

ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДАХ БОЛОТ ЮЖНОЙ ТАЙГИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

© 2020 г. И. В. Русских^а, *, Е. Б. Стрельникова^а, О. В. Серебренникова^а,
Е. С. Воистинова^б, Ю. А. Харанжевская^{б, с, **}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук просп. Академический, 4, Томск, 634055 Россия

^бСибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал Сибирского федерального
научного центра агробиотехнологий Российской академии наук ул. Гагарина, 3, Томск, 634050 Россия

^сНациональный исследовательский Томский государственный университет Геолого-географической факультет
просп. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: rus@ipc.tsc.ru

**e-mail: kharan@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.09.2018 г.

После доработки 05.01.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Методами ИК-спектроскопии, флуориметрии и хромато-масс-спектроскопии определены состав и содержание углеводородов (УВ) в водах трех верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири: Большое, Центральное и Бакcharское. Показано, что воды исследованных болот содержат УВ, поступающие из торфяных залежей и продуцируемые болотными растениями, а также пирогенные УВ. Наиболее представительной группой УВ являются *n*-алканы с коэффициентом нечетности (CPI), равным 4.9–9.2. В водах болота Большое, расположенного вблизи районов нефтедобычи, присутствуют нефтяные УВ. В составе алициклических УВ максимальна концентрация тритерпенов с преобладанием в водах болот Большое и Бакcharское тараксерена и неогоп-13(18)-ена, в водах болота Центральное – диплоптена. Нефтяное загрязнение, обусловленное атмосферным переносом от предприятий нефтегазового сектора, зафиксировано по наличию в воде болота Большое метилзамещенных полициклических ароматических УВ (ПАУ), хейлантанов, стеранов и гопанов, пониженному значению CPI. Влияние пожаров 2016 года проявилось в соотношении присутствующих в водах незамещенных ПАУ.

Ключевые слова: биогенные, пирогенные и нефтяные углеводороды, болотные воды, Западная Сибирь

DOI: 10.31857/S001675252004007X

ВВЕДЕНИЕ

Высокая заболоченность территории Западной Сибири, которая в среднем превышает 30% (Лисс и др., 2001), определяет особенности хозяйственной деятельности. На этой территории сосредоточены многие из крупнейших нефтяных месторождений Западно-Сибирской нефтегазовой провинции. Как правило, добыча, транспортировка, переработка нефти и газа сопровождаются загрязнением болот и заболоченных земель. Наиболее распространенными загрязнителями являются нефть и продукты ее переработки, которые представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ (Peters et al., 2005; Hunt, 1996).

Нефть, нефтяные фракции и нефтепродукты (далее нефть) состоят главным образом из углеводородов (УВ): *n*- и *изо*-алканов, ароматических

УВ и циклоалканов, среди которых можно выделить так называемые реликтовые УВ – изопрена-ны, стераны, терпаны. Многие компоненты нефти обладают высокой токсичностью, а также проявляют мутагенные и канцерогенные свойства, переносятся в составе тонкодисперсных аэрозолей на расстояние от 100 до 200 км от источников (Голубева, Сорокина, 2008; Цомбуева, 2016).

Для оценки уровня загрязнения природных вод нефтью в системе контроля качества вод используется показатель “нефтепродукты”, который является интегральным, и представляет собой оценку суммарного содержания экстрагируемых из воды УВ (Вершинин, 2013). Однако, наряду с нефтяными УВ, в состав болотных вод входят также биогенные УВ, образующиеся в процессе разложения и трансформации остатков растительного и животного происхождения (Dahle et al.,

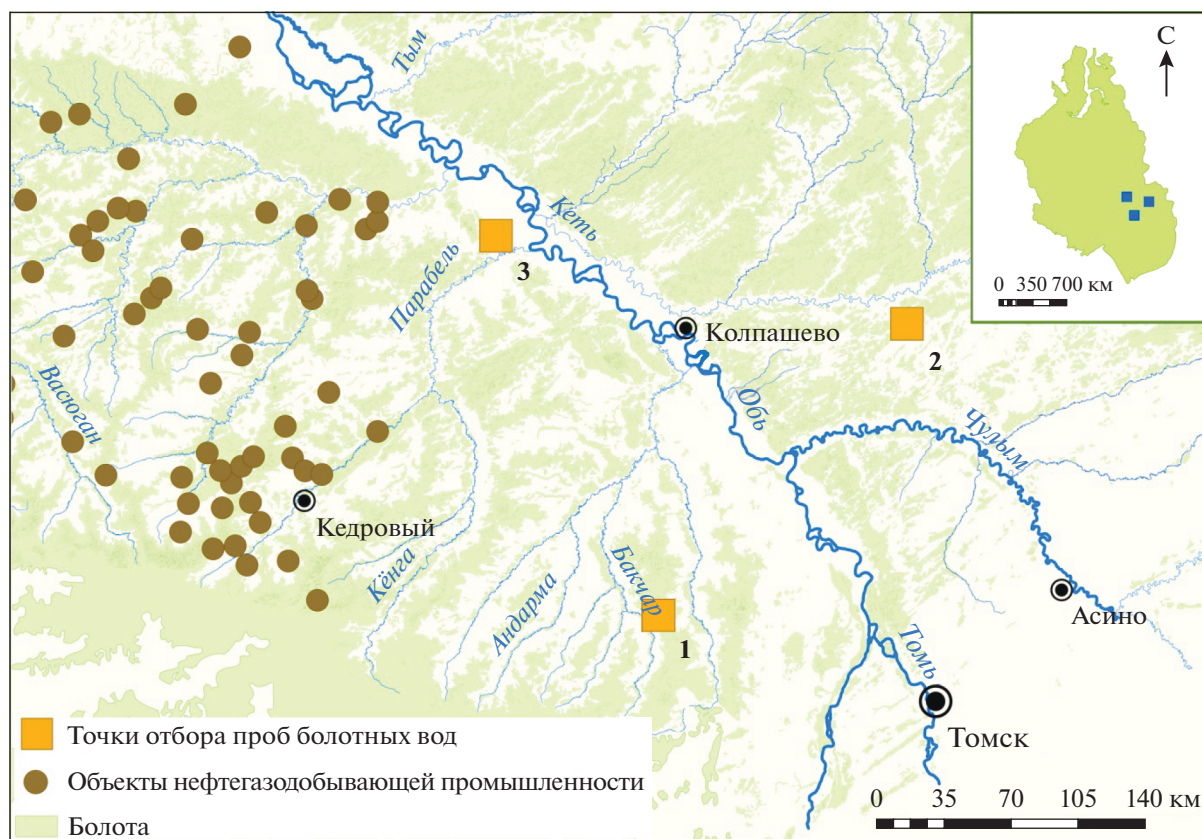


Рис. 1. Расположение объектов исследования: 1 — Бакчарское болото; 2 — Болото Центральное; 3 — Болото Большое.

2003) и вымываемые из торфяных залежей (Naymushina et al, 2014; Шварцев и др., 2012).

С учетом этого проблема оценки фоновой углеводородного состава обширных заболоченных территорий Западной Сибири в условиях активного развития нефтегазодобывающего комплекса весьма актуальна.

Целью данной работы является идентификация УВ в составе богатых органическими веществами болотных вод, определение присутствия биогенных и нефтяных УВ в водах верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири в границах Томской области, расположенных на разном расстоянии от источников возможного антропогенного воздействия.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пробы воды и торфа отбирали в конце июня — начале июля 2016 года на трех верховых болотах южно-таежной подзоны Западной Сибири: Бакчарское, Центральное и Большое (рис. 1). Дата отбора была выбрана, исходя из особенностей гидрохимического режима верховых болот (Воистинова и др., 2018) — в середине периода вегетации, когда химический состав вод близок к сред-

несезонному и максимально полно характеризует состав органических соединений в период отсутствия экстремальных атмосферных осадков (Serebrennikova et al., 20186).

Бакчарское болото расположено в междуречье рек Бакчар и Икса (северо-восточные отроги Васюганского болота, бассейн реки Чая) в районе, удаленном от источников антропогенного воздействия и отличающимся слабым развитием транспортной инфраструктуры. Отбор проб осуществляли в пределах сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза с низкой сосной. Древесный ярус исследуемого участка болота образован сосной (проективное покрытие 40%), травяно-кустарничковый ярус — багульником болотным, хамедафне болотной, подбелом многолистным, голубикой, пушицей влагалищной, морошкой, клюквой мелкоплодной. Моховой ярус состоит из сфагновых мхов. Торфяная залежь в точке отбора пробы — верхового типа, мощностью 3 м.

Болото Центральное расположено на третьей надпойменной террасе реки Кеть. Болото не затронуту хозяйственной деятельностью. Отбор проб воды осуществляли в пределах грядово-мочажинного комплекса. Травяно-кустарничковый ярус исследуемого участка болота образован под-

белом многолистным, шейхцерией болотной, очеретником, моховой ярус — сфагнумом большим и сфагнумом балтийским. Древесный ярус образован сосной. Торфяная залежь в точке отбора пробы — верхового типа, мощностью 3.6 м.

Болото Большое расположено на третьей надпойменной террасе реки Обь в Парабельском районе Томской области. Основные центры добычи нефти и газа Томской области сосредоточены западнее, северо-западнее и юго-западнее болота Большое. В 60 км западнее от точки отбора проб воды расположено разрабатываемое Усть-Силыгинское газоконденсатное месторождение у пос. Большая грива; северо-западнее, в 36 км в с. Бондарка находится нефтеперерабатывающий завод (установка атмосферной перегонки нефти), принадлежащий ОАО “Востокгазпром”, функционирующий с 2003 года. Севернее и восточнее болота проходят высоковольтные линии электропередач и зимник. Отбор проб воды осуществляли в пределах не нарушенного сосново-кустарничково-сфагнового фитоценоза с низкой сосной. Древесный ярус на исследуемом участке болота образован сосной; травяно-кустарничковый ярус — багульником болотным, хамедафне болотной, подбелом многолистным, голубикой, клюквой мелкоплодной, пушицей влагалищной, морошкой, росянкой круглолистной; моховой ярус — сфагнумом бурым. Торфяная залежь в точке отбора пробы — верхового типа, мощностью 2.7 м.

Методика исследований включала в себя отбор проб воды и торфа. Для отбора проб с помощью торфяного пробоотборочного бура ТБГ-1 на каждом болоте организовывали по одной скважине глубиной 1 м. Пробы торфа были отобраны на глубине 30–60 см. Пробы болотных вод отбирали специально подготовленным пробоотборником с глубины 30–50 см в стеклянную посуду. Сразу после отбора проб воды в них определяли pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), электропроводность, быстроменяющиеся компоненты (растворенный O_2 , CO_2). Определение содержания растворенного O_2 в болотных водах проводили с использованием оксиметра Oxi 3205 фирмы WTW (Германия). Величину pH измеряли с помощью полевого прибора pH-200 фирмы HM Digital (США), электропроводность — портативного кондуктометра HANNA HI 8733 (Румыния). Определение свободного углекислого газа проводили титрованием проб раствором NaOH в присутствии сегнетовой соли и индикатора фенолфталеин (ФР.1.31.2005.01580). Химическое потребление кислорода (ХПК) определяли фотометрическим методом с применением анализатора жидкости Флюорат-02 в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.190-03.

Для количественного определения УВ использовали два наиболее распространенных в практике

аналитического контроля метода: ИК-спектрометрический и флуориметрический. Определение “нефтепродуктов” ИК-спектрометрическим методом проводили по двум параллельным измерениям на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение 4 см^{-1} , число сканов пробы — 64) в диапазоне $3100\ldots 2700\text{ см}^{-1}$, в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.5-95. Определение “нефтепродуктов” флуориметрическим методом выполняли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Измерение интенсивности флуоресценции экстракта проводили на анализаторе жидкости “Флюорат-02”. Экстракцию УВ из болотных вод осуществляли четыреххлористым углеродом и гексаном при проведении ИК-спектрометрического и флуориметрического методов анализа, соответственно.

Для определения индивидуального состава УВ экстрагировали из болотных вод раствором 10% гексана в хлороформе, а из торфов — 5% раствором метанола в хлороформе. Исследование проводили методом хромато-масс-спектрометрии с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы “Thermo Scientific” (Германия), аттестованного с погрешностью определения не более 5%, предоставленного центром коллективного пользования ТомЦКП СО РАН. Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной хроматографической колонке фирмы “Agilent” DB-5MS $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$; газ-носитель—гелий.

При проведении лабораторных испытаний определение показателей производилось в 3-х повторностях, на основании чего рассчитывалась точность (неопределенность) методики количественного химического анализа.

Для определения качественных параметров показателя “нефтепродукты” рассчитывали коэффициент нечетности n -алканов CPI в области $C_{22}\text{—}C_{32}$, а также индикаторные соотношения ПАУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали проведенные исследования, воды верховых болот мало минерализованные (ультрапресные) кислые. ОВП вод имеет положительные значения, отражая присутствие кислорода воздуха в верхних горизонтах торфяных отложений (табл. 1). ХПК составляет $126.7\text{—}128.1\text{ мгО}_2/\text{л}$, превышая в 8–9 раз гигиенические требования к качеству вод водных объектов в пунктах питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения (СанПиН 2.1.5.980.2.1.5.). Специфичен и газовый состав вод верховых болот, отличающийся повышенным содержанием CO_2 ($25.4\text{—}98.7\text{ мг/л}$) и не значительным O_2 ($0.3\text{—}0.5\text{ мгО}_2/\text{л}$, что в 8–13 раз ниже нормативных значений). Такое соотношение в содержании растворенных га-

Таблица 1. Показатели химического состава вод верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири

Показатель, ед. изм.	Болото		
	Бакcharское	Центральное	Большое
pH, ед. pH	4.21 ± 0.02	4.29 ± 0.02	4.03 ± 0.02
ОВП, мВ	280 ± 2	282 ± 2	281 ± 2
Электропроводность, мкСм/см	41 ± 0.41	35 ± 0.35	36 ± 0.36
ХПК, мгО/л	128.1 ± 12.8	126.7 ± 12.7	126.7 ± 12.7
Сумма ионов, мг/л	30.6	28.47	28.84
CO ₂ , мг/л	25.43 ± 2.54	98.73 ± 9.87	77.79 ± 7.78
O ₂ , мгO ₂ /л	0.3 ± 0.003	0.5 ± 0.005	0.51 ± 0.0051

Примечания. ± в таблице указана точность прибора либо точность (неопределенность) методики анализа.

Таблица 2. Результаты определения УВ в водах верховых болот флуориметрическим и ИК-спектрометрическим методами

Болото	УВ, мг/л	
	ИК-спектрометрический метод	флуориметрический метод
Бакcharское	0.26 ± 0.09	0.03 ± 0.01
Центральное	0.33 ± 0.09	0.19 ± 0.06
Большое	0.34 ± 0.09	0.25 ± 0.08

Примечания. Предельно допустимые концентрации УВ в морских и пресных водах составляют 0.05 мг/л (Нормативы качества..., 2010).

зов связано с процессами биохимического распада и окисления органических остатков и торфа. Полученные величины pH, ХПК, растворенного кислорода отражают естественные условия формирования вод верховых болот и характерны для фоновых территорий Западной Сибири. Расположение болот в 60-км зоне от объектов нефтегазового комплекса и преобладание юго-западного и южного направления ветра, частая повторяемость северных ветров в летний период (Евсеева, 2001) дает возможность предположить перенос загрязняющих веществ на территорию исследуемых участков с воздушными потоками и в составе атмосферных осадков.

Результаты определения “нефтепродуктов” методом ИК-спектрометрии показали, что содержание УВ в водах верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири составляет 0.26–0.34 мг/л. Более низкие значения получены флуориметрическим методом (табл. 2).

Анализ индивидуального состава УВ болотных вод методом хромато-масс-спектрометрии показал наличие ациклических (*n*-алканы и сквален), а также циклических (моно-, би-, три- и тетраароматических, сескви- и дитерпенов, монокена-сыщенных пергидропиценов и циклопентапергидрохризенов, хейлантанов, тетрациклического терпана C₂₄, стеранов и гопанов) УВ (табл. 3, 4). Наиболее представительной группой УВ в исследо-

ванных водных образцах являются алканы. Доминирующими являются высокомолекулярные нечетные гомологи C₂₃–C₃₁ (рис. 2а), из которых C₂₇, C₂₉ и C₃₁ характерны для бриевых мхов, древесной и травянистой растительности (Ortiz et al., 2013; Serebrennikova et al., 2015; 2017a), а C₂₃, C₂₅ — для водных растений и сфагновых мхов (Ficken, 2000; Hunt, 1996; Серебренникова и др., 2018). В молекулярно-массовом распределении *n*-алканов Центрального болота максимумы приходятся на C₂₅ и C₂₉ (рис. 2б), Большого — на C₂₉ и C₃₁ (рис. 2в). Характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов в воде Центрального болота отвечает продуцировавшим их сфагновым мхам, наряду с кустарничками. Основными источниками *n*-алканов в воде Большого болота могли служить кустарнички и пушица, а в воде Бакcharского болота — сложный комплекс растительных форм. На рисунке 2г в качестве примера приведено распределение *n*-алканов в нефти месторождения Арчинское, расположенного на незначительном удалении от исследуемых участков.

Коэффициент нечетности для нефтяных *n*-алканов имеет значения, близкие к единице, в то время как для биогенных *n*-алканов может достигать 6–10 и более (Didyk et al., 2000). CPI для изученных образцов болотных вод Бакcharское, Центральное, Большое равны 8.4, 9.2, 4.9, соответственно, а, например, для нефти месторождения

Таблица 3. Содержание алифатических углеводородов в водах (мкг/л) и торфах (мкг/г) верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири

Соединения	Болото					
	Бакcharское		Центральное		Большое	
	вода	торф	вода	торф	вода	торф
Ациклические УВ						
<i>n</i> -Алканы	9.72	19.06	37.43	24.44	45.39	14.18
Сквален	3.01	1.79	0.58	8.07	0.62	4.47
Циклические УВ						
Сесквитерпены	0.58	0.29	0.32	0.24	1.11	0.21
Дитерпены	1.01	0	0.13	0.10	0.09	0.72
Пергидропицены	1.94	18.45	0.03	114.97	2.42	174.91
Циклопентапергидрохризены	1.16	4.20	0.54	55.56	1.03	73.04
Хейлантаны	0	0	0	0	0.10	0
Тетрациклический терпан	0	0	0	0	0.12	0
Гопаны	0	0	0	0	1.21	0
Стераны	0	0	0	0	0.92	0

Таблица 4. Содержание ароматических углеводородов в водах (нг/л) и торфах (нг/г) верховых болот южно-таежной подзоны Западной Сибири

Соединения	Болото					
	Бакcharское		Центральное		Большое	
	вода	торф	вода	торф	вода	торф
Моноароматические (ЛАБ)	0	0	0	0	135	0
Биароматические (Нафталины):	17	0	0	0	43	0
Метилнафталины	0	0	0	0	12	0
Диметилнафталины	17	0	0	0	31	0
Триароматические (Фенантрены):	13	28	38	36	111	63
Фенантрен	6	28	24	36	64	63
Метилфенантрены	7	0	14	0	47	0
Тетраароматические:	4.3	0	3.2	0	25	0
Флуорантен	3.5	0	1.7	0	11	0
Пирен	0.8	0	1.5	0	13.7	0
Флуорантен /(флуорантен + пирен)	0.81	0	0.53	0	0.44	0
(Пирен + флуорантен)/(хризен + фенантрен)	0.74	0	0.13	0	0.39	0

Арчинское – 1.15. В соответствии с этим, можно сделать вывод, что *n*-алканы исследованных вод верховых болот имеют преимущественно природный генезис. О вкладе в состав УВ исследованных болотных вод соединений, продуцируемых болотными растениями, свидетельствует также состав циклических алифатических УВ (табл. 3). В составе пергидропиценов, доминирующих в водах Бакcharского и Большого болот, основным соединением является тараксерен, преобладаю-

щий среди пергидропиценов в большинстве сфагновых мхов (Серебренникова и др., 2018). В составе циклопентапергидрохризен, концентрация которых в этих водах несколько ниже, преобладает неогоп-13(18)-ен, также характерный для сфагновых мхов, и доминирующий, кроме того, как показали наши дополнительные проведенные исследования, в морошке. В водах Центрального болота, в которых содержание циклических УВ минимально, в составе присутствующих в наибольшем коли-

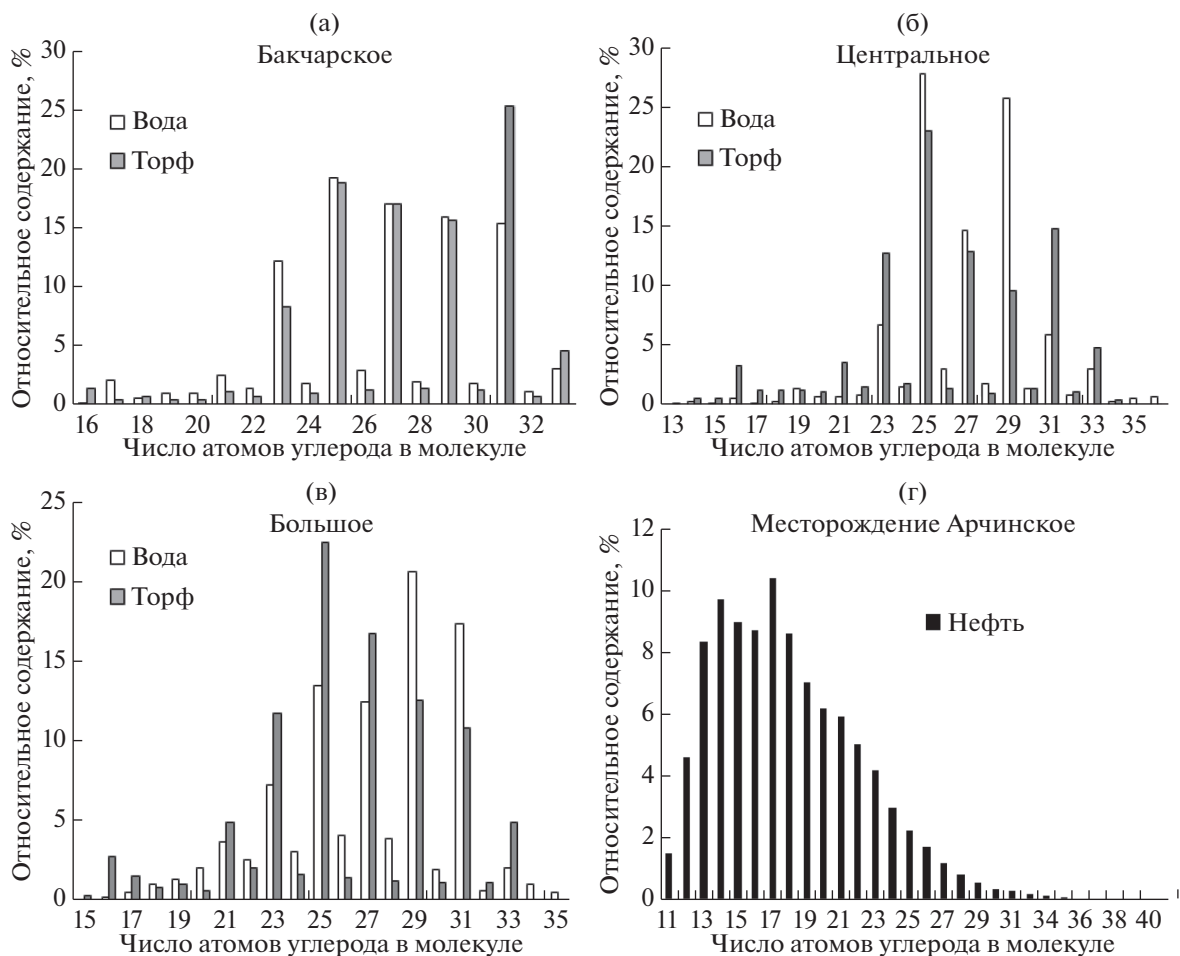


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов: в водах и торфах болот Бакcharское (а), Центральное (б), Большое (в); в нефти месторождения Арчинское (г).

честве циклопентапергидрохризен доминирует диплоптен — основной представитель этого класса соединений в зеленых мхах (Серебrenникова и др., 2018а). В составе дитерпенов — производных смоляных кислот хвойных пород растений (Peters et al., 2005) — в исследованных болотных водах преобладают дериваты абиединовой (Бакcharское болото) и дегидроабиединовой (болота Центральное и Большое) кислот. Основными в составе сесквитерпенов, слагающих ароматические масла многочисленных растений (Дучко, 2017), в водах Большого и Бакcharского болот являются γ - и β -кадинены, соответственно, в водах Центрального болота — химачален.

Торф во многом наследует состав липидов растений-торфообразователей, а условия торфообразования накладывают свой отпечаток на набор органических соединений в торфе (Дучко, 2017; Serebrennikova et al., 2010; 2016; 2017). Для оценки возможного вклада органических компонентов из торфяных залежей в воды отдельных болот был проведен анализ состава битуминозных компо-

нентов торфа, контактирующего с исследованными водами.

Состав УВ торфов исследованных болот различается, в основном, набором дитерпенов, а торф Бакcharского болота отличается от остальных и соотношением отдельных гомологов *n*-алканов (рис. 2). Если основной максимум молекулярно-массового распределения *n*-алканов в торфе Центрального и Большого болот приходится на C₂₅, отвечающему преимущественному вкладу в формирование торфа сфагновых мхов, в торфе Бакcharского болота в максимальном количестве содержится гомолог C₃₁, продуцируемый травянистой растительностью. В составе тритерпеноидов во всех торфах преобладают пергидропицены (рис. 3), а в их составе — тараксерен, среди циклопентапергидрохризен доминирует неогоп-13(18)-ен. Сескви- и дитерпены присутствуют в очень низкой концентрации. В составе сесквитерпенов торфов всех трех болот преобладают β - и γ -кадинены, каламенен и калакорены. Дитерпены в торфах Бакcharского и Центрального

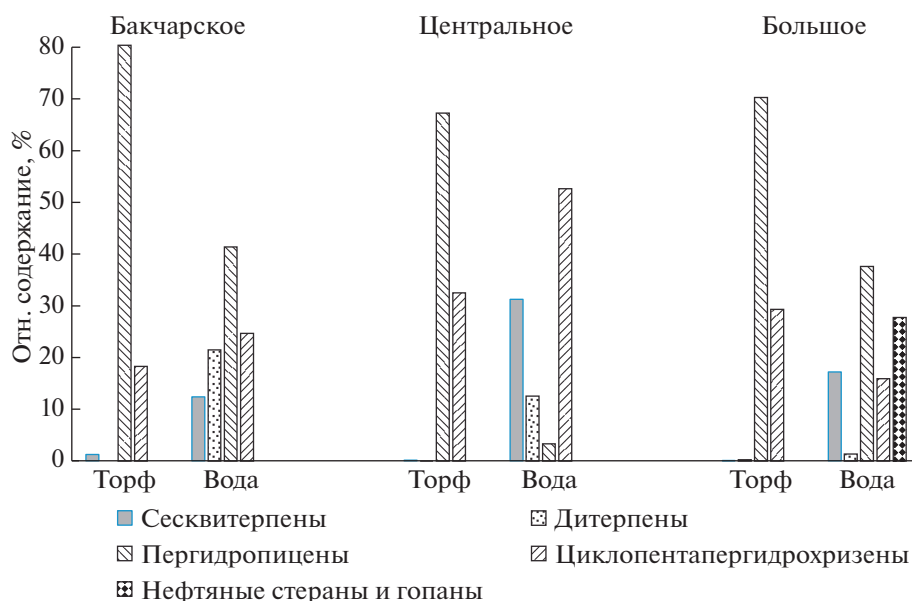


Рис. 3. Распределение основных групп циклических УВ в торфах и болотных водах.

болот представлены декарбоксилированными производными дегидроабиединовой кислоты, в торфе Большого болота — пимаровой кислоты. Сопоставление распределения основных групп циклических УВ в водах и торфах исследованных болот (рис. 3) показывает сходство в соотношении групп тритерпеноидов вод и торфов болот Большое и Бакcharское. Как и в торфах, в водах этих болот преобладают пергидропицены, а в их составе — тараксерен, среди циклопентапергидрохризен доминирует неогон-13(18)-ен. В водах Центрального болота, в отличие от залегающего здесь торфа, основными тритерпенами являются циклопентапергидрохризены, среди которых в максимальной концентрации присутствует диплоптен. Низкое содержание циклических УВ в водах болота Центрального (табл. 3), повышенная доля циклопентапергидрохризен, а среди них диплоптена и гон-17(21)-ена, может быть следствием, как было показано в работе (Svarovskaya et al., 2017), высокой активности микрофлоры и более интенсивной трансформации присутствующего в водах этого болота органического вещества и согласуется с повышенным содержанием в них CO_2 .

Основным отличием вод от соответствующих торфов является высокое относительное содержание во всех исследованных водах сесквитерпенов, но их состав отличается от присутствующих в торфе только в случае Центрального болота (в торфе преобладают кадиныны, в воде — химачален). Дитерпены присутствуют в водах Бакcharского и Центрального болот также в более высокой относительной концентрации по сравнению с соответствующим торфом. В воде Центрального

болота их состав аналогичен торфяному (производные дегидроабиединовой кислоты). В торфе Бакcharского болота дитерпены не обнаружены, в воде — наряду с производными дегидроабиединовой кислоты, присутствует и доминирует продукт декарбоксилирования и деметилирования абиединовой кислоты (18-норабиедан). Отличается от торфяного состав дитерпенов и в водах болота Большое, в которых они представлены производными дегидроабиединовой кислоты, в то время как в торфе — пимаровой. Такое различие может быть следствием поступления дитерпеновых УВ в воды болот Большое и Бакcharское не из торфа, а в результате попадания в воду растительных остатков. Несоответствие между набором дитерпенов в торфе и воде можно объяснить наличием различных видов хвойных растений, участвовавших в формировании торфа и произрастающих на болоте Большое в настоящее время.

В воде болота Большое, наряду с биологическими циклическими соединениями, присутствуют характерные для нефтяных систем (Peters et al., 2005) три-, тетра- и пентациклические насыщенные структуры: C_{23} и C_{24} хейлантаны, тетрациклический терпан C_{24} , гопаны C_{27} – C_{30} ($T_s/T_m = 1.59$), перегруппированные и регулярные стераны C_{27} – C_{29} . В исследованных образцах торфа эти соединения не обнаружены.

Полученные данные свидетельствуют о существенном вкладе в состав УВ болотных вод липидных компонентов торфа, а также растущих на территории болот кустарничков и хвойных пород растений, а в воды болота Большое, судя по составу n -алканов, — и травянистых растений. На-

личие в водах болота Большое хейлантанов, тетрациклического терпана, гопанов и стеранов указывает на загрязнение этого болота нефтяными компонентами, о чем свидетельствует также пониженное значение СРІ для *n*-алканов этих вод.

Содержание ароматических УВ в болотных водах находится в следовых количествах — на два порядка ниже, чем алифатических циклических УВ. Только в воде болота Большое их концентрация несколько выше (табл. 4).

В торфах всех болот обнаружен только трициклический УВ фенантрен — единственный представитель ароматических УВ, тогда как в исследованных водах были обнаружены моно-, би-, три- и тетрациклические ароматические структуры.

Моноароматические соединения присутствуют только в водах болота Большое и полностью состоят из так называемых линейных алкилбензолов (ЛАБ), представляющих собой бензолы C_{18} – C_{19} с алкильным заместителем, разветвленным по α -атому алкильной цепи. Происхождение этих ЛАБ обычно связывают с привносом в окружающую среду продуктов разложения синтетических поверхностно-активных моющих веществ, используемых для бытовых нужд и в процессе бурения и исследования скважин (Zeng et al., 1998; Dutta, 2005; Sardar et al., 2011). Эти ЛАБ могут переноситься ветром и попадать в болото с выпадающими атмосферными осадками (Zeng et al., 1998), а также поступать со сточными водами в питающие болото реки и перемещаться на значительные расстояния (Moradi et al., 2012).

Биарены в нефтях обычно представлены нафталином, его моно-, би-, три- и тетраметилзамещенными гомологами, триарены — голоядерными, моно-, би- и триметилзамещенными фенантренами и антраценами (Golovko et al., 1999). В исследованных водах в ряду би- и триароматических УВ наблюдаются только метилзамещенные нафталины и фенантрены, лишь в Бакcharском болоте обнаружено дополнительное небольшое количество незамещенного фенантрена (табл. 4). В Центральном болоте нафталин и его гомологи не были зафиксированы.

Известно, что би- и триароматические соединения могут быть как природного генезиса, так и антропогенного (Diefendorf et al., 2014; Kate et al., 2011). Согласно существующему мнению, ароматические УВ не синтезируются живыми организмами, а образуются из содержащихся в них органических соединений в процессе преобразования органического вещества в результате биохимических и термохимических реакций. Обнаруженные в природе ароматические структуры связаны с лигнином, пигментами и эфирными маслами (Петров, 1984; Тиссо, 1981; Hunt, 1996). Возможные предшественники моно-, би- и триароматических соединений — каротиноиды, терпеноиды

и алкалоиды (Петров, 1984). Так, потенциальными предшественниками алкилнафталинов могут являться циклические сесквитерпеноиды, содержащиеся в эфирных маслах многих растений. Антропогенными источниками ароматических соединений болотных вод могут быть нефть и нефтепродукты, а также опосредованно растения, накапливающие эти соединения из воздуха и почвы (Vacha et al., 2010). Пирены и флуорантены в невысоких концентрациях содержатся в нефтях (Петров, 1984), являются продуктами горения угля и переносятся ветром, поэтому их относят к пирогенным УВ (Malawska et al., 2006). Представленные в табл. 4 величины индикаторного соотношения полициклических ароматических УВ (ПАУ) — флуорантен/(флуорантен + пирен), (пирен + флуорантен)/(хризен + фенантрен) — повышены в водах Бакcharского болота, что может свидетельствовать о преимущественно пирогенном происхождении ПАУ. Это согласуется с высокой частотой пожаров, отмеченных в этом регионе в 2016 году (Карта пожаров ...). В водах болота Большое, по-видимому, есть в наличии и петрогенные ПАУ: индикаторы ПАУ понижены, только в водах этого болота присутствуют хейлантаны, стераны и гопаны, характерные для нефтяных систем.

Проведенные исследования показали, что состав болотных вод представлен большим набором УВ антропогенного и биогенного характера, тогда как методы ИК-спектromетрии и флуориметрии, обычно используемые для определения содержания в водах “нефтепродуктов”, фиксируют только их суммарное содержание. Поэтому для определения антропогенного воздействия и уровня загрязнения в качестве маркеров целесообразно использовать отдельные компоненты индивидуального состава УВ.

ВЫВОДЫ

1. Ультрапресные кислые воды верховых болот содержат в большом количестве УВ биогенного происхождения, включающие сквален, стероиды, сескви-, ди- и тритерпеноиды, поступающие из торфяных залежей и болотных растений, что отражает естественные условия формирования вод в заболоченных регионах Западной Сибири.

2. Преимущественно биогенный генезис *n*-алканов болотных вод подтверждается значениями коэффициентов нечетности, составляющими 8.4, 9.2, 4.9 для вод болот Бакcharское, Центральное и Большое, соответственно. Пониженное содержание в водах болота Центральное суммы биогенных циклических алифатических УВ и высокая доля в их составе циклопентапергидрохризенов (диплоптена и гоп-17(21)-ена), а также повышенное содержание CO_2 может быть следствием ин-

тенсивной микробной деятельности в водах этого болота.

3. Наличие в водах болота Большое тетрациклического терпана C_{24} , хейлантанов, широкого спектра насыщенных стеранов и гопанов, типичных для нефтесодержащих систем, повышенная концентрация всех групп ПАУ и пониженное, по сравнению с остальными, значение СРІ свидетельствует о возможном загрязнении болота Большое в результате атмосферного переноса загрязняющих веществ из расположенных вблизи районов нефтедобычи.

Результаты исследований получены в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.1.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, обработка проб за счет средств ПНИ РАН (проект № 0778-2019-0005), отбор проб в экспедиции за счет средств РФФИ (проект № 18-44-700005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вершинин В.И., Антонова Т.В., Фёдорова М.А. (2013) Надежность интегральных показателей как оценок суммарных содержаний углеводородов и фенолов в природных и сточных водах (обзор). *Заводская лаборатория. Диагностика материалов* **79** (10), 3-12.
- Воистинова Е.С., Харанжевская Ю.А., Синюткина А.А. (2018) Особенности гидрохимического режима северо-восточной части Васюганского болота в междуречье рек Бакчар и Икса (Западная Сибирь). *Водное хозяйство России* **3**, 16-34.
- Голубева Д.А., Сорокина Н.Д. (2008) *Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2007 году*. СПб, 472 с.
- Дучко М.А. (2017) Геохимия биомаркеров в торфах юго-восточной части Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 22 с.
- Евсеева Н.С. (2001) География Томской области. (Природные условия и ресурсы). Томск: Изд-во Томского ун-та, 223 с.
- Карта пожаров <http://fires.ru/>
- Лисс О.Л., Абрамова Л.И., Аветов Н.А., Березина Н.А., Инишева Л.И., Курнишкова Т.В., Слука З.А. (2001) Болотные системы западной Сибири и их природоохранное значение. Тула: Гриф и К, 584 с.
- Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. (1989) *Физика и химия торфа*. М.: Недра, 304 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 264 с.
- Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (2010). Утвержден приказом Руководителя Федерального агентства по рыболовству А.А. Крайнего № 20 от 18 января 2010 г., зарегистрировано Министерством юстиции 9 февраля 2010 г., № 16326, 215 с.
- СанПиН 2.1.5.980-00 "Гигиенические требования к охране поверхностных вод" (2000). М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 24 с.
- Серебренникова О.В., Стрельникова Е.Б., Русских И.В., Прейс Ю.И., Козел Н.В. (2018) Влияние условий произрастания на состав липидов сфагновых и зеленых мхов. *Растительность болот: современные проблемы классификации, картографирования, использования и охраны: Материалы III Международного научного семинара*, (Минск—Гродно, Беларусь) / Национальная академия наук Беларуси, Институт экспериментальной ботаники НАН Беларуси, Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Гродненский дом науки и техники. Минск: Колорград, 119-123.
- Тиссо Б., Велте Д. (1981) *Образование и распространение нефти*. М: Мир, 500 с.
- Цомбуева Б.В. (2016) Влияние деятельности нефтедобывающего комплекса на загрязнение земель юго-востока Республики Калмыкия. Дисс. ... канд. хим. наук. Калмыцкий государственный университет, 156 с.
- Dahle S., Savinov V.M., Matishov G.G., Evenset A., Nas K. (2003) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *Sci. Total Environ.* **306**(1-3), 57-71.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Pezoa L.A., Riveros M.L., Flores A.A. (2000) Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. *Atmos. Environ.* **34**, 1167-1179.
- Diefendorf A.F., Freeman K.H., Wing S.L. (2014) A comparison of terpenoid and leaf fossil vegetation proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin sediments. *Org. Geochem.* **71**, 30-42.
- Ficken K.J., Li B., Swain D.L., Eglinton G. (2000) An *n*-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.* **31**, 745-749.
- Golovko Yu.A., Pevneva G.S., Golovko A.K., Jovancicevic B. (1999) Correlation of geochemical parameters on the composition of arenes and saturated hydrocarbons. *Prog. Min. Oil. Chem.* **1**, 183-190.
- Golovko J., Philp R.P., Pevneva G., Golovko A. (2000) High-molecular *n*-alkanes in oils of West Siberia and Sakhalin Island. *Prog. Min. Oil. Chem.* **2**, 315-324.
- Hunt J.M. (1996) *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd Edition, W.H. Freeman, San Francisco, 743 p.
- Kate A. Harris, Mark B. Yunker, Neil Dangerfield, Peter S. Ross. (2011) Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environ. Pollut.* **159**, 2665-2674.
- Malawska M., Ekonomiuk A. and Wiłkomirski B. (2006) Polycyclic aromatic hydrocarbons in peat cores from southern Poland: distribution in stratigraphic profiles as an indicator of PAH sources. *Mires Peat* **1**, 1-14.
- Moradi A. Mashinchian; Dashti A.H., Fatemi M.R., Azar P. Aberoumand (2012) Study of Linear Alkyl Benzene (LABs) as molecular marker of sewage pollution in Bivalves Mollusk "Anodonta Cygnea" in Anzali lagoon. *Int. J. Mar. Sci. Eng.* **2** (2), 171-176.
- Naymushina O., Shvartsev S., Serebrennikova O., Ses K., Matveenko I. (2014) Spatial Distribution of Chemical and Organic Compounds in the Water of Oligotrophic Peatland of Tomsk Region (Western Siberia). *Proc. Chem.* **10**, 541-546.

- Ortiz J.E., Moreno L., Torres T., Vegas J., Ruiz-Zapata B., García-Cortés Á., Galán L., Pérez-González A.A. (2013) 220 ka paleoenvironmental reconstruction of the Fuentillejo maar lake record (Central Spain) using biomarker analysis. *Org. Geochem.* **55**, 85-97.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. (2005) The Biomarker Guide: II. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History. Cambridge University Press. **2**, 704 с.
- Sardar M. Razwan, Yang Yi, Wei Yun (2011) Origin of long chain alkylbenzenes in environmental and geological samples and their analysis with different chromatographic techniques. *Rev. J. Chem.* **1**(3), 288-307.
- Serebrennikova O.V., Preis Yu.I., Kadychagov P.B., Gulaya E.V. (2010) Hydrocarbon Composition of the Organic Matter of Peats in the South of Western Siberia. *Solid Fuel Chem.* **44** (5), 324-334.
- Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Preis Yu.I., Duchko M.A. (2015) Influence of peat formation conditions on the transformation of peat deposit organic matter. *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* **27**(1), 012036.
- Serebrennikova O., Strel'nikova E., Preis Y., Duchko M., Roussikh I., Kaduchagov P., Peresedova A. (2016) The composition of biologically active compounds in peat from different climatic zones of Western Siberia. *MATEC Web of Conf.* **85**, art, 01006.
- Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russikh I.V., Duchko M.A. (2017) Composition of the Lipids of the Sphagnum and Cotton Grass Peats in the Forest Steppe and Southern and Middle Taigas of West Siberia. *Solid Fuel Chem.* **51** (4), 195-204.
- Serebrennikova O.V., Strel'nikova E.B., Russikh I.V., Preis Ju.I., and Duchko M.A. (2017a) Chemical composition of lipids from peat-forming leafy mosses of eutrophic swamps of Western Siberia and Altai. *Russ. J. Bioorg. Chem.* **43** (7), 70-75.
- Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Koronatova N.G., Strel'nikova E.B. (2018a) Concentrations and Composition of Sphagnum Peat Lipids Depending on Temperature in the Climatic Zones of Western Siberia. *Solid Fuel Chem.* **52** (1), 36-43.
- Serebrennikova O.V., Russikh I.V., Strel'nikova E.B., Kharanzhevskaya Yu. A., Voistina E.S. (2018b) Composition and Sources of Dissolved Organic Matter of Bog Waters in the Southern Taiga of Western Siberia. *AIP Publish. J.* **2051**, 020271.
- Svarovskaya L.I., Serebrennikova O.V., Duchko M.A., Strel'nikova E.B., Russikh I.V. (2017) Changes in the Composition of the Bituminous Components of Valley Peat under Stimulated Microbial Action. *Solid Fuel Chem.* **51** (2), 67-77.
- Tapan K. Dutta (2005) Origin, occurrence, and biodegradation of long-side-chain alkyl compounds in the environment: a review. *Environ. Geochem. Health* **27** (3), 271-284.
- Vacha R., Čechmanková J., Škála J. (2010) Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and selected plants. *Plant soil environ.* **56**, 435.
- Zeng E.Y., Cheng D., Khan A.R., Vista C.L. (1998) Validity of using linear alkylbenzenes as markers of sewage contamination with interference from tetrapropylene-based alkylbenzenes. *Environ. Toxicol. Chem.* **17**, 394-397.
- Zhang Z., Zhao M., Eglinton G., Lud H., Huang C. (2006) Leaf wax lipids as paleovegetational and paleoenvironmental proxies for the Chinese Loess Plateau over the last 170 kyr. *Quat. Sci. Rev.* **25**, 575-594.