном море.

Таким образом, относительно уверенно можно выделить группу проб, отобранных из шламовых амбаров геологоразведочных скважин. Несмотря на возможность значительного искажения физико-химического и механического составов материала в шламовом амбаре по сравнению с исходным шламом

(влияние погодных условий, длительного окисления, возможность замусоривания с поверхности и др. факторы), эти пробы достаточно уверенно отнесены к петрогенным, что полностью соответствует их природе. Однако, очевидно влияние отличия условий существования шламов, состава исходной нефти и время контакта различных проб с поверхностными условиями сформировали существенные различия в соотношениях ПАУ, характерных для разных проб.

#### Итоги

Определены оптимальные индикаторные соотношения для идентификации нефтяной природы загрязнений природных сред и техногенных объектов. Получены выводы о возможности применения граничных значений индикаторных соотношений, установленных в зарубежных исследованиях, для природных и техногенных объектов в России. Оценена роль природных факторов в перестройке соотношений ПАУ в составе нефтяных загрязнений, что позволяет учитывать «старение» загрязнений при анализе индикаторных соотношений.

#### Выводы

1. Использование индикаторных соотношений ПАУ позволяет идентифицировать генезис ПАУ нефтей и нефтешламов с различной степенью достоверности. Максимальная точность в разделении петрогенных и пирогенных ПАУ достигается при использовании индикаторных соотношений  $Fl/(Fl + Pu)$ , т.е. ПАУ молекулярной массы 202.
2. Широко используемые в зарубежных исследованиях граничные значения индикаторных соотношений не могут автоматически переноситься на все условия ОС и все виды сред. Необходима существенная корректировка их использования в зависимости от исследуемых материалов и времени их хранения. Необходимо дублировать проведение физико-химических анализов, а также способов и методов экстракции ПАУ.
3. Применение комплекса коэффициентов-индикаторов генезиса ПАУ позволяет более уверенно разделить нефтесодержащие пробы различного происхождения, состава и времени контакта с условиями земной поверхности.
4. Условия ОС (земной поверхности) накладывают значительный отпечаток на состав и соотношение ПАУ. Трансформация НП на дневной поверхности и их миграция в компонентах среды приводит к перестройке соотношений ПАУ в их составе по сравнению с исходными «свежими» нефтями и загрязнениями. Это отражается и на величинах индикаторных соотношений. Таким образом, появляется возможность разделения загрязнений различного «возраста».

#### Список используемой литературы:

1. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов в геологической среде при изменении их битумоидного статуса // Геоэкология. Инженерная

геология. Геокриология, 2013. №6. С. 502–515.

2. Хаустов А.П., Редина М.М. Трансформация нефтепродуктов как источник токсичных загрязнений природных сред // Экология и промышленность России. 2012. №12. С. 38–44.
3. Țigănuș D., Coatu V., Lazăr L. et al. Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector. "Cercetări Marine" Issue 43, pp. 187–196.
4. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоздат, 1988. 226 с.
5. 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. Edited by Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng. InTech. 472 p.
6. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition/ Organic Geochemistry, 2002, Vol. 33, pp. 489–515.
7. Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. Mar. Pollut. Bull. 40, С. 387–396.
8. Ожегов Э.А., Гадышев В.А., Щербаков О.В. Изучение возможности использования полиароматических углеводородов нефти для идентификации нефтяных загрязнений. Режим доступа: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V52/5.pdf>. (дата обращения 15.03.2014).
9. Соромтин А.В., Самсонов Д.П., Гертер О.В., Пислегин Д.В. Методические подходы к совместному анализу полиароматических соединений и суммы углеводородов старых шламовых амбаров геологоразведочных скважин. // Вестник Тюм. ГУ. 2010. №7. С. 210–217.
10. Анчугова Е.М., Маркарова М.Ю., Щемелина Т.Н., Володин В.В. Особенности вертикального распределения углеводородов в почвенных субстратах // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. Т. 12. С. 1203-1207.
11. Kerr J.M. et al. Polyaromatic hydrocarbon content in crude oils around the world. SPE/EPA exploration and production environmental conference. 1999. С. 359–368.
12. Pampanin D.M., Sydnos M.O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment. 2013.
13. Inengite A.K., Oforka N.C., Osuji Leo C. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Environment Urbanised by Crude Oil Exploration. Environment & Natural Resources Research. 2012. Т. 2. №.3.

## Polycyclic aromatic hydrocarbons as a geochemical markers for oil pollution of the environment

### Authors:

**Alexandr P. Khaustov** — dr. sc. geol, professor<sup>1</sup>, [akhaustov@yandex.ru](mailto:akhaustov@yandex.ru)

**Margarita M. Redina** — dr. sc. econ, head<sup>1</sup>, [redina@yandex.ru](mailto:redina@yandex.ru)

<sup>1</sup>the department of the Applied Ecology, Peoples' Friendship University of Russia Moscow, Russian Federation

### Abstract

Justify the role of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) as a geochemical marker of the environment pollution. Considered the possibilities of use of the indicator ratios based on the PAHs' concentrations in the environmental and technogenic objects for the identification of the genesis of the pollution. On the example of 24 cases (crude oil from different regions of the world, oil slimes and oil reservoir sediments) estimated the efficiency of different diagnostic ratios and their adequacy for the conditions of Russia. Shown the possibility of identification of the genesis of oil pollution using multivariate statistical methods.

### Materials and methods

1. Published information about composition of oils and oil containing wastes (concentrations of Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH) in different regions of Russia, USA, North sea at al.
2. Calculation of the indicator ratios for the identification of genesis of PAH (petrogenic or pyrogenic) and their source.
3. Analyses of the informativity of indicator ratios of PAH (Accuracy of the classification of samples according to the source of origin).

4. Statistical methods, including correlation and component analysis.

### Results

The optimal indicator ratios for the identification of oil genesis of the pollution of environment and technogenic objects are justified. Received the conclusions about the possibility of use of the transit points of the indicator ratios of PAHs, established in the foreign studies, for the natural and technogenic objects in Russia. The role of the natural factors in the restructuring of the PAH ratios as a part of oil pollutions is assessed. It allows to consider the age of the pollutions at the analyses of the indicator ratios.

### Conclusions

1. Use of the indicator ratios of PAHs allows to identify the genesis of PAHs in oils and oil slimes with the different level of reliability. Maximum accuracy in the division of the pyrogenic and petrogenic PAHs achieves using the indicator ratio  $Fl/(Fl + Py)$  – PAH with the molecular mass 202.
2. Wide used in the foreign researches "transition points" of the indicator ratios can not be automatically translated for all the conditions of the environment and all components of the environment.

The significant correction of their use is necessary depending on studied materials and the period of their storage. It is necessary to duplicate the physical-chemical analyses as well as ways and methods of extraction of PAHs.

3. Application of the complex of coefficients – indicators of PAHs genesis allows to more sure divide the oil containing samples of the different nature, composition and "age" (time of the contact with the terms of the earth's surface).
4. Conditions of the environment (of the earth surface) make a significant effect on the composition and relation of PAHs. Transformation of the oil products on the earth surface and their migration in the components of the environment leads to the restructuring of the ratios of the PAH in their compared with the initial "fresh" oils and pollutions. This is reflected in the values of the indicator ratios. Thus, there is the possibility of the identification of oil pollutions of different "ages".

### Keywords

polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH, oil pollution, slime, identification, genesis, indicator ratio

### References

1. Khaustov A.P., Redina M.M. *Transformaciya nefteproduktov v geologicheskoi srede pri izmenenii ih bitumoidnogo statusa* [Transformation of oil products in the geological environment at the change of their bitumoid status]. *Geoekologiya. Injenernaya geologiya. Geokriologiya*, 2013, issue 6, pp. 502–515.
2. Khaustov A.P., Redina M.M. *Transformaciya nefteproduktov kak istochnik toksichnyh zagryaznenii prirodnyh sred* [Transformation of oil products as a source of the toxic pollution of natural environments]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2012, issue 12, pp. 38–44.
3. Ţigănuş D., Coatu V., Lazăr L. et al. Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector. "Cercetări Marine" Issue 43, pp. 187–196
4. Rovinskii F.Ja., Teplickaya T.A., Alekseeva T.A. *Fonovyi monitoring policiklicheskih aromaticsikh uglevodorodov* [The background monitoring of the polycyclic aromatic hydrocarbons]. *Leningrad: Gidrometeoizdat*, 1988, 226 p.
5. 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. Edited by Tomasz Puzyn and Aleksandra Mostrag-Szlichtyng. InTech. 472 p.
6. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition/ Organic Geochemistry, 2002, Vol. 33, pp. 489–515.
7. Soclo, H.H., Garrigues, P., Ewald, M., 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387–396.
8. Ozhegov E.A., Gadyshchev V.A., Scherbakov O.V. *Izuchenie vozmozhnosti ispol'zovaniya poliaramaticsikh ulevodorodov nefiti dlya identifikacii neftanh zagryaznenii* [Study of the possibility of the use of polyaromatic hydrocarbons for the identification of the oil pollutions]. Available at: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V52/5.pdf>.
9. Soromotin A.V., Samsonov D.P., Gerter O.V., Pislegin D.V. *Metodicheskie podhody k sovmestnomu analizu poliaramaticsikh soedinenii i summy uglevodorodov staryh shlamovyh ambarov geologorazvedochnyh skvazhin* [Methodical approaches to the common study of the polyaromatic compositions and total hydrocarbons of the old sludge pits of the exploration wells]. *Vestnik Tyumenskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2010, issue 7, pp. 210–217.
10. Anchugova E.M., Markarova M.Yu., Schemelinina T.N., Volodin V.V. *Osobennosti vertikal'nogo raspredeleniya uglevodorodov v pochvennyh substratah* [Specific of the vertical distribution of hydrocarbons on the soil substrates]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAS*, 2010, vol. 12, pp. 1203–1207.
11. Kerr J.M. et al. Polyaromatic hydrocarbon content in crude oils around the world. SPE/EPA exploration and production environmental conference. 1999. pp. 359–368.
12. Pampanin D.M., Sydnese M.O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons a Constituent of Petroleum: Presence and Influence in the Aquatic Environment. 2013.
13. Inengite A.K., Oforka N.C., Osuji Leo C. Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Environment Urbanised by Crude Oil Exploration. *Environment & Natural Resources Research*. 2012. Vol. 2. № 3.