

УДК 504.054

DOI: 10.15372/ChUR2023511

EDN: PHDFYX

Химическая дактилоскопия загрязнения территорий промышленных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда в регионах Сибири

С. В. МОРОЗОВ, Н. И. ТКАЧЕВА, Т. Г. ПЧЕЛЬНИКОВА, А. Ю. ЛОПАТКОВ, Е. И. ЧЕРНЯК

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: morozov@nioch.nsc.ru

Аннотация

Представлены результаты применения методологии химической дактилоскопии для обследования территорий промышленных и природных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда в различных регионах Сибири, включая Арктическую зону России. Приведены данные, полученные методом газовой хромато-масс-спектрометрии с использованием возможностей целевого и обзорного экологического анализа. В качестве загрязняющих веществ рассмотрены полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, углеводороды различных классов, включая реликтовые биомаркеры нефти, хлор- и метилфенолы, С1-, N-, S-, O-органические соединения разных классов. Рассмотрены важнейшие инструменты химической дактилоскопии и показано, что использование совокупности данных по маркерным соединениям различных типов, диагностическим соотношениям характерных соединений, многовекторному хроматографическому профилированию характерных соединений (“отпечатки пальцев”) позволяет с высокой степенью вероятности устанавливать происхождение источников загрязнения.

Ключевые слова: химическая дактилоскопия, экологическая криминалистика, хроматографическое профилирование, маркерные соединения, биомаркеры, диагностические соотношения, источники загрязнения, хромато-масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Химическая дактилоскопия является основой экологической криминалистики (environmental forensics) [1–4], быстро развивающейся междисциплинарной областью знаний, основные инструментальные и аналитические подходы которой были в основном сформированы в таких областях, как химия нефти и геохимия [5–7]. Цель химической дактилоскопии заключается в получении объективных и надежных качественных и количественных данных о состоянии объектов окружающей среды для выявления возможных источников загрязнения или экологических инцидентов на основе анали-

за многомерных “химических образов” исследуемых объектов или процессов. Химическая дактилоскопия эффективно применяется для обследования территорий, находящихся в зонах промышленных предприятий по добыче и переработке горючих ископаемых, производству цветных и черных металлов и химической продукции, тепловой и электрической энергии, по сжиганию и утилизации отходов, а также в зонах сельскохозяйственного производства [8–12]. Одним из глобальных источников загрязнения окружающей среды являются техногенные аварии на крупных предприятиях по добыче и переработке нефти, а также разливы нефти и нефтепродуктов на суше и на море [13, 14]. Суще-

ственный вклад в общий уровень загрязнения окружающей среды вносит автомобильный и другие виды транспорта, а также природные пожары, извержения вулканов и др. [15, 16]. Выбросы вредных веществ, особенно стойких органических загрязнителей [17], в окружающую среду приводят к их накоплению в воде, почве, тканях растений и животных, аккумуляции их в различных звеньях трофических цепей, что обуславливает увеличение рисков для экосистем и здоровья населения. Все источники загрязнения окружающей среды оставляют следы (“отпечатки пальцев”, *fingerprinting*) в виде характерных маркерных или диагностических соединений, обладающих в ряде случаев дискриминационными свойствами. Загрязнение окружающей среды продуктами антропогенного происхождения является одной из глобальных мировых экологических проблем. Поэтому фундаментальные и прикладные работы по надежно выявлению источников загрязнения объектов окружающей среды, проводимые с использованием инструментов химической дактилоскопии, в настоящее время актуальны, востребованы и перспективны.

Цель химической дактилоскопии состоит в выявлении возможных источников загрязнения объектов окружающей среды по характерным маркерным или диагностическим соединениям, динамики их содержания и трансформаций в объектах окружающей среды. Алгоритмы химической дактилоскопии включают разработку набора следующих основных инструментов: информационно-аналитическую легенду исследуемых объектов и процессов, которая необходима для определения качественных и количественных показателей объекта исследования и методов получения экспериментальных характеристик выбранных показателей; выявления маркеров возможных источников экологической опасности для их дифференциации и дискриминации; оценку геохимических и пространственных данных и возможных путей взаимодействия определяемых соединений со средой в районе объекта исследования; целевую пробоподготовку; экспериментальное многовекторное хроматографическое профилирование в рамках выбранного экспериментального метода исследования (“отпечатки пальцев”); выявление маркерных соединений исследуемого объекта или процесса и диагностических соотношений характерных соединений; статистическую обработку результатов исследования, выявление возможных источников загрязнения, экологической опасно-

сти и рисков. При этом химическая дактилоскопия позволяет решать следующие задачи: идентифицировать загрязняющие вещества, выявлять изомерные и гомологические группы и характерные типы ассоциаций загрязняющих веществ, маркерные соединения и диагностические параметры объектов и процессов, распознавать “химический образ” сложных систем, идентифицировать объекты и процессы и выявлять источники загрязняющих веществ.

Инструментальной платформой для таких исследований, как правило, служит комплекс хроматографических методов, среди которых наибольшее значение приобрели газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС) и высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектроскопией (ВЭЖХ-МС) и фотометрическим детектированием в ультрафиолетовом диапазоне (ВЭЖХ-УФ), позволяющие определять детальный компонентный состав сложных объектов различного происхождения. Использование методов ЯМР-спектроскопии, ИК-спектрометрии, УФ-спектроскопии, флуориметрии и других физико-химических методов дает возможность получать важную дополнительную информацию [14].

Следует отметить, что методология химической дактилоскопии как основы экологической криминалистики позволяет использовать аттестованные и неаттестованные методики измерения и идентификации химических веществ, что существенно расширяет объем и качество получаемых данных [12]. При этом неаттестованные методики должны удовлетворять следующим критериям: быть проверяемыми, принятыми и используемыми в научном сообществе и опубликованными в рецензируемых журналах или иных публикациях; иметь определенную погрешность, процедуру контроля качества, обеспеченную соответствующими стандартами [12, 18].

Как направление научных и прикладных исследований химическая дактилоскопия загрязнений объектов окружающей среды сформировалась при изучении последствий разливов нефти и нефтепродуктов при транспортировке, переработке и хранении. Основными группами углеводородов, содержащихся в нефти и нефтепродуктах являются *n*- и *изо*-алканы, циклоалканы (нафтены) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), состав которых и соотношения между ними могут существенно различаться для разных месторождений нефти и способов получения и назначения нефтепро-

дуктов. Результаты детального исследования их качественного состава получены в основном с использованием метода газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, позволяющим получать информацию о составе и строении углеводородов в широком диапазоне молекулярных масс (C_6-C_{40}) [13, 14], на основании которых проводится идентификация источников разлива нефти и нефтепродуктов. Основными параметрами, определяемыми методом ГХ-МС и характеризующими объекты нефтяного загрязнения являются следующие:

- модальность хроматографического профиля и распределения *n*-алканов;
- соотношения углеводородов нормального строения и реликтовых изопреноидных алканов: $n-C_{18}$ /фитан (*изо*- C_{20}), $n-C_{17}$ /пристан (*изо*- C_{19});
- соотношение *n*-алканов с нечетным и четным числом атомов углерода (индекс нечетности CPI);
- характерные профили реликтовых биомаркеров нефти (адамантаны, сескви-, ди- и тритерпаны различных типов);
- диагностические соотношения характерных ПАУ;
- соотношение легких (2-3-ядерных) и тяжелых (4-6-ядерных) ПАУ;
- соотношения незамещенных ПАУ (нафталин, фенантрен, дибензотиофен, флуорен, хризен) и их метильных производных.

Модальность хроматографического профиля *n*-алканов оценивается либо по хроматограмме, записанной в режиме селективного ионного мониторинга (SIM) по индивидуальным характеристичным ионам определяемых соединений (m/z 85), либо реконструкцией хроматограммы, записанной в режиме полного ионного тока (TIC) по иону с m/z 85. В зависимости от фракционного состава нефтепродуктов (легкие, средние или тяжелые) наблюдаются максимумы на углеводородном профиле [13, 14]. Алканы нормального строения из группы газоллина и авиационного топлива обычно имеют максимум на хроматограмме в районе выхода *n*-алканов $C_{10}-C_{12}$; из группы дизельного топлива – в районе $C_{12}-C_{17}$; из группы смазочных масел – в районе $C_{24}-C_{28}$ [13]. Для каждой группы нефтепродуктов можно подобрать соответствующие реликтовые биомаркеры нефти для идентификации. При этом следует учитывать, что в объектах окружающей среды могут присутствовать *n*-алканы природного происхождения, продуцируемые высшими растениями и микроорганизмами [19, 20].

Кроме того, для оценки степени биodeградации нефтепродуктов используются соотношения углеводородов нормального строения и реликтовых изопреноидных алканов: $n-C_{18}$ /фитан, $n-C_{17}$ /пристан (*R*-критерии) [21]. Для сырой нефти и нефтепродуктов эти соотношения всегда >1 , в то время как при биodeградации количество *n*-алканов существенно снижается, что приводит к уменьшению этих соотношений вплоть до значений ≤ 1 . Соотношение *n*-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода (индекс CPI) для нефтей обычно близко к 1 [21].

Для идентификации источников разлива нефти и нефтепродуктов информативными являются профили реликтовых биомаркеров (би-, три-, тетра- и пентациклические терпаны): для легких фракций нефти – это сесквитерпаны C_{14} (нордриманы, m/z 109, 179), C_{15} (дриманы, m/z 123, 193) и C_{16} (гомодриманы, m/z 123, 207); для более тяжелых – тетра- и пентатритерпаны, а именно стераны (m/z 217, 218), гопаны (m/z 191) и триароматические стераны $C_{26}-C_{28}$ (m/z 231) [13, 14, 22]. Показано, что восемь диагностических соотношений парных терпанов и стеранов с течением времени не изменяются, т. е. на них не оказывают влияния процессы биodeградации, в отличие от соотношений $n-C_{18}$ /фитан, $n-C_{17}$ /пристан. Хроматографические профили углеводородных биомаркеров групп гопанов и стеранов являются стабильными и информативными диагностическими показателями, поэтому их часто используют для идентификации источника происхождения нефти и ее зрелости [23–26].

Очень часто для идентификации источников загрязнений и, соответственно, оценки экологического риска и опасности применяют незамещенные и метилзамещенные ПАУ. Составы и хроматографические профили ПАУ пирогенного, петрогенного и биогенного происхождения существенно различаются, что позволяет идентифицировать основные источники поступления ПАУ в экосистемы. Для выявления и оценки источников выбросов ПАУ используют различные диагностические (индикаторные) соотношения и их комбинации [14, 27–37]. Некоторые из них основаны на незамещенных (“родительских”) ПАУ, другие – на соотношениях метилзамещенных и незамещенных ПАУ. Наибольшее распространение получили соотношения ПАУ, рассчитываемые для веществ одной молекулярной массы – изомеров, часть из которых рассматривают как “кинетические”, а другие относят к “термодинамическим” (более стабильным). При использовании диагностических

соотношений необходимо учитывать характеристики различных источников ПАУ, возможные изменения в составе ПАУ при миграции от источников в различные среды и относительную устойчивость изомеров ПАУ. Использование диагностических соотношений позволяет различать типы источников загрязнения среды ПАУ: петрогенный и пирогенный (сжигание различных видов углеводородного сырья). Следует отметить, что хроматографические профили также являются идентификационными характеристиками для термических процессов в различных отраслях промышленности [8, 32, 38]. Информативность использования диагностических соотношений может снижаться при существенном удалении от источника поступления. Кроме того, следует учитывать, что в природных объектах разные источники ПАУ могут накладываться друг на друга и затруднять идентификацию, что может привести к ошибкам при интерпретации результатов. Тем не менее, использование диагностических соотношений позволяет с определенной долей вероятности определить происхождение ПАУ в объектах природной среды и выявить возможные источники поступления ПАУ.

В качестве диагностических соотношений для выявления типа загрязнения (биогенный, петрогенный, пирогенный) используют количественные характеристики, которые определяются как отношения содержаний термодинамических и кинетических изомеров ряда характерных ПАУ: $(BaA)/(BaA + Chr)$, $Flt/(Flt + Pyr)$, $IPy/(IPy + BghiP)$ и $Ant/(Ant + Phe)$, где BaA – бенз(а)антрацен, Chr – хризен, Flt – флуорантен, Pyr – пирен, IPy – индено(1,2,3-с,d)пирен, BghiP – бенз(g,h,i)перилен, Ant – антрацен, Phe – фенантрен.

Как правило, в различных областях экологических исследований используют следующие показатели диагностических отношений [14, 27, 33, 39]:

$Ant/(Ant + Phe) > 0.1$ характеризует пирогенные процессы, < 0.1 – петрогенное загрязнение;

$Flt/(Flt + Pyr) < 0.4$ соответствует петрогенным источникам, $0.4-0.5$ – сжиганию ископаемого топлива, > 0.5 – сжиганию травы, древесины, угля;

$BaA/(BaA + Chr) > 0.35$ соответствует пирогенным процессам и выбросам автотранспорта, < 0.2 – петрогенным процессам, $0.2-0.35$ – смешанным;

$IPy/(IPy + BghiP) > 0.5$ характеризует пирогенные источники (сжигание травы, древесины

и угля), $0.2-0.5$ – сжигание нефтепродуктов и нефти, < 0.2 – петрогенные источники (загрязнение нефтью и нефтепродуктами).

Полезным диагностическим индексом является соотношение легких (2–3-ядерных) и тяжелых (4–6-ядерных) ПАУ (Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ). В петрогенных источниках преобладают легкие, в пирогенных – тяжелые ПАУ.

Для дифференциации пирогенных и петрогенных ПАУ может быть использован пирогенный индекс (ПИ), который определяется как отношение суммы незамещенных 3–6-членных ПАУ из списка Агентства по охране окружающей среды США (Environmental Protection Agency, EPA) к сумме пяти серий алкилированных ПАУ – нафталина, фенантрена, дибензотиофена, флуорена и хризена). Для петрогенных ПАУ показатель ПИ обычно < 0.05 (< 0.01 – для легких нефтепродуктов и сырой нефти, $0.02-0.05$ – для тяжелых топлив) [13, 14, 40].

Идентификационными инструментами могут быть профили незамещенных ПАУ (C_0) и их моно- (C_1), ди- (C_2), три- (C_3) и тетра- (C_4)-метилзамещенные производные [13, 14, 41]. Профили типа $C_0 < C_1 < C_2 < C_3 < C_4$ или $C_0 < C_1 \approx C_2 \approx C_3 > C_4$ (“колоколообразная” форма) характерны для петрогенных источников. Профили типа $C_0 > C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ характерны для пирогенных источников. Низкомолекулярные соединения типа алкилированных бензолов и низкомолекулярных *n*-алканов ввиду их высокой летучести используются в качестве индикатора источника загрязнения, как правило, только для “свежих” разливов нефтепродуктов.

При использовании данных по профилям *n*-алканов и ПАУ следует учитывать процессы выветривания, приводящие к изменению их состава. Показано [42], что *n*-алканы C_8-C_{12} легко подвергаются выветриванию, потери от выветривания постепенно уменьшаются с увеличением количества атомов углерода. Нафталин и алкилированные гомологи значительно подвергаются процессам выветривания, с увеличением степени алкилирования устойчивость к выветриванию повышается.

В качестве маркеров возможных источников экологической опасности и риска могут рассматриваться полихлорированные бифенилы (ПХБ), диоксины, фенолы (хлор-, метил-, алкил-, нитропроизводные), а также Cl-, Br-, S-, N-, O-содержащие органические соединения различных классов [12]. Следует отметить, что в список приоритетных загрязнителей EPA включены 16 незамещенных ПАУ, в том числе один из са-

мых высококанцерогенных ПАУ – бенз(а)пирен, который используется в качестве индикатора загрязнения окружающей среды ПАУ [41, 43]. Выбор маркерных соединений и диагностических соотношений в каждом конкретном случае индивидуален и зависит от типов источников загрязнения, а также географических, метеорологических, временных и иных условий и особенностей исследуемых объектов или процессов, которые выявляются на стадии разработки информационно-аналитической легенды.

Цель данной работы – применение методологии химической дактилоскопии для обследования территорий промышленных и природных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда опасными и особо опасными экотоксикантами в различных регионах Сибири, включая Арктическую зону России, и выявление возможных источников загрязнения и экологического риска.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований для проведения химической дактилоскопии загрязнения служили образцы почв, донных отложений, воды и воздуха с территорий промышленных объектов нефте-, газо- и угледобычи, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда, расположенных в Новосибирской, Иркутской и Кемеровской областях, Арктической зоне Красноярского края и Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО).

Точечные пробы объектов окружающей среды отобраны в летние периоды 2020–2022 гг. Пробоподготовка образцов почв и донных отложений (5–10 г) состояла в экстракции загрязняющих веществ смесью ацетон/гексан (1 : 1 по объему), образцов воды (1 дм³) – дихлорметаном, и очистке полученных экстрактов на колонке с активированным оксидом алюминия. Воздушные пробы (20–40 дм³) отбирались на сорбент Tenax TA35/60 с последующей десорбцией органических соединений ацетоном.

Подготовленные образцы анализировали методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием газового хроматографа GC 6890N с масс-селективным детектором MSD 5975N и автоматическим пробоотборником 7683B (Agilent Technologies, США) в режимах селективного ионного мониторинга по трем индивидуальным характеристичным ионам определяемых соединений (SIM) и полного ион-

ного тока (TIC). Анализируемые компоненты разделяли на капиллярной кварцевой колонке HP-5 MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм и толщиной фазы 0.25 мкм при следующих условиях: температура инжектора 280 °С, температура источника ионов 230 °С, температура квадруполя 150 °С, газ-носитель – гелий, объем вводимой пробы 1 мкл. Были использованы три температурных режима термостата колонки: 1) при 50 °С (2 мин), подъем от 50 до 280 °С (10 °С/мин), 20 мин при 280 °С; 2) при 40 °С (4 мин), подъем от 40 до 280 °С (10 °С/мин), 5 мин при 280 °С; 3) при 50 °С (2 мин), подъем от 50 до 310 °С (2 °С/мин), 13 мин при 310 °С.

В полученных экстрактах количественно определяли в режиме SIM полихлорированные бифенилы (ПХБ – тетра-, пента- и гексахлорированные изомеры); хлорорганические пестициды (ХОП – дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) и его метаболиты дихлордифенилдихлорэтилен (ДДЕ) и дихлордифенилдихлорэтан (ДДД), изомеры гексахлорциклогексана (ГХЦГ – α -ГХЦГ, β -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, δ -ГХЦГ), гексахлорбензол, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ): нафталин (Nap), аценафтилен (Acy), аценафтен (Ace), флуорен (Flu), фенантрен (Phe), антрацен (Ant), флуорантен (Flt), пирен (Pyr), бенз(а)антрацен (BaA), хризен (Chr), бенз(b)-флуорантен (BbF), бенз(k)флуорантен (BkF), бенз(j)флуорантен (BjF), бенз(e)пирен (BeP), бенз(а)пирен (BaP), перилен (Prl), дибенз(a,h)антрацен (DahA), бенз(g,h,i)перилен (BghiP), индено(1,2,3-c,d)пирен (IPy), фенолы (фенол, метил-, диметил-, этилфенолы, хлорфенолы). Определение проведено в соответствии с методикой EPA 8270E [44].

Для количественных измерений применяли стандартные образцы смесей ПАУ, ХОП и ПХБ (НР № 8500-6035, НР № 8500-6011, ГОСТ 7821-2000), нефтепродуктов (ГСО 7950-2001), фенолов (НР № 8500-6083, НР № 8500-6084). Пределы обнаружения определяемых соединений – 0.2 нг/л для воды и 0.5 нг/г для почв и донных отложений, погрешности определения – 25 % для воды и 30 % для образцов почв и донных отложений. В качестве суррогатных стандартов (“свидетели”) использовали 4,4'-дибромбифенил, 9,10-ди(тридеийтерометил)фенантрен, 4-фторфенол и 2,4,6-трибромфенол.

Кроме того, были идентифицированы и оценены содержания *n*- и *изо*-алканов, метилированных ПАУ (нафталин, фенантрен, пирен, флуорен и хризен), алкилбензолов, алкилциклогексанов, метилированных инданов, инденов,

тетралинов, сескви-, ди- и тритерпанов, а также Cl-, N-, S-, O-органических соединений разных классов.

Для идентификации соединений использовали базу масс-спектральных данных NIST 14 MS и программное обеспечение AMDIS, а также реконструкцию хроматограмм по характеристичным ионам определяемых соединений. Обработку данных проводили с помощью стандартной системы обработки данных ChemStation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Красноярский край

В Арктической зоне Красноярского края, подвергшейся загрязнению нефтепродуктами вследствие аварийного разлива дизельного топлива, методом ГХ-МС было проведено исследование качественного и количественного состава *n*-алканов и ПАУ с использованием возможностей целевого и обзорного экологического анализа. Хроматограммы, полученные в режиме селективного детектирования индивидуальных ионов по иону с m/z 85, представляют собой либо одномодальные (рис. 1, а), либо двумодальные (см. рис. 1, б) профили *n*-алканов C_{12} – C_{31} , что может свидетельствовать о преимущественно петрогенном (разлив нефтепродуктов) источнике загрязнения обследуемой территории.

Еще один инструмент химической дактилоскопии, который был использован при обследовании загрязненной территории, – это содержание и профиль важнейших реликтовых биомаркеров нефти и нефтепродуктов: сес-

кви- (C_{14} – C_{16}) и тритерпанов (C_{27} – C_{33}). В группе бициклических сесквитерпановых углеводородов это, как правило, дриман и его гомологи (m/z 123, 179, 193, 207); в группе пента- и тетрациклических тритерпанов – гопаны и стераны (m/z 191, 217, 218). Следует отметить, что дриманы являются характернейшими диагностическими биомаркерами дизельного топлива. Практически во всех образцах почв обследуемой зоны обнаружены дриманы, во многих – гопаны и стераны, что свидетельствует о петрогенном характере загрязнения. В качестве примера приведены хроматографические профили исходного дизельного топлива и образца почвы из зоны разлива нефтепродуктов, полученные при реконструкции хроматограмм по характеристичным для сесквитерпанов фрагментным ионам (рис. 2). Близость полученных хроматографических профилей сесквитерпанов однозначно свидетельствует в пользу того, что источник загрязнения анализируемого образца почвы – дизельное топливо. Присутствие в ряде образцов гопанов, стеранов и *n*-алканов в высокомолекулярной части хроматографических профилей, несмотря на преобладание нечетных углеводородов C_{25} – C_{31} ($CPI > 1$), продуцируемых высшими растениями, позволяет предположить наличие небольшого вклада высокомолекулярных нефтепродуктов, например смазочных масел, в загрязнение почв обследуемых территорий.

Важным инструментом химической дактилоскопии нефтяного загрязнения являются соотношения *n*-алканов и реликтовых изопреноидных алканов: n - C_{18} /фитан и n - C_{17} /пристан (R -критерий). Для дизельного топлива $R > 1$, для образ-

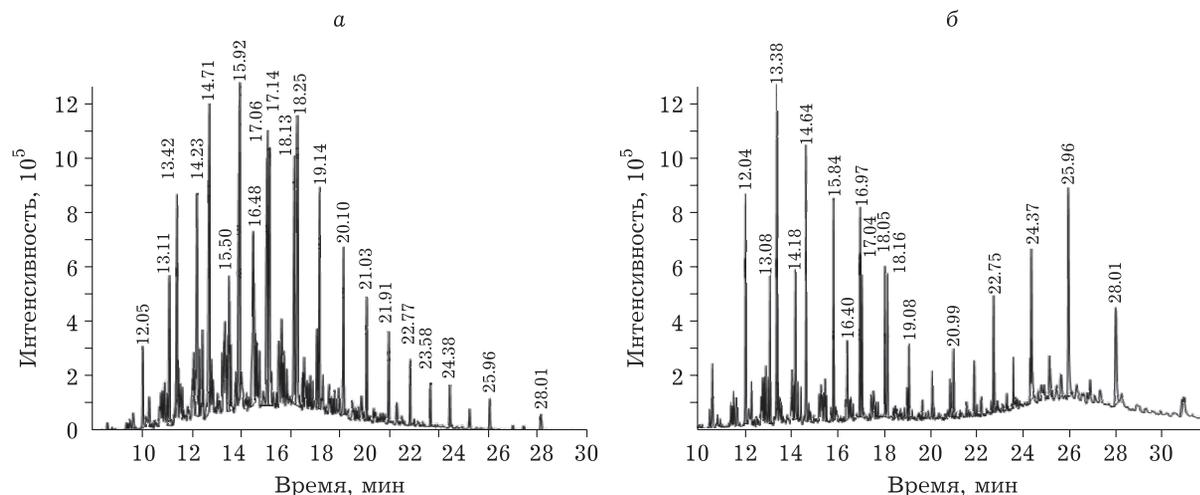


Рис. 1. Хроматографические профили *n*-алканов C_{12} – C_{31} (m/z 85) в почвах в зонах загрязнения в 2022 г. в ~30 (а) и ~5 км (б) от точки разлива дизельного топлива.

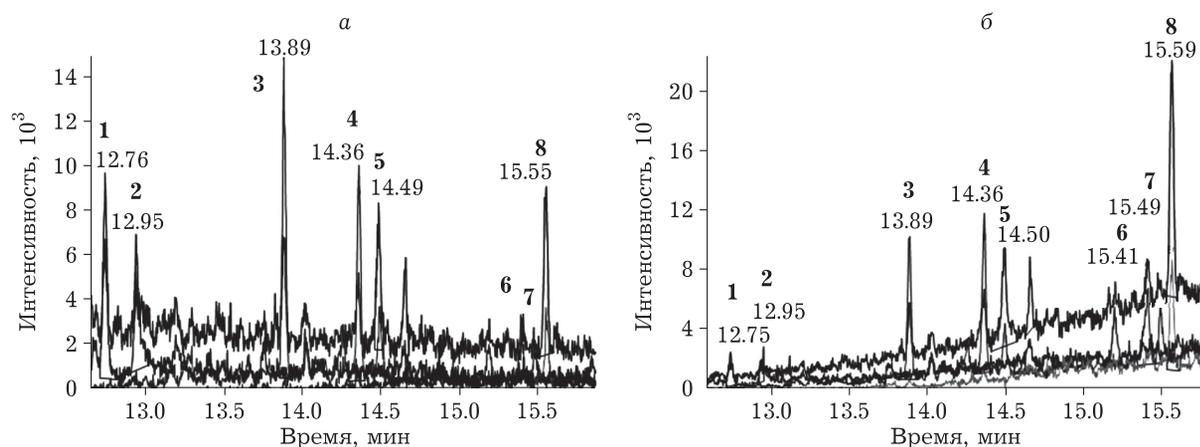


Рис. 2. Хроматографические профили (m/z 123, 179, 193, 207) сесквитерпанов дизельного топлива (а) и почвы в зоне загрязнения дизельным топливом на расстоянии ~5 км от точки разлива (б). 1, 2 – нордриманы (C_{14}); 3, 4, 5 – дриманы (C_{15}); 6, 7, 8 – гомодриманы (C_{16}).

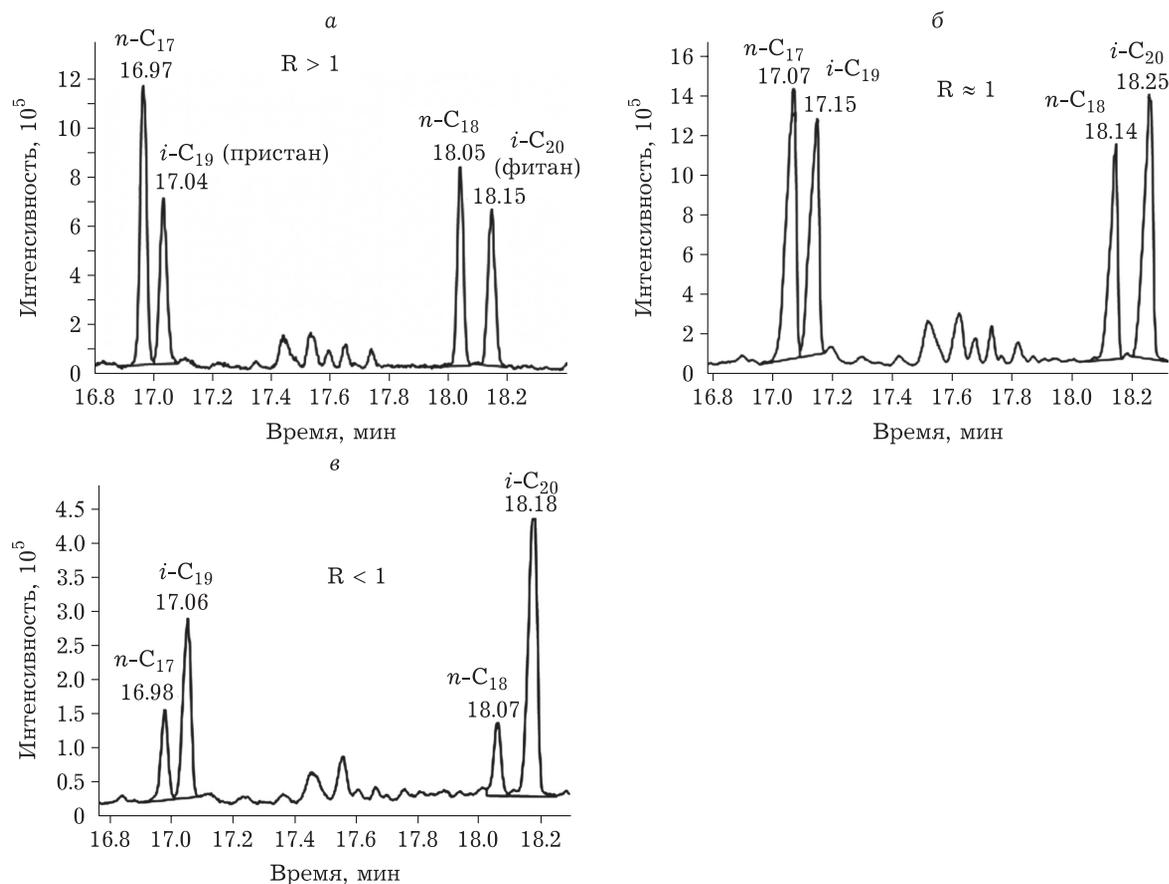


Рис. 3. Фрагменты хроматографических профилей n -алканов (m/z 85): дизельное топливо (а); образцы почвы, отобранные на расстоянии ~5 км от точки разлива дизельного топлива через год (б) и через два года (в) после инцидента.

цов, отобранных в ~5 км от места аварийного разлива нефтепродуктов через год после аварии, $R \approx 1$, а через два года – $R < 1$ (рис. 3). Эти данные указывают на то, что процесс биодegradации нефтепродуктов в почве начался по-

сле разлива нефтепродуктов и продолжился в последующие годы [45, 46].

При анализе хроматографических профилей нафталина и его метилпроизводных для образцов, отобранных в зоне разлива нефтепродуктов

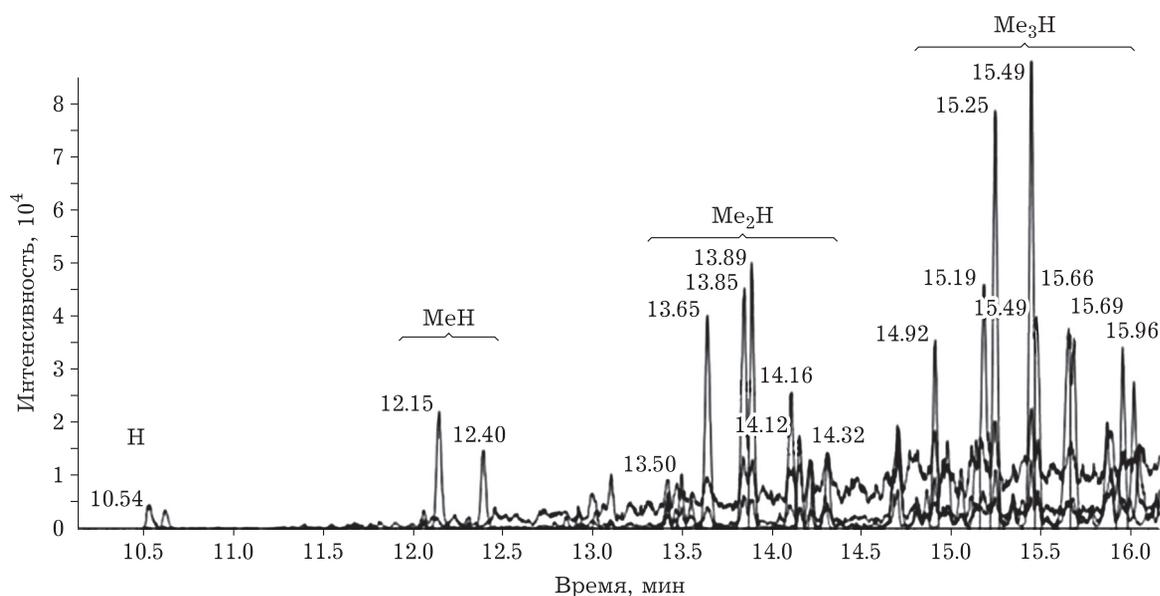


Рис. 4. Хроматографические профили нафталина (Н) (m/z 128) и его моно- (MeH) (m/z 142), ди- (Me₂H) (m/z 156) и триметильных (Me₃H) (m/z 170) производных для образца почвы, отобранного на расстоянии ~30 км от точки разлива нефтепродуктов.

в 2021 г., установлено следующие соотношения гомологов нафталина: $C_0 < C_1 < C_2 < C_3 > C_4$ (рис. 4) и $C_0 < C_1 > C_2 < C_3 > C_4$. Кроме того, в этих образцах идентифицированы метилзамещенные фенантрены, флуорены, пирены, дибензотиофены с разными соотношениями гомологов ($C_0 > C_1 > C_2 > C_3 > C_4$, $C_0 < C_1 \approx C_2 > C_3 > C_4$, $C_0 < C_1 \approx C_2 \approx C_3 > C_4$).

Полученные данные по составу и содержанию незамещенных и метилзамещенных ПАУ позволяют полагать, что ПАУ на обследуемой территории имеют петрогенное происхождение.

Одним из критериев для выявления источников загрязнения объектов окружающей среды полиаренами являются диагностические соотношения ПАУ, которые позволяют установить с некоторой долей вероятности источники загрязнения. Для соотношений Ant/(Ant + Phe), Flu/(Flu + Pyr), BaA/(BaA + Chr) и IPy/(IPy + BghiP) были получены следующие значения (интервал, среднее): 0.00–0.23, 0.07 ± 0.04 ; 0.27–0.64, 0.51 ± 0.07 ; 0.00–0.39, 0.23 ± 0.11 ; 0.00–0.85, 0.40 ± 0.13 соответственно, и построены соответствующие двумерные диаграммы, одна из которых приведена на рис. 5. Полученные данные также позволяют полагать, что вклад ПАУ петрогенного происхождения в загрязнение обследованной территории достаточно высок.

Следует отметить, что при использовании инструментов химической дактилоскопии в большинстве образцов почв были идентифициро-

ваны ПХБ, содержание которых уменьшается с увеличением расстояния от места аварии. Изомерный состав ПХБ соответствует продукту “Совол”.

Использование совокупности диагностических соотношений маркерных ПАУ, профилей незамещенных и метилзамещенных нафталинов, фенантронов, флуоренов, пиренов, дибензотиофенов, *n*- и *изо*-алканов и реликтовых биомаркеров нефти позволило с высокой степенью вероятности установить, что значительный вклад в загрязнение почв ПАУ вносят петрогенные источники (разлив дизельного топлива). В то же время в достаточной степени проявляются пирогенные источники, связанные с предприятиями цветной металлургии, тепло- и электроэнергетики, выбросами автомобильного и железнодорожного транспорта, пожарами и другими видами локальных источников. Кроме того, совокупный анализ полученных данных позволяет предположить, что загрязнение обследованной территории является достаточно долговременным и может быть обусловлено не только разливом дизельного топлива в 2020 г., но и другими источниками техногенного происхождения, оказывающими негативное воздействие на экосистему обследованной территории. К аналогичным выводам приходят авторы ряда работ по изучению последствий разлива дизельного топлива в северных территориях Красноярского края [47–50].

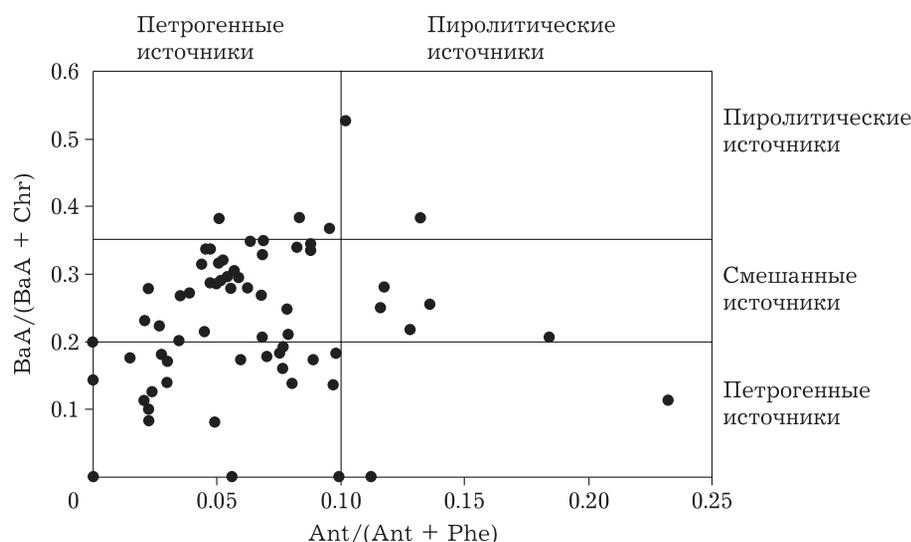


Рис. 5. Диаграмма соотношений характерных ПАУ для образцов, отобранных в 2021 г. BaA – бенз(а)антрацен; Chr – хризен; Ant – антрацен; Phe – фенантрен.

Иркутская область

Отходы, образовавшиеся в результате работы Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) представляют собой объекты накопленного экологического вреда и несут высокий риск экосистеме уникального оз. Байкал, являющегося территорией Всемирного наследия ЮНЕСКО. Серьезную озабоченность вызывает наличие в составе отходов серо- и хлорсодержащих органических соединений, особенно фенолов и хлорфенолов. Для изучения качественного и количественного состава сложных смесей фенольных соединений, являющихся частью отходов БЦБК и продуктов, получаемых в результате их окисления в сверхкритической водно-кислородной среде, нами была использована методология химической дактилоскопии [51].

Индивидуально-групповая идентификация соединений проведена методом ГХ-МС с использованием режимов сканирования TIC и SIM. Многовекторное диагностическое профилирование осуществляли методом реконструкции хроматограмм по характеристичным ионам идентифицированных соединений: фенола; моно-, ди-, три-, тетра- и пентахлорфенолов; моно-, ди-, три- и тетраметилфенолов; нафтолов и метилнафтолов; окси-, диокси-, оксиметил- и метоксибифенилов; дибензодиоксиана, оксипроизводных дибензофурана, бензотиофена, флуорантена, фенантрена и др. Примеры диагностических хроматографических профилей некоторых групп

фенольных соединений по соответствующим характеристичным ионам приведены на рис. 6 и 7.

Таким образом, с использованием приемов многовекторного диагностического хроматографического профилирования различных групп фенольных соединений получены многомерные химические образы сложных смесей отходов БЦБК и продуктов их окисления в сверхкритической воде. При этом содержание фенола и метилфенолов после окисления уменьшилось в 350 раз, хлорфенолов – в 25 раз. Полученные данные могут быть полезны при разработке экологически безопасных технологий утилизации отходов целлюлозно-бумажной промышленности в сверхкритической воде.

Инструменты химической дактилоскопии были эффективно применены для идентификации органических веществ в почвах на территории городского округа г. Усолье-Сибирское, относящейся к объектам накопленного экологического вреда, которые несут серьезные риски для экосистем и населения.

Индивидуально-групповая идентификация соединений проведена методом ГХ-МС с использованием возможностей целевого и обзорного экологического анализа. Многовекторное диагностическое профилирование осуществляли методом селективного детектирования по индивидуальным ионам и реконструкцией хроматограмм по характеристичным ионам целевых соединений: хлорированных 1,3-бутадиенов (тетра-, пента- и гексахлорпроизводных), хлорбензолов (три-, тетра-, пента- и гексахлор-

производных), фенола, метилфенолов, тетра- и пентахлорфенолов, хлорированных бифенилов (моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексахлорпроизводных), ПАУ, терфенилов, моно- и дихлор-

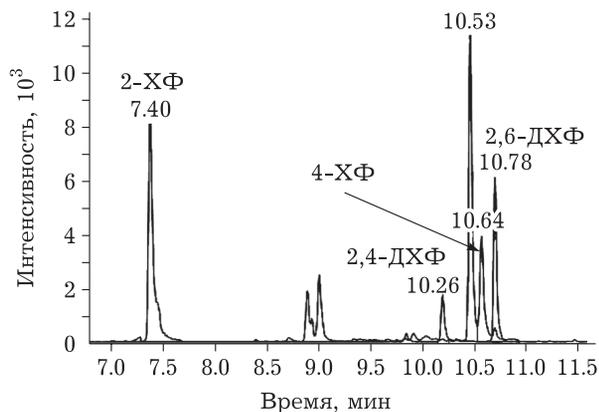


Рис. 6. Хроматографические профили хлор- (ХФ) и дихлорфенолов (ДХФ) по ионам с m/z 128, 162 соответственно.

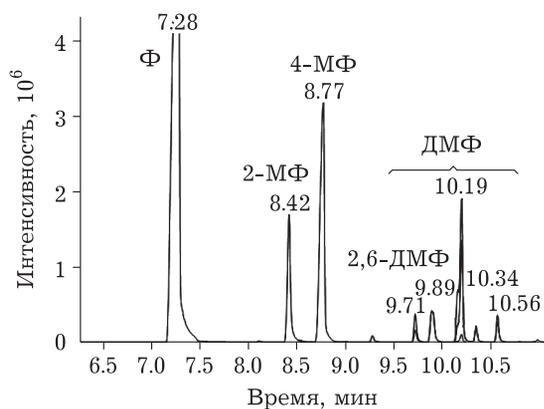


Рис. 7. Хроматографические профили фенола (Ф), метилфенолов (МФ), диметилфенолов (ДМФ) по ионам с m/z 94, 107, 122 соответственно.

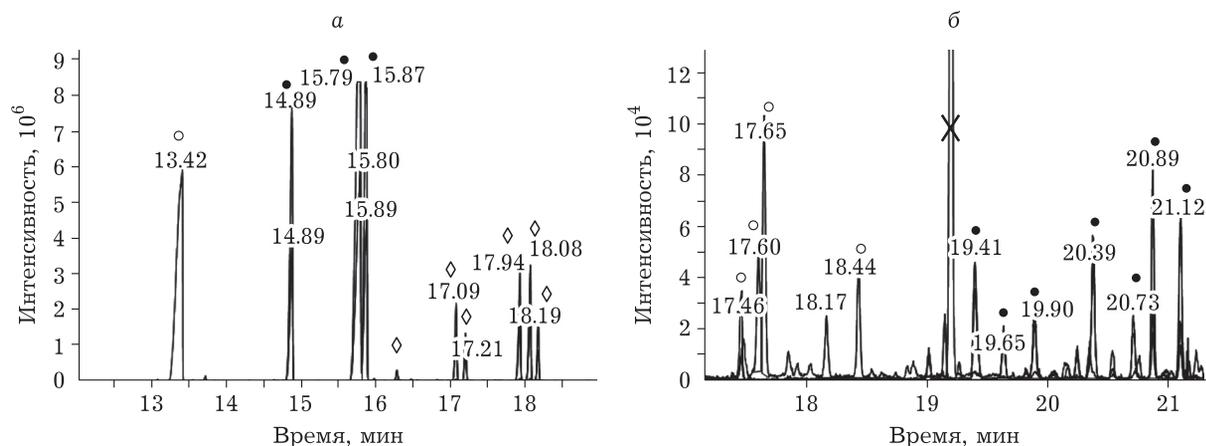


Рис. 8. Хроматографические профили хлорбифенилов (а): бифенила (○), монохлорбифенилов (●), дихлорбифенилов (◊) (по ионам с m/z 152, 188 и 222); и хлорнафталинов (б): трихлорнафталинов (○), тетрахлорнафталинов (●) (по ионам с m/z 230, 264 и 266). X – не относится к определяемым соединениям.

терфенилов, *n*- и *изо*-алканов состава $C_{13}-C_{37}$, полиалкилцикло- и полиалкилфенилсилоксанов, три- и тетрафенилсиланов, ди-, три- и тетра-хлорнафталинов и других соединений. Примеры диагностических профилей некоторых групп хлорированных соединений по соответствующим характеристичным ионам приведены на рис. 8 и 9.

Таким образом, используя методологию химической дактилоскопии, в пробах почв обследованной территории было идентифицировано множество изомерных и гомологических рядов хлорорганических соединений различных классов.

Кемеровская область

Открытые разработки угольных месторождений несут серьезные риски для экосистем и здоровья населения. Они требуют значительных площадей для размещения отходов, что приводит к превращению природных ландшафтов в техногенные.

Методом ГХ-МС нами изучены качественные и количественные составы углеводородов в техногенных почвах (эмбриоземы и техноземы), сформированные на отходах углеобогащения на территории Кузбасса.

Индивидуальная и групповая идентификация соединений проведена методом ГХ-МС с использованием возможностей целевого и обзорного анализа. Многовекторное диагностическое профилирование осуществляли в режимах селективного детектирования индивидуальных ионов и реконструкцией хроматограмм по характеристичным ионам целевых соединений: 19 незамещенных ПАУ, метилзамещенных нафталинов, фенантронов, хризенов, бензофуранов и бензо-

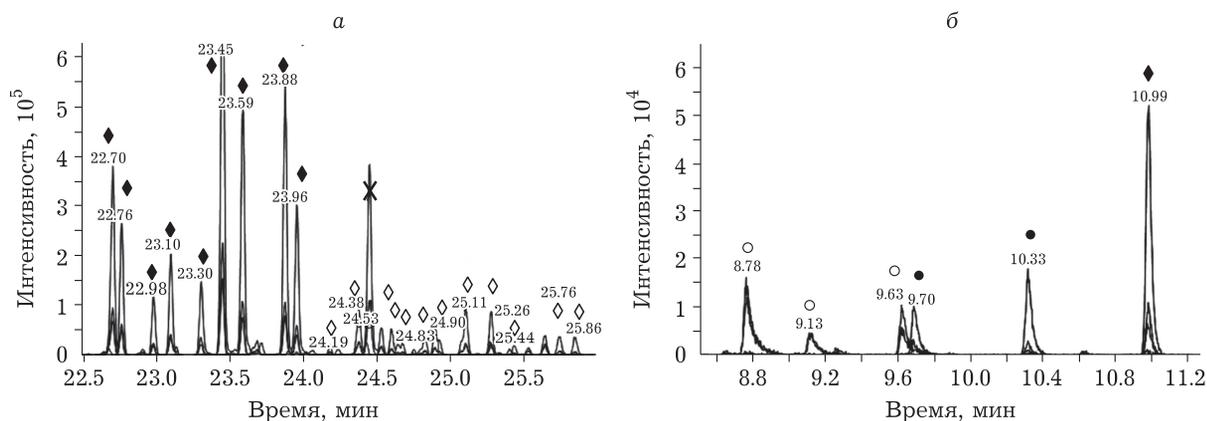


Рис. 9. Хроматографические профили хлортерфенилов (а): монохлортерфенилов (♦) и дихлортерфенилов (◊) (по ионам с m/z 226, 228, 268 и 298) и хлорбутадиенов (б): тетра- (○), пента- (●) и гексахлор- (♦)-бутадиенов (по ионам с m/z 191, 192, 155 и 225). X – не относится к определяемым соединениям.

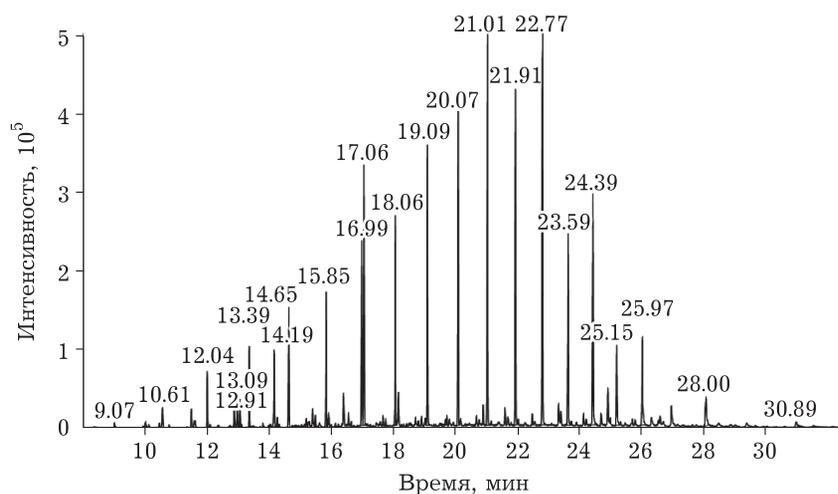


Рис. 10. Хроматографический профиль *n*-алканов состава C₁₁-C₂₉ по иону с m/z 85.

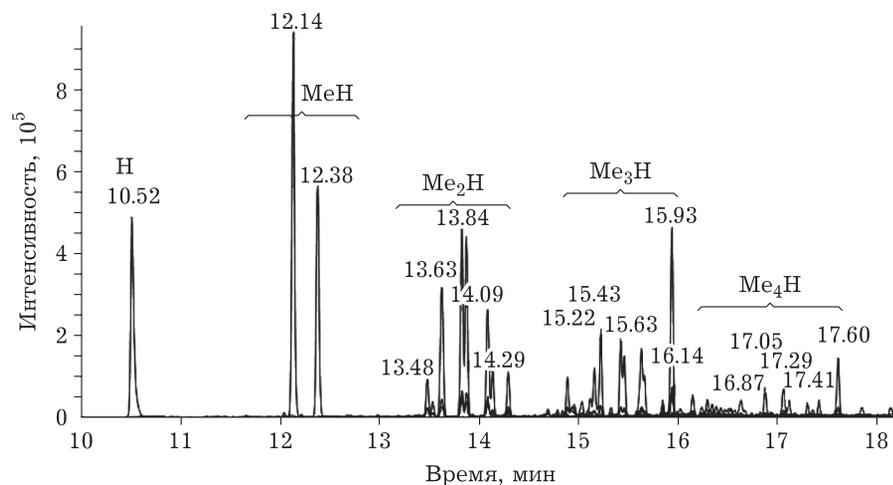


Рис. 11. Хроматографический профиль нафталина (Н) и его моно- (MeH)-, ди- (Me₂H)-, три- (Me₃H) и тетраметильных (Me₄H) производных (по ионам с m/z 128, 142, 156, 170, 184 соответственно).

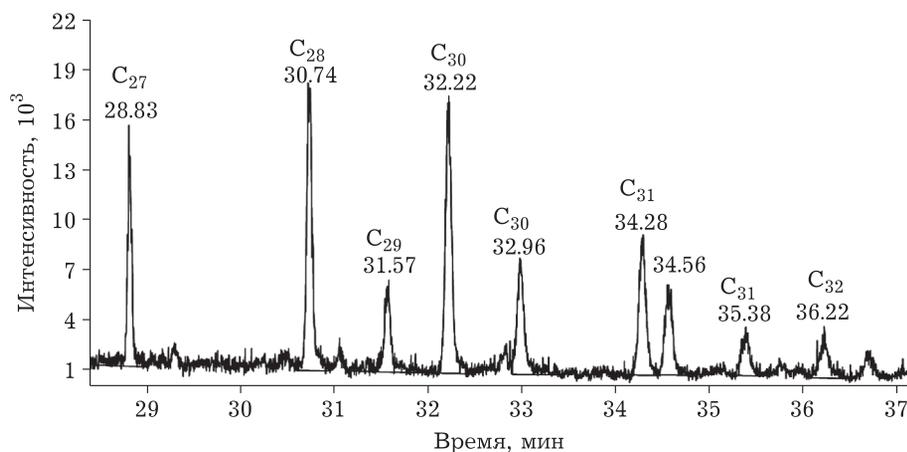


Рис. 12. Хроматографический профиль гопанов C_{27} – C_{32} по характерному иону с m/z 191.

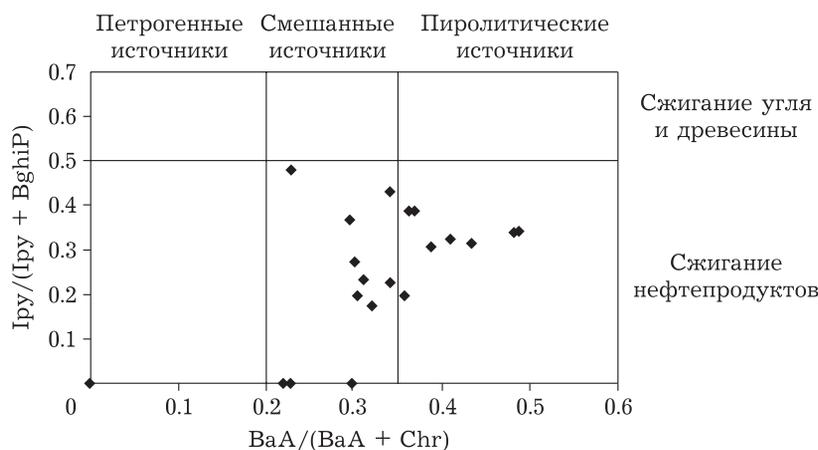


Рис. 13. Диаграмма соотношений характерных ПАУ техногенных ландшафтов Кузбасса. Iру – индено(1,2,3-с,d)пирен; VghiP – бенз(g,h,i)перилен; BaA – бенз(a)антрацен; Chr – хризен.

лов, фенола, метил- и диметилфенолов, сесквитерпанов (дриманы), тритерпанов (гопаны, стераны), *n*- и *изо*-алканов, а также ПХБ состава “Совол”. Примеры диагностических хроматографических профилей некоторых групп соединений в образцах почв техногенных ландшафтов Кузбасса представлены на рис. 10, 11 и 12.

Совокупный анализ данных (профили *n*-алканов, метилнафталинов и метилфенантронов, сескви- и тритерпанов) с учетом высокой доли легких ПАУ (60–90 %) и соотношений Σ ЛПАУ/ Σ ТПАУ > 1 указывает на то, что отходы углеобогащения загрязнены нефтепродуктами (дизельное топливо, смазочные и промышленные масла). Диаграмма соотношений характерных ПАУ (рис. 13) позволяет предположить, что их источником преимущественно являются нефтепродукты и продукты сжигания нефтепродуктов.

Новосибирская область

Малые реки, протекающие по территориям больших городов, испытывают сильное антропогенное воздействие, связанное в основном с загрязнением нефтепродуктами. С целью выявления источников загрязнения р. Тулы г. Новосибирска методом ГХ-МС проанализированы образцы воды и почвы на содержание характерных загрязняющих веществ. Получены многовекторные хроматографические диагностические профили для исследуемой зоны загрязнения р. Тулы и зон возможных источников ее загрязнения, находящихся в юго-западном и западном направлениях от зоны загрязнения. Для установления источника загрязнения были получены профили нормальных и разветвленных углеводородов, ПАУ и их метилпроизводных, фенола и алкилфенолов, метил- и алкилциклогексанов,

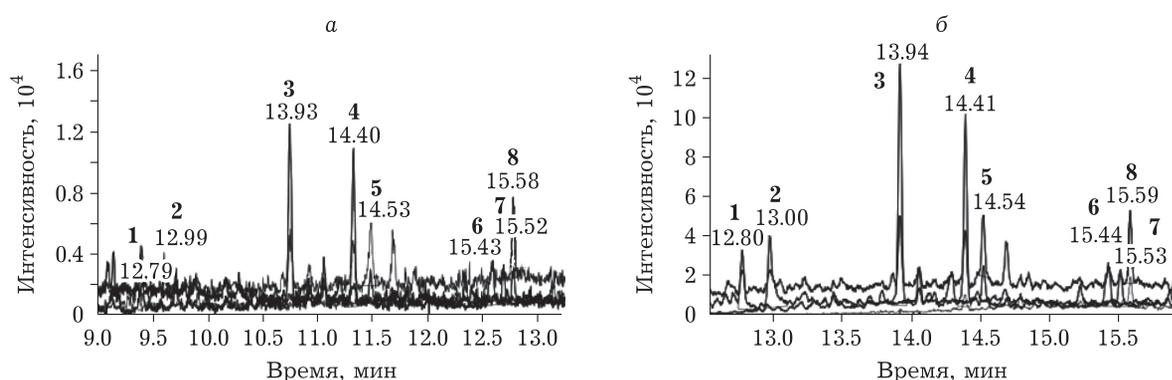


Рис. 14. Хроматографические профили (m/z 123, 179, 193, 207) сесквитерпанов в зоне загрязнения р. Тулы (а) и вероятного источника загрязнения (б): 1, 2 – нордриманы (C_{14}); 3, 4, 5 – дриманы (C_{15}); 6, 7, 8 – гомодриманы (C_{16}).

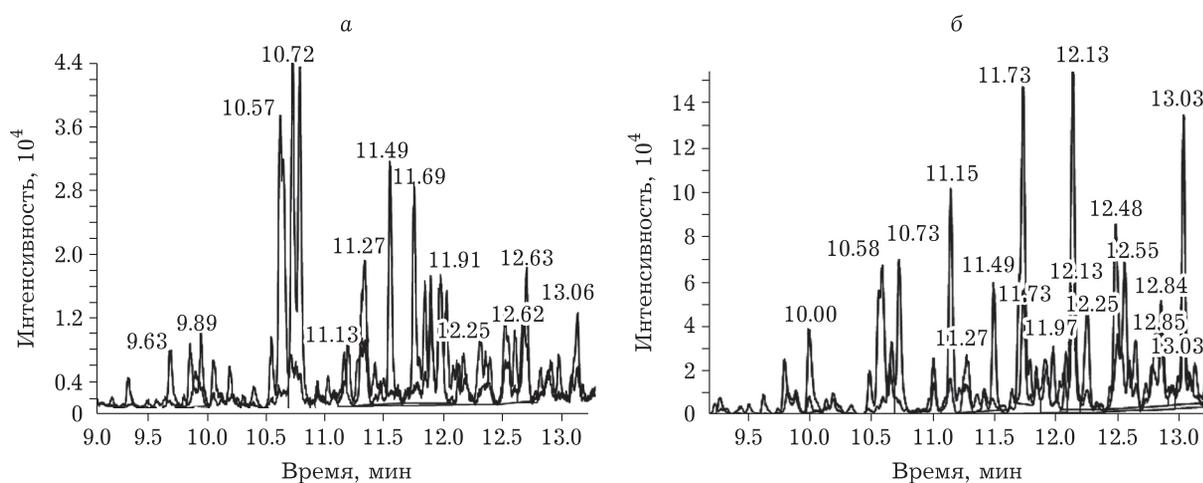


Рис. 15. Хроматографические профили (m/z 117, 131) метилинданов, метилинденов и метилтетралинов в зоне загрязнения р. Тулы (а) и вероятного источника загрязнения (б).

дибензотиофена и его метилпроизводных, индана, индена, тетралина и их метилпроизводных, дриманов, гопанов, стеранов, сквалена, холестерина и их производных, пластификаторов, жирных кислот и их производных и др. На основании анализа полученных хроматографических диагностических профилей выявлены характерные признаки каждого объекта и генерированы их обобщенные многомерные химические образы. Примеры некоторых диагностических профилей представлены на рис. 14, 15.

На основании анализа обобщенных многомерных химических образов смесей загрязняющих веществ в точках отбора проб установлено, что: а) основными загрязняющими веществами в большинстве проб являются биodeградированные нефтепродукты (дизельное топливо и смазочные масла); б) источники загрязнения р. Тулы в обследованном районе находятся в западном направлении от зоны загрязнения.

Проблема неприятных запахов является одной из серьезных экологических проблем горо-

дов России и мира, включая Новосибирск, которая трудно поддается решению и регулированию. Сложность проблемы запахов заключается в том, что многие дурнопахнущие вещества население начинает ощущать при их содержании ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). Исследования в этой области направлены как на выявление источников неприятных запахов, так и на установление маркерных соединений, обладающих запахом и характеризующих те или иные источники. Вещества, обладающие запахом, обычно представляют собой органические соединения с низкой молекулярной массой, которые могут быть алифатическими, ароматическими, гетероароматическими, насыщенными или ненасыщенными и могут содержать различные функциональные полярные группы с атомами кислорода, азота и серы. Иногда оказывается полезным выявлять маркерные вещества, характеризующие источник, но не обладающие неприятным запахом. При этом следует учитывать, что зачастую запах формируется не

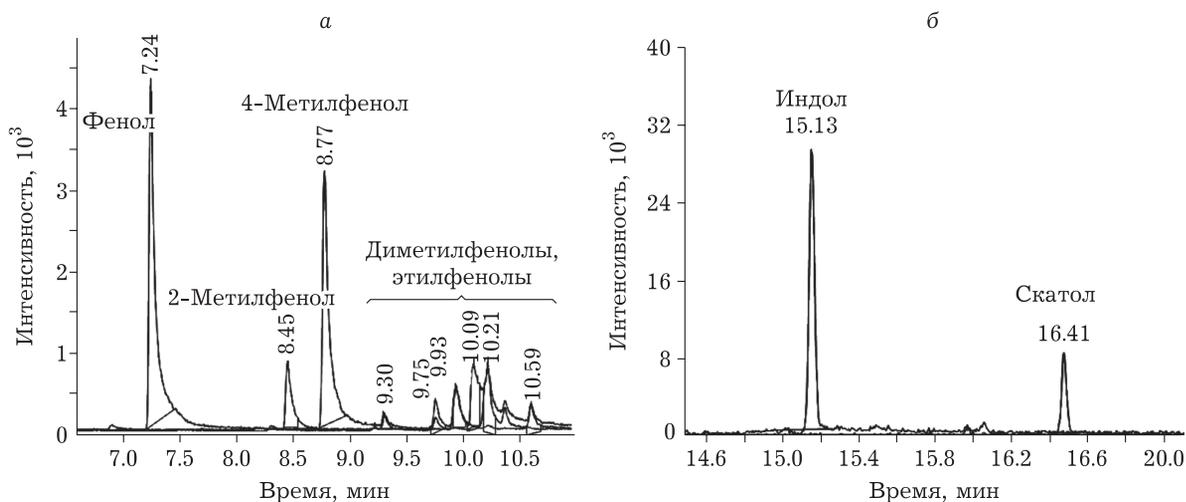


Рис. 16. Хроматографические профили фенолов образцов атмосферного воздуха вблизи свиного комплекса: а – фенолов по ионам с m/z 94, 107, 122; б – индола и метилиндола (скатола) по ионам с m/z 117, 130.

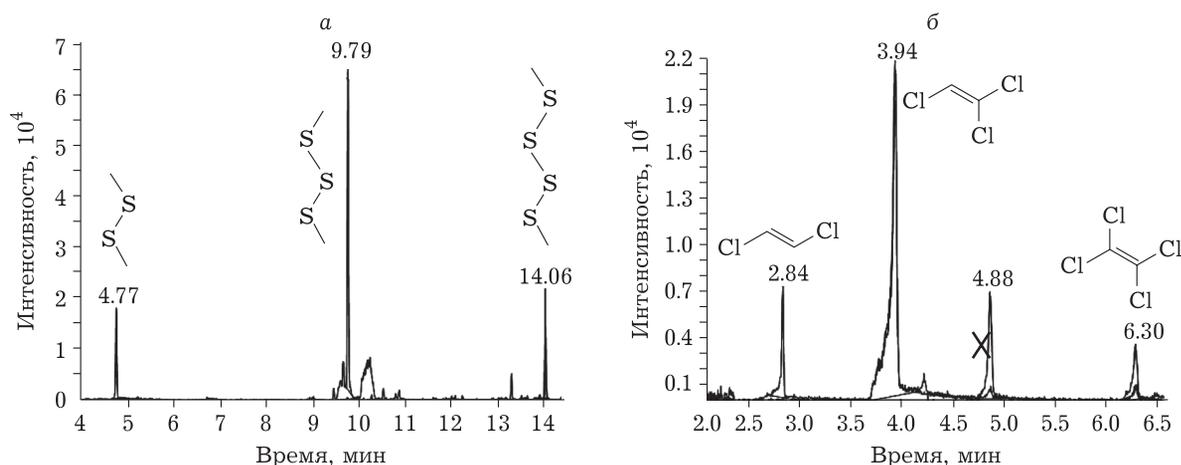


Рис. 17. Хроматографические профили образцов атмосферного воздуха вблизи канализационных стоков предприятий жилищно-коммунального хозяйства: а – диметилсульфидов по ионам с m/z 94, 126, 158; б – хлорэтиленов по ионам с m/z 94, 96, 166. X – не относится к определяемым соединениям.

отдельным веществом, а сложной смесью веществ неизвестного состава, присутствующих в крайне незначительных количествах. Источниками неприятных запахов являются предприятия по захоронению и переработке отходов, жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ), пищевой, рыбной промышленности, животноводческие комплексы и птицефабрики, автомагистрали и др. [52–60].

Метод ГХ-МС не дает информации, непосредственно связанной с восприятием запаха, он используется в качестве основного метода для определения как конкретных веществ, обладающих неприятными запахами, так и формирования “химического образа” сложных смесей, характеризующих источники запахов.

Образцы воздуха отбирались в районе свиного комплекса, канализационных насосных станций (КНС) и выпуска сточных вод предприятий ЖКХ г. Новосибирска. Методом ГХ-МС выполнена индивидуальная и групповая идентификация соединений в образцах воздуха. Многовекторное диагностическое профилирование проведено методом селективного детектирования по индивидуальным ионам и реконструкцией хроматограмм по характеристичным ионам целевых соединений: фенола, метил-, диметил-, триметил- и этилфенолов; диметилди-, диметилтри- и диметилтетрасульфидов; индола и метилиндола (скатола); альдегидов (фурфурол, бензальдегид, диметилбензальдегид, оксibenзальдегид, пропаналь, метилпропаналь, гексаналь, октаналь,

нонаналь, деканаль); летучих жирных кислот нормального и разветвленного строения состава C_4-C_6 ; алифатических, циклических, ненасыщенных и ароматических кетонов C_6-C_7 ; спиртов (амиловый, бензиловый и фенилэтиловый спирты); хлорэтиленов (ди-, три- и тетра-хлорэтилены); галогензамещенных метанов и этанов (трихлор- и дибромхлорметаны, тетра- и гексахлорэтаны); пиридина и метилпиридина; бензола и метилбензолов (толуол, ксилолы, этил- и триметилбензолы); монотерпенов (альфа-пинен, дельта-3-карен, камфен, оцимен, лимонен и др.); ПАУ (нафталин, метилнафталины, фенантрен, флуорантен, пирен); нитрилов (гексанитрил, бензонитрил); легких ($C_{10}-C_{16}$) и тяжелых ($C_{23}-C_{33}$) *n*-алканов; фталатов (ди-(изобутил)фталат, дибутилфталат, ди-(2-этилгексил)фталат) и др. Примеры диагностических профилей некоторых групп соединений по соответствующим характеристическим ионам приведены на рис. 16 и 17.

При анализе полученных данных в образцах воздуха, отобранных в районе свинокомплекса, идентифицированы характерные маркерные легколетучие соединения: индол и скатол, летучие жирные кислоты, фенолы (фенол, метил-, диметил- и этилфенолы), карбонильные соединения, что соответствует литературным данным по составу дурнопахнущих веществ, выделяющихся при работе свиноводческих предприятий [53, 56–58]. Эти соединения обладают сильными неприятными запахами, усиливающимися при совместном присутствии.

В районах КНС и выпуска сточных вод предприятиями ЖКХ нами идентифицированы характерные маркерные соединения: индол и скатол, диметилсульфиды (диметилди-, диметилтри- и диметилтетрасульфиды), пиридин и метилпиридин, хлорированные этилены и этаны, а также фенолы (фенол, метил-, диметил- и этилфенолы), летучие жирные кислоты и карбонильные соединения, которые обладают сильными неприятными запахами, усиливающимися при совместном присутствии [59, 60].

Таким образом, хроматографические профили проб воздуха, отобранных в районах свинокомплекса, КНС и выпуска сточных вод предприятий ЖКХ г. Новосибирска, существенно различаются.

Другие регионы

Методология химической дактилоскопии была эффективно использована нами при обследовании территорий угольной и нефтегазовой про-

мышленности ЯНАО [61–63]; при разработке экологических способов утилизации отходов биомассы животноводческих предприятий в сверхкритической воде [64] и способов утилизации полимерных отходов путем бескислородного термолиза [65], а также при изучении поведения стойких органических загрязнителей, ПАУ и *n*-алканов в объектах окружающей среды Байкал-Селенгинской озерно-речной экосистемы (Монголия и Республика Бурятия) [66, 67].

Кроме того, следует отметить, что инструменты химической дактилоскопии эффективно использованы нами для решения фундаментальных и прикладных задач в биологии, фитохимии, медицине и других областях знаний [68–80].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных работ показано, что методология химической дактилоскопии и весь комплекс ее инструментов дают достаточно объективные многомерные характеристики загрязнения объектов окружающей среды. Это позволяет с высокой степенью вероятности выявлять источники загрязнения, факторы и уровни риска для экосистем и населения. Этот подход на данный момент представляется, по-видимому, единственным надежным методом для решения задач определения происхождения и степени загрязнения окружающей среды, о чем свидетельствует развитие направления экологической криминалистики (*environmental forensics*). Наиболее перспективным является применение методологии химической дактилоскопии при обследовании территорий промышленных и природных объектов, экологических аварий и объектов накопленного экологического вреда.

На примере обследования различных территорий промышленных и природных объектов, расположенных в Новосибирской, Иркутской и Кемеровской областях, Арктической зоне Красноярского края и ЯНАО, Республике Бурятия и Монголии показаны возможности химической дактилоскопии для характеристики и дифференциации источников пирогенного и петрогенного происхождения. Предложенный подход позволяет идентифицировать вещества, выявлять изомерные и гомологические группы и характерные типы ассоциаций загрязняющих веществ, маркерные соединения и диагностические параметры объектов и процессов, распознавать “химический образ” сложных систем (идентифицировать объекты и процессы), выявлять источники загрязняющих веществ.

Полученные данные могут быть использованы для выявления основных антропогенных источников загрязнения и оценки их вклада в общий уровень загрязнения, для оценки трансграничных переносов загрязняющих веществ, для моделирования и прогнозирования уровней загрязнения и поведения загрязняющих веществ, для оценки воздействия химических факторов риска на экосистемы и здоровье населения и разработки эффективных технологий защиты окружающей среды.

Разработанные алгоритмы могут быть эффективно использованы для решения фундаментальных и прикладных задач в области охраны окружающей среды и здоровья населения, экологической химии, химической экологии, геохимии, оценки экологического вреда, экологической экспертизы источников загрязнения и разработки природоохранных технологий, а также биологии, фитохимии и медицины.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122040400029-2).

Все аналитические работы проведены в Испытательном аналитическом центре НИОХ СО РАН (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.510483).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Petrisor I. G. *Environmentals Forensics Fundamentals: A Practical Guide*. Boca Raton: CRC Press, 2014. 445 p.
- Murphy B. L., Morrison R. D. (Eds.). *Introduction to Environmental Forensics*. 3rd ed. Elsevier, 2015. 719 p.
- Полстоговалов О. В. “Экологическая криминалистика” как прикладной проект в уголовном судопроизводстве и в различных сферах правоприменения // *Правовое государство: теория и практика*. 2018. Т. 14, № 3 (53). С. 148–154.
- Mudge S. M. *Approaching environmental forensics / Methods in Environmental Forensics*, Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 1–13.
- Петров А. А. *Углеводороды нефти*. М.: Наука, 1984. 264 с.
- Kaplan I. R., Galperin Ya., Lu S.-T., Lee R.-P. Forensic environmental geochemistry: Differentiation of fuel-types, their source and release time // *Org. Geochem*. 1997. Vol. 27, No. 5–6. P. 289–317.
- Stout S. A., Wang J. (Eds.). *Oil Spill Environmental Forensics Case Studies*. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 2018.
- Cheruiyot N. K., Lee W.-J., Mwangi J. K., Wang L.-C., Lin N.-H., Lin Y.-C., Cao J., Zhang R., Chang-Chien G.-P. An overview: Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from the stationary and mobile sources and in the ambient air // *Aerosol Air Qual. Res*. 2015. Vol. 15, No. 7. P. 2730–2762.
- Mastral A. M., Callen M. S. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emissions from energy generation // *Environ. Sci. Technol*. 2000. Vol. 34, No. 15. P. 3051–3057.
- Yunker M. B., Macdonald R. W., Ross P. S., Johannesen S. C., Dangerfield N. Alkane and PAH provenance and potential bioavailability in coastal marine sediments subject to a gradient of anthropogenic sources in British Columbia, Canada // *Org. Geochem*. 2015. Vol. 89–90. P. 80–116.
- Dat N.-D., Chang V. B. Reviews on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies // *Sci. Total Environ*. 2017. Vol. 609. P. 682–693.
- Megson D., Reiner E. J., Jobst K. J., Dorman E. L., Robson M., Focant J. F. A review of the determination of persistent organic pollutants for environmental forensics investigations // *Anal. Chim. Acta*. 2016. Vol. 941. P. 10–25.
- Wang Z., Stout S. A. *Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*. Elsevier, 2007.
- Stout S. A., Wang Z. (Eds.). *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification*. 2nd ed. Elsevier, 2016.
- Gong P., Wang X. Forest fires enhance the emission and transport of persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons from the central Himalaya to the Tibetan plateau // *Environ. Sci. Technol. Lett*. 2021. Vol. 8, No. 7. P. 498–503.
- Luo J., Han Y., Zhao Y., Huang Y., Liu X., Tao S., Liu J., Huang T., Wang L., Chen K., Ma J. Effect of northern boreal forest fires on PAH fluctuations across the Arctic // *Environ. Pollut*. 2020. Vol. 261. Art. 114186.
- Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) [Electronic resource]. URL: <http://chm.pops.int/theconvention/overview/textoftheconvention/tabid/2232/default.aspx> (accessed 02.08.2023).
- Kanner A. Meeting the burden for admissibility of environmental forensic testimony // *Environ. Forensics*. 2007. Vol. 8, No. 1–2. P. 19–23.
- Немировская И. А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Науч. мир, 2013. 432 с.
- Liu Y., He Y., Liu Y., Tao S., Liu W. Assessing spatiotemporal sources of biogenic and anthropogenic sedimentary organic matter from the mainstream Haihe River, China: Using *n*-alkanes as indicators // *Sci. Total Environ*. 2022. Vol. 834. Art. 155382.
- Herrera-Herrera A. V., Leierer L., Jambriña-Enríquez M., Connolly R., Mallol C. Evaluating different methods for calculating the Carbon Preference Index (CPI): Implications for palaeoecological and archaeological research // *Org. Geochem*. 2020. Vol. 146. Art. 104056.
- Stout S. A., Uhler A. D., McCarthy K. J. Middle distillate fuel fingerprinting using drimane-based bicyclic sesquiterpanes // *Environ. Forensics*. 2005. Vol. 6, No. 3. P. 241–251.
- Lobodin V. V., Maksimova E. V., Rodgers R. P. Gas chromatography/atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry for fingerprinting the Macondo oil spill // *Anal. Chem*. 2016. Vol. 88, No. 13. P. 6914–6922.
- Xiong W., Bernesky R., Bechard R., Michaud G., Lang J. A tiered approach to distinguish sources of gasoline and diesel spills // *Sci. Total Environ*. 2014. Vol. 487. P. 452–462.
- Ismail A., Toriman M. E., Juahir H., Kassim A. M., Zain S. M., Ahmad W. K. W., Wong K. F., Retnam A., Zali M. A., Mokhtar M., Yusri M. A. Chemometric techniques in oil classification from oil spill fingerprinting // *Mar. Pollut. Bull*. 2016. Vol. 111, No. 1–2. P. 339–346.
- Bayona J. M., Domínguez C., Albaigés J. Analytical developments for oil spill fingerprinting // *Trends Environ. Anal. Chem*. 2015. Vol. 5. P. 26–34.
- Tobiszewski M., Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environ. Pollut*. 2012. Vol. 162. P. 110–119.
- Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implica-

- tions for the source identification // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 267. P. 31–39.
- 29 Stogiannidis E., Laane R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: An overview of possibilities / *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 234. Springer, 2015. P. 49–133.
- 30 Хаустов А. П., Редина М. М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // *Геохимия*. 2017. № 1. С. 57–67.
- 31 Хаустов А. П., Редина М. М. Индикаторные соотношения концентраций полициклических ароматических углеводородов в объектах сжигания угольного топлива и биомассы // *Антропогенная трансформация природной среды*. 2019. № 5. С. 64–71.
- 32 Халиков И. С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // *Экол. химия*. 2018. Т. 27, № 2. С. 76–85.
- 33 Ghetu C. C., Scott R. P., Wilson G., Liu-May R., Anderson K. A. Improvements in identification and quantitation of alkylated PAHs and forensic ratio sourcing // *Anal. Bioanal. Chem.* 2021. Vol. 416, No. 6. P. 1651–1664.
- 34 Orecchio S. Contamination from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the soil of a botanic garden localized next to a former manufacturing gas plant in Palermo (Italy) // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180, No. 1–3. P. 590–601.
- 35 Семенов М. Ю., Снытко В. А., Маринайте И. И. Новый метод оценки вкладов источников полициклических ароматических углеводородов в загрязнение объектов природной среды // *Доклады Академии наук*. 2015. Т. 463, № 1. С. 94–98.
- 36 Boehm P. D., Farrington J. W. Aspects of the polycyclic aromatic hydrocarbon geochemistry of recent sediments in the Georges Bank region // *Environ. Sci. Technol.* 1984. Vol. 18, No. 11. P. 840–845.
- 37 Iqbal J., Overton E. B., Gisclair D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Louisiana rivers and coastal environments: Source fingerprinting and forensic analysis // *Environ. Forensics*. 2008. Vol. 9, No. 1. P. 63–74.
- 38 Суздорф А. Р., Морозов С. В., Кузубова Л. И., Аншиц Н. Н., Аншиц А. Г. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращений // *Химия уст. разв.* 1994. Т. 2, № 2–3. С. 511–540.
- 39 Wang Z., Yang C., Parrott J. L., Frank R. A., Yang Z., Brown C. E., Hollebone B. P., Landriault M., Fieldhouse B., Liu Y., Zhang G., Hewitt L. M. Forensic source differentiation of petrogenic, pyrogenic, and biogenic hydrocarbons in Canadian oil sands environmental samples // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 271. P. 166–177.
- 40 Wang Z., Yang C., Brown C., Hollebone B., Landriault M. A case study: Distinguishing pyrogenic hydrocarbons from petroleum hydrocarbons // *International Oil Spill Conference, Proceedings*. 4–8 May 2008. Vol. 2008, No. 1. P. 311–320.
- 41 Stout S. A., Emsbo-Mattingly S. D., Douglas G. S., Uhler A. D., McCarthy K. J. Beyond 16 priority pollutant PAHs: A review of PACs used in environmental forensic chemistry // *Polycyclic Aromat. Compd.* 2015. Vol. 35, No. 2–4. P. 285–315.
- 42 Li Y., Wang H., Cai Z., Zhang J., Fu J. Molecular analyses of petroleum hydrocarbon change and transformation during petroleum weathering by multiple techniques // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6, No. 36. P. 23222–23232.
- 43 Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 1995 [Electronic resource]. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp69.pdf> (accessed 02.08.2023).
- 44 Method 8270E (SW-846). Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). EPA, Revision 6, 2018 [Electronic resource]. URL: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-10/documents/method_8270e_update_vi_06-2018_0.pdf (accessed 02.08.2023).
- 45 Prartono T., Dwinovantyo A., Syafrizal S., Syakti A. D. Potential use of deep-sea sediment bacteria for oil spill biodegradation: A laboratory simulation // *Microorganisms*. 2022. Vol. 10. Art. 1616.
- 46 Cheraghi M., Riyahi Bakhtiaria A. R., Mohammadi J., Memariani M. Petrogenic events as the dominant source of petroleum pollution in sediment cores of industrial environment in the northwest of the Persian Gulf // *Journal of Hydrosciences and Environment*. 2019. Vol. 3, No. 5. P. 35–44.
- 47 Глязнецова Ю. С., Немировская И. А., Флинт М. В. Изучение последствий аварийного разлива дизельного топлива в Норильске // *Доклады Российской академии наук. Науки о земле*. 2021. Т. 501, № 1. С. 113–118.
- 48 Таран О. П., Скрипников А. М., Ионин В. А., Кайгородов К. Л., Кривоногов С. К., Добрецов Н. Н., Добрецов В. Н., Лазарева Е. В., Крук Н. Н. Состав и концентрация углеводородов донных отложений в зоне разлива дизельного топлива ТЭЦ-3 АО “НТЭК” (г. Норильск, Арктическая Сибирь) // *Сибирский экологический журнал*. 2021. Т. 28, № 4. С. 423–449.
- 49 Немировская И. А., Глязнецова Ю. С. Влияние аварийного разлива дизельного топлива в Норильске на содержание и состав углеводородов в донных осадках // *Водные ресурсы*. 2022. Т. 49, № 6. С. 739–753.
- 50 Волкова Н. А., Серебренникова О. В., Русских И. В., Красноярова Н. А. Распространение в донных отложениях и почве арктической территории компонентов дизельного топлива после разлива // *Химия уст. разв.* 2023. Т. 31, № 2. С. 171–178.
- 51 Fedyaeva O. N., Morozov S. V., Vostrikov A. A. Supercritical water oxidation of chlorinated waste from pulp and paper mill // *Chemosphere*. 2021. Vol. 283. Art. 131239.
- 52 Hu R., Liu G., Zhang H., Xue H., Wang X., Lam P. K. S. Odor pollution due to industrial emission of volatile organic compounds: A case study in Hefei, China // *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 246. Art. 119075.
- 53 Ni J.-Q., Robarge W. P., Xiao C., Heber A. J. Volatile organic compounds at swine facilities: A critical review // *Chemosphere*. 2012. Vol. 89, No. 7. P. 769–788.
- 54 Dincer F., Muezzinoglu A. Chemical characterization of odors due to some industrial and urban facilities in Izmir, Turkey // *Atmos. Environ.* 2006. Vol. 40, No. 22. P. 4210–4219.
- 55 Jiang G., Melder D., Keller J., Yuan Z. Odor emission from domestic wastewater: A review // *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 2017. Vol. 47, No. 17. P. 1581–1611.
- 56 Trabue S., Kerr B., Scoggin K. Odor and odorous compound emissions from manure of swine fed standard and dried distillers grains with soluble supplemented diets // *J. Environ. Qual.* 2016. Vol. 45, No. 3. P. 915–923.
- 57 Hansen M. J., Jonassen K. E. N., Løkke M. M., Adamson A. P. S., Feilberg A. Multivariate prediction of odor from pig production based on in-situ measurement of odorants // *Atmos. Environ.* 2016. Vol. 135. P. 50–58.
- 58 Jang Y. N., Jung M. W. Biochemical changes and biological origin of key odor compound generations in pig slurry during indoor storage periods: A pyrosequencing approach // *BioMed Res. Int.* 2018. Vol. 2018. Art. 3503658.

- 59 Sivret E. C., Wang B., Parsci G., Stuetz R. M. Prioritisation of odorants emitted from sewers using odour activity values // *Water Res.* 2016. Vol. 88. P. 308–321.
- 60 Font X., Artola A., Sánchez A. Detection, composition and treatment of volatile organic compounds from waste treatment plants // *Sensors.* 2011. Vol. 11. P. 4043–4059.
- 61 Соколов Д. А., Морозов С. В., Абакумов Е. В., Андроханов В. А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах отвалов антрацитовых месторождений Сибири // *Почвоведение.* 2021. № 6. С. 701–714.
- 62 Соколов Д. А., Усольцев Н. В., Госсен И. Н., Морозов С. В. Мониторинг пылевых выпадений в зоне влияния технологической автодороги Горловского антрацитового разреза (Новосибирская область) // *Почвы и окружающая среда.* 2021. Т. 39, № 1. Ст. e133.
- 63 Соколов Д. А., Иванов И. С., Морозов С. В., Пчельникова Т. Г., Солдатова Е. А. Полициклические ароматические углеводороды в торфяных олиготрофных почвах северных территорий Западной Сибири // *Почвоведение.* 2022. № 10. С. 1228–1240.
- 64 Fedyaeva O. N., Morozov S. V., Vostrikov A. A. Supercritical water gasification of chicken manure continuously supplied into the reactor // *J. Supercrit. Fluids.* 2023. Vol. 200. Art. 105998.
- 65 Крестьянинова В. С., Сайко А. В., Долгушев П. А., Пчельникова Т. Г., Надеина К. А., Климов О. В. Комплекс методов для изучения термолизных масел и продуктов их гидрогенизационной переработки // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия.* 2023. Т. 16, № 1. С. 87–95.
- 66 Морозов С. В., Ширапова Г. С., Черняк Е. И., Ткачева Н. И., Батоев В. Б., Могнонов Д. М. Стойкие органические загрязнители в экосистеме озера Байкал // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 3. С. 233–239.
- 67 Морозов С. В., Ширапова Г. С., Ермолаева О. А., Черняк Е. И., Ткачева Н. И., Батоев В. Б., Могнонов Д. М. Изучение поведения стойких органических загрязнителей в Байкал-Селенгинской экосистеме как элемент выполнения Стокгольмской конвенции о СОЗ // *Химия уст. разв.* 2022. Т. 30, № 6. С. 620–631.
- 68 Morozov S. V., Tkacheva N. I., Tkachev A. V. On problems of the comprehensive chemical profiling of medicinal plants // *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2019. Vol. 45, No. 7. P. 860–875.
- 69 Martemyanov V. V., Pavlushin S. V., Dubovskiy I. M., Yushkova Yu. V., Morosov S. V., Chernyak E. I., Efimov V. M., Ruuhola T., Glupov V. V. Asynchrony between host plant and insects-defoliator within a tritrophic system: The role of herbivore innate immunity // *PLoS ONE.* 2015. Vol. 1, No. 6. Art. e0130988.
- 70 Martemyanov V. V., Pavlushin S. V., Dubovskiy I. M., Belousova I. A., Yushkova Yu. V., Morosov S. V., Chernyak E. I., Glupov V. V. Leaf surface lipophilic compounds as one of the factors of silver birch chemical defense against larvae of gypsy moth // *PLoS ONE.* 2015. Vol. 10, No. 3. Art. e0121917.
- 71 Черняк Е. И., Вялков А. И., Царалунга Я. С., Морозов С. В. Использование методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии для идентификации природных биологически активных фенольных соединений // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 5. С. 609–624.
- 72 Черняк Е. И., Юшкова Ю. В., Павлушин С. В., Николенко С. О., Мартемьянов В. В., Морозов С. В. Динамика содержания биологически активных соединений листьев *Betula pendula* в период раннего развития листа // *Химия природ. соединений.* 2016. № 2. С. 169–174.
- 73 Ganina M. D., Tyurin M. V., Zhumatayeva U. T., Lednev G. R., Morozov S. V., Kryukov V. Yu. Comparative analysis of epicuticular lipids in *Locusta migratoria* and *Calliptamus italicus*: A possible role in susceptibility to entomopathogenic fungi // *Insects.* 2022. Vol. 13, No. 8. Art. 736.
- 74 Kryukov V. Yu., Chernyak E. I., Kryukova N., Tyurin M., Krivopalov A., Yaroslavtseva O., Senderskiy I., Polenogova O., Zhirakovskaia E., Glupov V. V., Morozov S. V. Parasitoid venom alters the lipid composition and development of microorganisms on the wax moth cuticle // *Entomol. Exp. Appl.* 2022. Vol. 170, No. 10. P. 852–868.
- 75 Tomilova O. G., Yaroslavtseva O. N., Ganina M. D., Tyurin M. V., Chernyak E. I., Senderskiy I. V., Noskov Yu. A., Polenogova O. V., Akhanaev Yu. B., Kryukov V. Yu., Glupov V. V., Morozov S. V. Changes in antifungal defence systems during the intermoult period in the Colorado potato beetle // *J. Insect Physiol.* 2019. Vol. 116. P. 106–117.
- 76 Glagoleva A. Y., Vikhorev A. V., Shmakov N. A., Morozov S. V., Chernyak E. I., Vasiliev G. V., Shatskaya N. V., Khlestkina E. K., Shoeva O. Y. Features of activity of the phenylpropanoid biosynthesis pathway in melanin-accumulating barley grains // *Front. Plant Sci.* 2022. Vol. 13. Art. 923717.
- 77 Efremova T. T., Morozov S. V., Chernyak E. I., Chumanova E. V. Combining the genes of blue aleurone and purple pericarp in the genotype of spring bread wheat Saratovskaya 29 to increase anthocyanins in grain // *J. Cereal Sci.* 2023. Vol. 109. Art. 103616.
- 78 Gerasimova S. V., Kolosovskaya E. V., Vikhorev A. V., Korotkova A. M., Hertig C. W., Genaev M. A., Domrachev D. V., Morozov S. V., Chernyak E. I., Shmakov N. A., Vasiliev G. V., Kochetov A. V., Kumlehn J., Khlestkina E. K. WAX INDUCER 1 regulates β -diketone biosynthesis by mediating expression of the *Cer-cgu* gene cluster in barley // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, No. 7. Art. 6762.
- 79 Ragino Yu. I., Shramko V. S., Stakhneva E. M., Chernyak E. I., Morozov S. V., Shakhtshneider E. V., Polonskaya Ya. V., Shcherbakova L. V., Chernyavskiy A. M. Changes in the blood fatty-acid profile associated with oxidative-antioxidant disturbances in coronary atherosclerosis // *J. Med. Biochem.* 2020. Vol. 39, No. 1. P. 46–53.
- 80 Шрамко В. С., Морозов С. В., Черняк Е. И., Щербаклова Л. В., Кургузов А. В., Черняцкий А. М., Рагино Ю. И. Клинические характеристики пациентов с атеросклерозом коронарных артерий в зависимости от жирно-кислотного спектра крови // *Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний.* 2020. Т. 9, № 1. С. 15–24.