

Оценка уровня и экологического риска загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) эстуариев западной части залива Петра Великого (Японское море) по результатам экспедиций 2012 и 2015 гг.

Т. Л. Чижова*, Ю. В. Кудряшова, Д. А. Исакова

*Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, Россия;
e-mail: chizhova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2068-3828>

Информация о статье Реферат

Поступила
в редакцию
31.01.2025;

получена
после доработки
04.03.2025;

принята
к публикации
06.03.2025

Ключевые слова:

ПАУ, растворенные ПАУ, ПАУ на взвеси, эстуарий, залив Петра Великого, р. Туманная, р. Амба, р. Шмидтовка, Японское море

Для цитирования

В работе изучается уровень загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) эстуариев трех рек, впадающих в залив Петра Великого (Японское море), и оценка экологических рисков, связанных с биологической активностью ПАУ, на основании разовых наблюдений, проведенных в 2012 и 2015 гг. Общее содержание ПАУ было низким, за исключением речной части эстуария Шмидтовки, где отмечены повышенные концентрации полиаренов. Композиция ПАУ была схожей для рек Амбы и Туманной и отличалась в р. Шмидтовке, для которой установлена большая доля 3- и 5-6-кольчатых соединений. Расчет диагностических маркеров показал, что в эстуариях присутствовали ПАУ как петрогенного, так и пирогенного происхождения. Показатели токсичности и мутагенности (ПТ и ПМ) в исследованных эстуариях не превышали нормированных значений для бензапирена, однако в пресноводной зоне эстуария р. Шмидтовка были выше нормированного значения 5 нг/л, что может стать причиной канцерогенных и мутагенных изменений у гидробионтов, обитающих в реке.

Чижова Т. Л. и др. Оценка уровня и экологического риска загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) эстуариев западной части залива Петра Великого (Японское море) по результатам экспедиций 2012 и 2015 гг. Вестник МГТУ. 2025. Т. 28, № 1. С. 127–137. DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-1-127-137>.

Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution levels and ecological risk in the estuarine ecosystems of western Peter the Great Bay (the Sea of Japan)

Tatiana L. Chizhova*, Yuliya V. Koudryashova, Dariya A. Isakova

*V. I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Vladivostok, Russia;
e-mail: chizhova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2068-3828>

Article info

Received
31.01.2025;

received
in revised form
04.03.2025;

accepted
06.03.2025

Key words:

PAHs, dissolved phase, particulated phase, estuary, Peter the Great Bay, Tumen River, Amba River, Schmidtovka River, the Sea of Japan

For citation

Abstract

The one-time study examined the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the estuarine regions of three rivers emptying into Peter the Great Bay (Sea of Japan), with a concomitant evaluation of the attendant environmental hazards posed by the biological activity of these compounds. The total PAH content was low, except for the river section of the Shmidtovka Estuary, where elevated PAH concentrations were observed. The compositional PAH profile exhibited similarity between the Amba and Tumen rivers, whereas the Shmidtovka River displayed a distinctive profile characterized by a preponderance of 3- and 5-6-ring compounds. An analysis of diagnostic isomer ratios revealed the presence of PAHs originating from both petrogenic and pyrogenic sources in the estuaries. Furthermore, the toxicity and mutagenicity indices (TEQ and MEQ) were found to be within standardized limits for benzopyrene, although the freshwater zone of the Shmidtovka River Estuary exceeded the benchmark value of 5 ng/L, potentially inducing carcinogenic and mutagenic effects in aquatic organisms inhabiting the riverine environment.

Chizhova, T. L. et al. 2025. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon pollution levels and ecological risk in the estuarine ecosystems of Western Peter the Great Bay (the Sea of Japan). *Vestnik of MSTU*, 28(1), pp. 127–137. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.21443/1560-9278-2025-28-1-127-137>.

Введение

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ, полиарены) представляют собой класс гидрофобных органических соединений, состоящих из нескольких конденсированных ароматических колец. Они являются широко распространенными загрязнителями окружающей среды, в том числе и из-за стабильности их структуры, связанной с отсутствием функциональных групп. Многие ПАУ обладают токсичными, канцерогенными и мутагенными свойствами, а также эти соединения способны к биоаккумуляции по пищевой цепи (Mojiri, 2019; IARC..., 2010). Таким образом, загрязнение ПАУ может приводить к негативным изменениям структуры и динамики биологических сообществ, а накопление полиаренов в организмах промысловых гидробионтов создает угрозу для здоровья человека.

В окружающую среду, в том числе и в водные ресурсы поступают значительные количества ПАУ, так как они либо изначально содержатся в составе, либо образуются в процессе сжигания ископаемого топлива, потребление которого в мире на сегодняшний день остается высоким (Gonzalez-Gaya et al., 2016). Эстуарии являются транзитными зонами, принимая загрязнение от источников, расположенных выше по течению, и затем передавая в морскую среду. Также из-за гидродинамических свойств и существования сильных градиентов химических параметров эстуарии действуют как биогеохимический барьер, задерживая часть терригенного материала, особенно взвеси, которые могут содержать органические соединения антропогенного происхождения, такие как ПАУ (Chen et al., 2020). В результате эстуарии могут быть загружены ПАУ в большей степени, чем граничащие биогеоценозы.

Эстуарии Японского моря, в частности в российском северо-западном регионе, играют ключевую роль для рыбной промышленности стран, расположенных на его побережье, таких как Россия, Япония и Корея. Эти экосистемы обеспечивают естественные места размножения и роста для различных видов рыбы и морепродуктов, включая такие экономически важные виды, как сальмониды, сельдь и минтай. (Барабанищikov и др., 2002). Однако реки Приморья, юг которого характеризуется самой высокой плотностью населения на Дальнем Востоке РФ, сталкиваются с интенсивным загрязнением из-за значительного поступления муниципальных и промышленных стоков, а также стоков от предприятий сельского хозяйства (Лукьянова и др., 2012; Колпаков, 2016). Более того, некоторые реки Приморского края являются трансграничными водотоками, и соответственно, загрязняющие вещества поступают в них с территорий двух или более стран, в результате чего эстуарии этих рек постоянно подвергаются значительным нагрузкам по биогенным веществам, тяжелым металлам и органическим загрязнителям (Tkalin et al., 1991; Mikhailik et al., 2011).

Приморский край характеризуется высокой плотностью речной сети, однако посты регулярного мониторинга гидрохимических параметров и уровня загрязнения функционируют лишь на единичных водотоках. Кроме того, проведенные до настоящего времени исследования, касающиеся органических загрязнителей, включая ПАУ, охватывают лишь ограниченное количество водотоков региона (Чицова и др., 2013; Chizhova et al., 2013; 2020), что приводит к недостаточности данных о состоянии его водной среды. В отсутствие регулярного мониторинга, разовые исследования ПАУ в речных системах приобретают решающее значение, способствуя расширению представления о масштабах и источниках загрязнения в регионе, а также выявлению общих тенденций и проблем.

Целью исследования является определение уровней и источников происхождения ПАУ в эстуариях трех рек, впадающих в залив Петра Великого (Японское море): Амба, Шмидтовка и Туманная, на основе экспедиционных данных, полученных в 2012 и 2015 гг. В рамках работы также проводилась оценка экологических рисков, связанных с присутствием ПАУ, и их потенциального воздействия на биоту водоемов.

Материалы и методы

Характеристика исследуемых рек

Река Туманная – крупнейшая река в северо-западной части Японского моря, с площадью водосбора 41 200 км² и расходом воды 200 м³/с (в мае и октябре) – является трансграничной, протекая по территориям Китая, Северной Кореи и России, и впадает в юго-западную оконечность залива Петра Великого. В ее верхнем и среднем течении расположены крупные города и промышленные центры (химические заводы, корейские и китайские целлюлозно-бумажные заводы и др.), откуда в реку поступает загрязнение, только от китайских фабрик по производству бумаги река получает более 62 млн т неочищенных стоков (Cong et al., 2010). Однако в нижнем течении территория, прилегающая к реке, практически не заселена и промышленные предприятия отсутствуют.

Река Амба – река в Хасанском районе Приморского края, площадь водосбора 330 км², впадает в бухту Песчаную, расположенную в западной части Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море), на побережье напротив Владивостока. Во всем течении протекает по малонаселенной местности.

Река Шмидтовка – малая река в Надеждинском районе Приморского края, впадает в Амурский залив севернее Владивостока, расположена на территории строящегося города-спутника. В среднем и нижнем

течении реки расположен населенный пункт Вольно-Надеждинское, административный центр Надеждинского района Приморского края, а также ТОО "Надеждинская", где расположены завод полимерных труб, рыбообрабатывающие комплексы, очистные сооружения и др. В протоке реки регулярно фиксируются изменение цвета воды, посторонние запахи, периодически отмечали замор рыбы.

Отбор и анализ образцов

Образцы воды в эстуариях рек Амбы и Шмидтовки отбирались в ходе прибрежных экспедиций в январе 2012 г., в эстуарии Туманной – в мае 2015 г. Карта пробоотборов представлена на рис. 1.

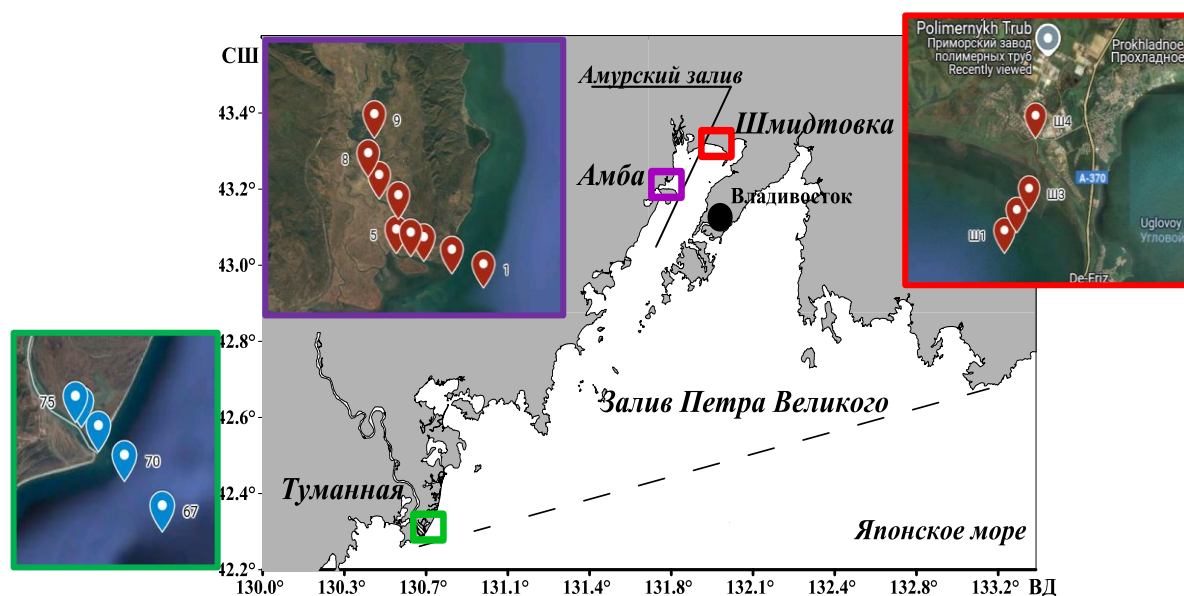


Рис. 1. Расположение станций пробоотбора в изучаемых эстуариях

Fig. 1. Location of the sampling stations in the studied estuaries

Пробоподготовка образцов, экстракция и определение концентрации ПАУ проводились по методам, описанным ранее (Chizhova *et al.*, 2013; 2020). Количественно идентифицировали 13 ПАУ в воде и взвеси (РПАУ и ВПАУ соответственно) высокоэффективной жидкостной хроматографией с флуориметрическим детектированием (ВЭЖХ-ФД), а именно: с 3 кольцами – аценафтен (Ace), флуорен (Flu), антрацен (Ant); с 4 кольцами – флуорантен (Flu), пирен (Pyr), бенз[а]антрацен (BaA), хризен (Chr); с 5 кольцами – бенз[к]флуорантен (BkF), бенз[б]флуорантен (BbF), бенз[а]пирен (BaP), дибенз[а, h]антрацен (DBA); с 6 кольцами – бенз[ghi]перилен (BPe), индено[1,2,3-cd]пирен (IDP).

Методы расчета показателей токсичности и мутагенности

Расчет показателей токсичности и мутагенности, эквивалентной BaP (Durant *et al.*, 1996; Nisbet *et al.*, 1992), производился с помощью следующих уравнений:

$$ПТ_{РАН} = \sum(C_{РАНi} \times КТ_{РАНi}); \quad (1)$$

$$ПМ_{РАН} = \sum(C_{РАНi} \times МТ_{РАНi}), \quad (2)$$

где $ПТ_{РАН}$ и $ПМ_{РАН}$ ($ТЕQ_{РАН}$ (Toxic Equivalence Quotient) и $МЕQ_{РАН}$ (Mutagenic Equivalence Quotient), единицы измерения – нг/л) – показатели токсичности и мутагенности, отражающие эквивалентную бенз(а)пирену суммарную канцерогенную и мутагенную активность исследуемых ПАУ соответственно; $C_{РАНi}$ (нг/л) – концентрация каждого конгенера ПАУ; $КТ_{РАНi}$ и $МТ_{РАНi}$ – коэффициенты токсичности (Toxic Equivalence Factor) и мутагенности (Mutagenic Equivalence Factor) для каждого конгенера ПАУ, измеряемые в долях от токсичной (канцерогенной) и мутагенной активности бенз(а)пирена, принимаемой за единицу.

Результаты и обсуждение

Уровни ПАУ в эстуариях

Суммарные концентрации ПАУ (РПАУ и ВПАУ) в воде и взвеси составляли 24,1–35,1 нг/л (среднее $29,1 \pm 2,99$), 24,5–235 нг/л ($78,1 \pm 104,63$) и 17,9–54,3 нг/л ($27,7 \pm 15,75$) в эстуариях рек Амба, Шмидтовка и Туманная соответственно. В целом, полученные данные по ПАУ в исследуемых эстуариях сопоставимы с концентрациями, установленными для других эстуарных зон в Приморье, и при этом они были ниже

среднего уровня по глобальной шкале (табл. 1, Wang *et al.*, 2013). Однако в речной части эстуария р. Шмидтовка было зафиксировано содержание ПАУ (235 нг/л), соответствующее уровню загрязнения выше среднего. Река Шмидтовка дренирует территорию Надеждинского района, включая село Вольно-Надеждинское (административный центр) и подвергается как постоянному, так и залповым видам загрязнения¹. Очевидно, высокие концентрации ПАУ связаны с поступлением стоков, содержащих нефтепродукты и продукты горения. Стоит отметить схожий уровень ПАУ в эстуариях рек Туманной и Амбы, несмотря на то, что первая в среднем течении протекает через густонаселенные районы Китая, а вторая в основном испытывает влияние загрязнений от двух небольших приморских населенных пунктов. Вероятно, результат, полученный для р. Амба, обусловлен водами мористой части ее эстуария, который соединяется с загрязненными водами Амурского залива, куда поступают промышленные и бытовые стоки г. Владивостока, стоки с транспортных магистралей, протечки с морского транспорта и т. д.

Сравнение данных по эстуарию р. Туманной, представленных в данной работе, с результатами, полученными весной 2017 г., когда колебания концентраций ПАУ составляли от 8,4 до 22,6 нг/л (среднее значение $15,6 \pm 6,2$ нг/л) (Chizhova *et al.*, 2020), указывает на снижение межгодового уровня загрязнения в эстуарии. Тем не менее нельзя однозначно утверждать об уменьшении нагрузки загрязнителей на речную систему, поскольку снижение концентраций ПАУ может быть обусловлено их разбавлением, учитывая, что расход реки в период пробоотборов 2017 г. был почти в два раза выше по сравнению с 2015 г. (264 м^3 в 2015 vs 519 м^3 в 2017) (по данным Приморского гидрометцентра).

Таблица 1. Суммарные концентрации ПАУ в водной среде эстуариев рек залива Петра Великого
Table 1. Total PAH concentrations in the estuarine waters of Peter the Great Bay

| Эстуарий | Год, сезон | $\Sigma 13$ ПАУ, нг/л | Авторы |
|--------------|----------------|-----------------------|-------------------------------|
| Артемовка | 2010, лето | 30,4 | Чиждова и др., 2013 |
| Гладкая | 2010, лето | 7,5 | |
| Лебединая | 2010, лето | 23,5 | |
| Лебяжья | 2010, лето | 19,5 | |
| Партизанская | 2010, лето | 44,1 | |
| Раздольная | 2010, лето | 31,6 | |
| Партизанская | 2012, 4 сезона | 11,7–35 | Chizhova <i>et al.</i> , 2020 |
| Туманная | 2017, 4 сезона | 18,5–88,9 | |

Распределение ПАУ между водой и взвесью играет ключевую роль для механизмов самоочищения водных экосистем, поскольку их вывод из водной толщи в первую очередь осуществляется через осаждение вместе с взвешенными частицами (Larsson *et al.*, 2000). При анализе фракций растворенных и взвешенных ПАУ (РПАУ и ВПАУ) можно заметить преобладание полиаренов в растворе в реках Амба и Шмидтовка (рис. 2). Однако для эстуария р. Туманной достоверных отличий в содержании РПАУ и ВПАУ найдено не было. Исследования вод Японского моря показали, что одним из главных факторов, контролирующих распределение ПАУ между водой и взвесью, является величина биологической продуктивности акватории (Koudryashova *et al.*, 2019; 2022). Связь ПАУ с взвешенными частицами осуществляется посредством пассивной адсорбции на живой и мертвый планктон, а также благодаря жизнедеятельности зоопланктона, который концентрирует полиарены в фекальных пеллетах и яйцах (Berrojalbiz *et al.*, 2009). Поскольку пробоотбор в реках Амба и Шмидтовка осуществлялся в зимний период, уменьшение доли ВПАУ в воде их эстуариев объясняется снижением биомассы в это время. Еще одной причиной может быть то, что из-за ледостава было затруднено поступление в воду загрязненных аэрозолей. Исследование р. Туманной проводилось весной, и таким образом рост биопродуктивности обусловил увеличение содержания ПАУ на частицах. Установленная пропорция РПАУ и ВПАУ была схожа с той, что наблюдалась в более ранних исследованиях эстуариев зал. Петра Великого, проводимых в теплый период года (Чиждова и др., 2013; Chizhova *et al.*, 2020).

¹ Григорьева А. А., Зяблицкая В. К., Умрихина П. М., Васильев И. А. Замор рыбы в речке Шмидтовка. 2017 // Старт в науке. URL: <https://school-science.ru/4/1/183> (дата обращения: 28.01.2025).

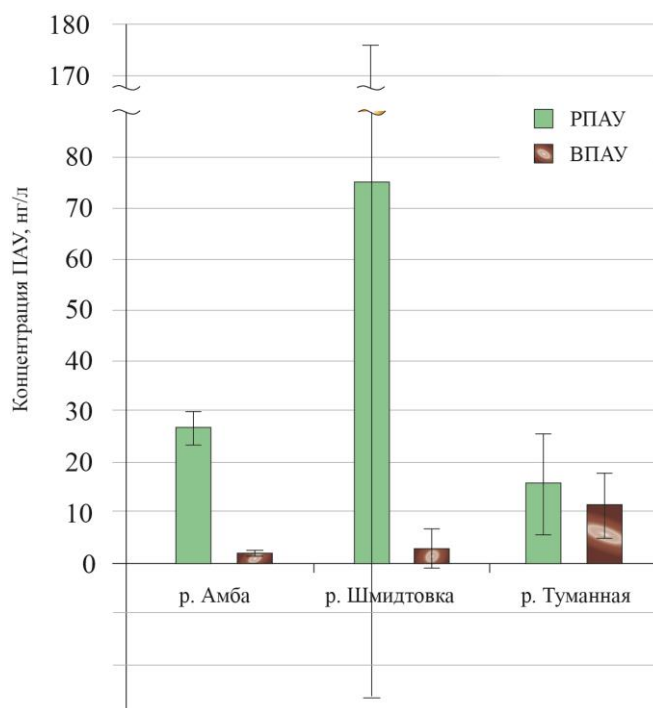


Рис. 2. Концентрации РПАУ и ВПАУ в эстуариях исследуемых рек
 Fig. 2. DPAH and PPAH concentrations in the estuaries

Композиция ПАУ

Композиционный состав ПАУ в объектах окружающей среды в первую очередь зависит от источника эмиссии. Тем не менее композиция полиаренов может подвергаться действию различных факторов (солнечная радиация, температура, биологическая продуктивность и т. д.), таким образом изменяющих исходную картину загрязнения. Во всех изучаемых эстуариях доминирующими соединениями являлись Fle, Puy и Flu. Их содержание в среднем составляло в р. Амба 32, 26 и 19 %, в р. Туманной – 32, 29 и 17 %, а в р. Шмидтовке – 40, 16 и 15 %. Можно отметить сходство в относительном содержании ПАУ с 3-мя и 4-мя кольцами в реках Амба и Туманной, где вклад этих ПАУ существенно не различался (рис. 3). По сравнению с этими реками профиль полиаренов в р. Шмидтовка характеризовался увеличенной долей ПАУ с 3-мя кольцами. В окружающей среде низкомолекулярные ПАУ менее устойчивы по сравнению с соединениями с большей молекулярной массой (Mackay *et al.*, 2006), и таким образом результат, полученный для р. Шмидтовки, говорит о свежем поступлении загрязнения с ПАУ. Также для этой реки можно отметить значительный вклад ПАУ с 5-6-ю кольцами, который был вдвое больше по сравнению с другими эстуариями, рассмотренными в данном исследовании.

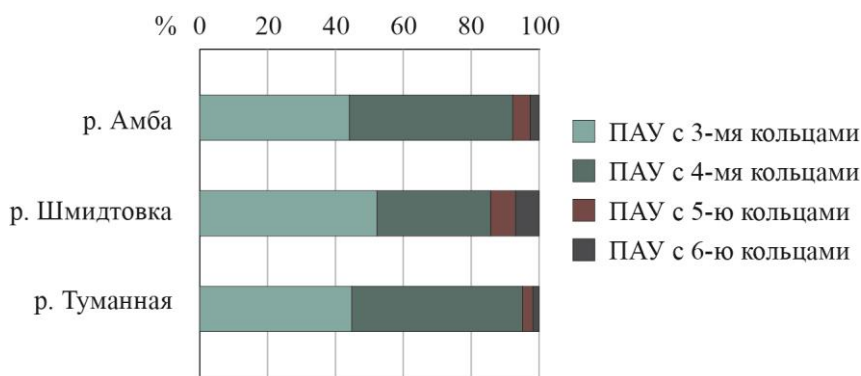


Рис. 3. Композиционный состав общего содержания ПАУ (средние значения) в эстуариях изучаемых рек
 Fig. 3. Composition of total PAHs (mean values) in the studied estuaries

Анализ композиции ПАУ в растворенной и взвешенной фракции показал, что для РПАУ была характерна высокая доля 3-кольчатых ПАУ, в то время как во взвеси, напротив, доминировали ПАУ с большей молекулярной массой (рис. 4). Эта закономерность связана с разницей в гидрофобности соединений полиаренов, которая зависит от их молекулярной массы и усиливается с ростом числа колец.

Тем не менее, несмотря на сходную тенденцию в относительном содержании ПАУ в растворе и на взвеси, процент каждой группы ПАУ (3-, 4-, 5-, 6-кольчатых) в этих фракциях для исследуемых эстуариев был различен. Полученные пропорции могут определяться степенью достижения равновесия в распределении растворенной и взвешенной форм ПАУ, которое зависит от времени пребывания поллютанта в воде.

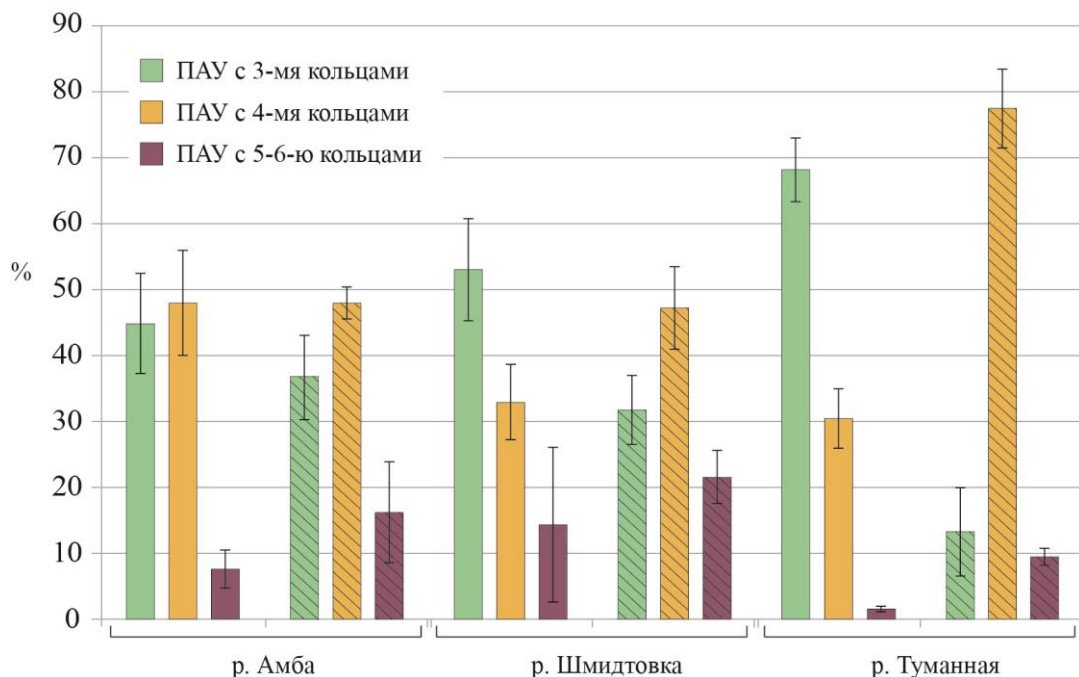


Рис. 4. Композиция РПАУ и ВПАУ в эстуариях исследуемых рек
Fig. 4. DPAHs and PPAHs composition in the studied estuaries

Источники ПАУ

Для определения происхождения ПАУ в данной работе были использованы концентрационные отношения некоторых изомеров ПАУ: ВаА/(ВаА+Сhr), ВаР/ВРe, Flu/(Flu+Pyr) и IDP/(IDP+ВРe) (Tobiszewski et al., 2012). Следует уточнить, что с помощью изомерных пар можно выявить только преобладание тех или иных источников ПАУ, но практически невозможно установить их второстепенные источники (Семенов и др., 2014). Кроме этого, необходимо учитывать, что, хотя предполагается, что изомеры ПАУ будут подвергаться одинаковым превращениям в окружающей среде, на практике их соотношение может изменяться.

На рис. 5 показаны результаты расчетов отношений выбранных изомерных пар ПАУ. В эстуарии р. Амба большинство значений маркера Flu/(Flu+Pyr) и IDP/(IDP+ВРe) указывали на то, что ПАУ образовались в результате сжигания нефтепродуктов, что соотносится с результатами маркера ВаР/ВРe, которые свидетельствуют о наличии полиаренов, поступивших с выхлопами двигателей внутреннего сгорания.

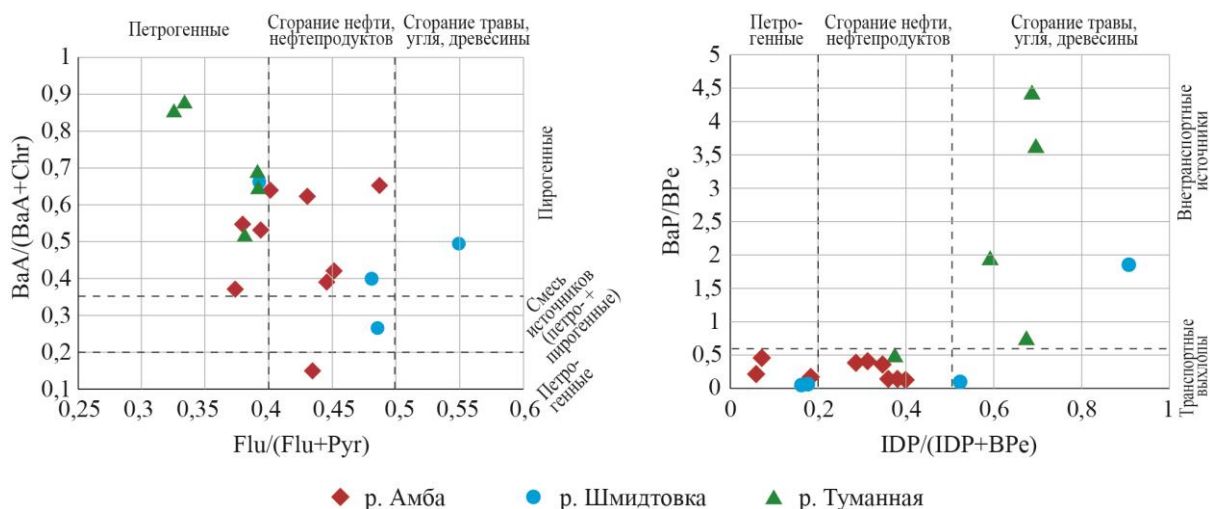


Рис. 5. Результаты диагностических соотношений изомеров ПАУ, определяемых для исследованных эстуариев
Fig. 5. Results of diagnostic ratios of PAH isomers determined for the studied estuaries

Диагностические соотношения, рассчитанные для р. Шмидтовки, определили петрогенное происхождение полиаренов в речных водах, что подтверждает вывод о поступлении загрязненных стоков или прямом сливе нефтепродуктов в реку. Соленые воды эстуария содержали как пирогенные, так и петрогенные ПАУ.

В эстуарии р. Туманной значения Flu/(Flu+Pyg) говорили о петрогенном происхождении ПАУ, а значения BaA/(BaA+Chr) и IDP/(IDP+BPe), наоборот – об их пирогенном происхождении, главным образом, от сжигания угля и древесины (IDP/(IDP+BPe)) (рис. 5). Последнее согласовывалось с результатами соотношения BaP/BPe, которое маркировало полиарены, образовавшиеся в процессах, не связанных с транспортной активностью. Принимая во внимание, что пробоотбор в этой реке происходил весной, вероятно, основным источником загрязнения были смытые почвенные частицы, содержащие ПАУ, эмитированные из отопительных систем во время зимы.

Экологические риски

В связи с тем что в Российской Федерации нормативная документация, устанавливающая предельно допустимые концентрации большинства ПАУ для природных водных объектов, отсутствует, в данной работе для определения экологических рисков, связанных с ПАУ, были использованы категории, предложенные в работе *Kalf et al. (1997)*, включающие уровень пренебрежимо малой (незначительной) концентрации (negligible concentration, НК) и максимально допустимой концентрации (maximum permissible concentration, МДК), а также стандарты качества окружающей среды (EQS), используемые в ЕС².

Полученные концентрации ПАУ в изучаемых эстуариях были ниже МДК, однако часть соединений превышала НК (табл. 2), что говорит о возможности риска их совместного действия на биоту водоема. Наибольшее число соединений, составляющих группу риска, было установлено для эстуария реки Шмидтовки.

Таблица 2. Показатели риска (PR_{НК} и PR_{МДК}), рассчитанные для каждого изомера ПАУ в изучаемых эстуариях, в сравнении с НК и МДК

Table 2. Risks quotients calculated for each PAH congener in the estuaries and negligible and maximum permissible concentrations values

| | Амба | | Шмидтовка | | Туманная | | НК | МДК |
|-----|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----|-----|
| | PR _{НК} | PR _{МДК} | PR _{НК} | PR _{МДК} | PR _{НК} | PR _{МДК} | | |
| Ace | 3,9 | 0,039 | 11,4 | 0,114 | 4,8 | 0,048 | 0,7 | 70 |
| Fla | 13,0 | 0,130 | 37,4 | 0,374 | 13,0 | 0,130 | 0,7 | 70 |
| Ant | 1,2 | 0,012 | 2,1 | 0,021 | 0,5 | 0,005 | 0,7 | 70 |
| Flu | 1,8 | 0,018 | 2,8 | 0,028 | 1,5 | 0,015 | 3,0 | 300 |
| Pyg | 10,8 | 0,108 | 15,7 | 0,157 | 11,0 | 0,110 | 0,7 | 70 |
| BaA | 5,4 | 0,054 | 18,6 | 0,186 | 9,6 | 0,096 | 0,1 | 10 |
| Chr | 0,2 | 0,002 | 0,3 | 0,003 | 0,1 | 0,001 | 3,4 | 340 |
| BbF | 2,4 | 0,024 | 7,1 | 0,071 | 3,0 | 0,030 | 0,1 | 10 |
| BkF | 0,2 | 0,002 | 0,9 | 0,009 | 0,1 | 0,001 | 0,4 | 40 |
| BaP | 0,4 | 0,004 | 0,7 | 0,007 | 0,7 | 0,007 | 0,5 | 50 |
| DBA | 1,9 | 0,019 | 17,6 | 0,176 | 0,3 | 0,003 | 0,5 | 50 |
| BPe | 2,2 | 0,022 | 26,4 | 0,264 | 0,6 | 0,006 | 0,3 | 30 |
| IDP | 0,6 | 0,006 | 5,0 | 0,050 | 0,7 | 0,007 | 0,4 | 40 |

Примечание. Жирным шрифтом выделены значения >1. Показатели рисков были рассчитаны по формулам: PR_{НК} = C_{РАНi} / НК_{РАНi}; PR_{МДК} = C_{РАНi} / МДК_{РАНi}.

Стандарты качества окружающей среды ЕС нормируют следующие ПАУ: BaP (50 нг/л), BkF+BbF (30 нг/л) и BPe+IDP (2 нг/л). Средние значения концентраций этих ПАУ в эстуариях рек Амба, Туманная и Шмидтовка были ниже установленных пределов. Стоит отметить, что суммарное содержание BPe и IDP (36,3 нг/л) в водах р. Шмидтовка было значительно выше нормативной концентрации.

Биологическая активность смеси ПАУ в изучаемых эстуариях была оценена с помощью показателей токсичности (канцерогенности) (Toxic Equivalence Quotient, ПТ) и мутагенности (Mutagenic Equivalence Quotient, ПМ), эквивалентных бенз(а)пирену (*Durant et al., 1996; Nisbet et al., 1992*). После расчетов ПТ

² Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC // Official Journal of the European Union. 2008. L348. P. 84–97.

и ПМ для исследуемых ПАУ их суммарная токсичная и мутагенная активность может быть сопоставима с соответствующей активностью бенз(а)пирена. Полученные значения ПТ и ПМ на всех станциях в эстуариях рек Амбы, Туманной и Шмидтовки не превышали нормированных значений для ВаР, установленных в ЕС³. Однако следует обратить внимание на то, что в речной части эстуария р. Шмидтовка эти показатели были выше нормы для ВаР в 5 нг/л, предложенной в работе (Беспамятнов и др., 1985), что потенциально указывает на угрозу канцерогенных и мутагенных изменений у обитающих в реке гидробионтов.

Заключение

Проведенные исследования установили, что в целом уровень загрязнения ПАУ в эстуариях рек Амбы, Шмидтовки и Туманной находился на низком уровне. Тем не менее необходимо учитывать, что природные факторы, такие как ледообразование и паводки, могут существенно влиять на состав и концентрации полиаренов, как увеличивая, так и уменьшая их даже в водотоках, свободных от антропогенного воздействия.

Особое внимание следует уделить речной части эстуария р. Шмидтовки, где были выявлены повышенные концентрации ПАУ, которые могут оказывать негативное воздействие на здоровье гидробионтов и экосистему в целом, что требует дальнейших исследований и мониторинга состояния данной реки.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гостемы № 124022100078-7.

Авторы выражают искреннюю благодарность коллективу лаборатории гидрохимии Тихоокеанского океанологического института им. В. И. Ильичева ДВО РАН за помощь в отборе образцов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Библиографический список

- Барабанчиков Е. И., Магомедов Р. А. Состав и некоторые черты биологии рыб эстуарной зоны рек южного Приморья // Известия ТИНРО. 2002. Т. 131. С. 179–200. EDN: HRMVVMF.
- Беспамятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с.
- Колпаков Н. В. Антропогенное загрязнение эстуариев южного Приморья: обзор // Известия ТИНРО. 2016. Т. 187. С. 3–18. DOI: <https://doi.org/10.26428/1606-9919-2016-187-3-18>. EDN: XAYROV.
- Лукьянова О. Н., Бродский Е. С., Чуйко Г. М. Стойкие органические загрязняющие вещества в донных отложениях эстуарных зон трех рек залива Петра Великого (Японское море) // Вестник Тюменского государственного университета. Экология и природопользование. 2012. № 12. С. 119–126. EDN: РМЕВWP.
- Семенов М. Ю., Маринайте И. И. Оценка вкладов множественных источников в загрязнение территории полициклическими ароматическими углеводородами (г. Шелехов, Иркутская область) // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2014. № 6. С. 560–568. EDN: TDUTLR.
- Чижова Т. Л., Кудряшова Ю. В., Прокуда Н. А., Тищенко П. Я. Распределение полициклических ароматических углеводородов в воде, взвеси и донных отложениях эстуариев рек залива Петра Великого // Вестник Дальневосточного отделения Российской Академии наук. 2013. № 6(172). С. 149–155. EDN: THYCYD.
- Berrojalbiz N., Lacorte S., Calbet A., Saiz E. [et al.]. Accumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons in zooplankton // Environmental Science & Technology. 2009. Vol. 43, Iss. 7. P. 2295–2301. DOI: <https://doi.org/10.1021/es8018226>.
- Chen C.-F., Ju Y.-R., Su Y.-C., Lim Y. C. [et al.]. Distribution, sources, and behavior of PAHs in estuarine water systems exemplified by Salt River, Taiwan // Marine Pollution Bulletin. 2020. Vol. 154. Article number: 111029. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111029>.
- Chizhova T., Hayakawa K., Tishchenko P., Nakase H. [et al.]. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea // Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography. 2013. Vol. 86–87. P. 19–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.0422>.
- Chizhova T., Koudryashova Y., Prokuda N., Tishchenko P. [et al.]. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuaries of two rivers of the Sea of Japan // International Journal of Environmental Research and Public Health. 2020. Vol. 17, Iss. 17. Article number: 6019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17176019>.

³ Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC // Official Journal of the European Union. 2008. L348. P. 84–97.

- Cong L., Fang Y., He M., Wang X. [et al.]. Ice phase as an important factor on the seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Tumen River, Northeastern of China // *Environmental Science and Pollution Research*. 2010. Vol. 17. P. 1379–1387. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0324-0>.
- Durant J. L., Busby W. F., Lafleur A. L., Penman B. W. [et al.]. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols // *Mutation Research/Genetic Toxicology*. 1996. Vol. 371, Iss. 3–4. P. 123–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0165-1218\(96\)90103-2](https://doi.org/10.1016/s0165-1218(96)90103-2).
- González-Gaya B., Fernández-Pinos M.-C., Morales L., Méjanelle L. [et al.]. High atmosphere – ocean exchange of semivolatile aromatic hydrocarbons // *Nature Geoscience*. 2016. Vol. 9. P. 438–442. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo2714>.
- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2010. (Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures ; Vol. 92).
- Kalf D. F., Crommentuijn T., van de Plassche E. J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1997. Vol. 36, Iss. 1. P. 89–97. DOI: <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.1495>.
- Koudryashova Y., Chizhova T., Inoue M., Hayakawa K. [et al.]. Deep water PAH cycling in the Japan Basin (the Sea of Japan) // *Journal of Marine Science and Engineering*. 2022. Vol. 10, Iss. 12. Article number: 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/jmse10122015>.
- Koudryashova Y., Chizhova T., Tishchenko P., Hayakawa K. Seasonal variability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coastal marine area in the Northwestern Region of the Sea of Japan/East Sea (Possiet Bay) // *Ocean Science Journal*. 2019. Vol. 54. P. 635–655. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12601-019-0031-9>.
- Larsson P., Andersson A., Broman D., Nordbäck J. [et al.]. Persistent organic pollutants (POPs) in pelagic systems // *AMBIO: A Journal of the Human Environment*. 2000. Vol. 29, Iss. 4. P. 202–209. DOI: <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.4.202>.
- Mackay D., Shiu W.-Y., Shiu W.-Y., Lee S. C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420044393>.
- Mikhailik T. A., Tishchenko P. Ya., Koltunov A. M., Tishchenko P. P. [et al.]. The effect of Razdol'naya River on the environmental state of Amur Bay (the Sea of Japan) // *Water Resources*. 2011. Vol. 38. P. 512–521. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0097807811020096>.
- Mojiri A., Zhou J. L., Ohashi A., Ozaki N. [et al.]. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 696. Article number: 133971. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>.
- Nisbet I. C. T., LaGoy P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 1992. Vol. 16, Iss. 3. P. 290–300. DOI: [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).
- Tkalin A. V., Shapovalov E. N. Influence of typhoon Judy on chemistry and pollution of the Japan Sea coastal waters near the Tumangan River Mouth // *Ocean and Polar Research*. 1991. Vol. 13, Iss. 2. P. 95–101.
- Tobiszewski M., Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // *Environmental Pollution*. 2012. Vol. 162. P. 110–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>.
- Wang J.-Z., Zhu C.-Z., Chen T.-H. PAHs in the Chinese environment: Levels, inventory mass, source and toxic potency assessment // *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2013. Vol. 15, Iss. 6. P. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EM00070B>.

References

- Barabanshchikov, E. I., Magomedov, R. A. 2002. Composition and some features of biology of fishes in estuarine zones of southern Primorye rivers. *Izvestiya TINRO*, 131, pp. 179–200. EDN: HRMVMF. (In Russ.)
- Bespamyatnov, G. P., Krotov, Yu. A. 1985. Maximum allowable concentrations of chemical substances in the environment. Leningrad. (In Russ.)
- Kolpakov, N. V. 2016. Anthropogenic pollution of estuaries in south Primorye: A Review. *Izvestiya TINRO*, 187, pp. 3–18. DOI: <https://doi.org/10.26428/1606-9919-2016-187-3-18>. EDN: XAYROV. (In Russ.)
- Lukyanova, O. N., Brodskiy, E.S., Chuiko, G. M. 2012. Persistent organic pollutants in the benthic deposits of the estuarial zones of three rivers in Peter the Great Bay (Sea of Japan). *Tyumen State University Herald*, 12, pp. 119–126. EDN: PMEBWP. (In Russ.)
- Semenov, M. Yu., Marinayte, I. I. 2014. Assessment of contributions from multiple sources to the pollution of the territory with polycyclic aromatic hydrocarbons (Shelekhov, Irkutsk region). *Geoekologiya. Inzheneraya Geologiya, Gidrogeologiya, Geokriologiya*, 6, pp. 560–568. EDN: TDUTLR. (In Russ.)

- Chizhova, T. L., Kudryashova, Y. V., Prokuda, N. A., Tishchenko, P. Yu. 2013. Distribution of PAHs in water, suspended matter, and bottom sediments of the Peter the Great Bay estuaries. *Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences*, 6(172), pp. 149–155. EDN: THYCYD. (In Russ.)
- Berrolalbiz, N., Lacorte, S., Calbet, A., Saiz, E. et al. 2009. Accumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons in zooplankton. *Environmental Science & Technology*, 43(7), pp. 2295–2301. DOI: <https://doi.org/10.1021/es8018226>.
- Chen, C.-F., Ju, Y.-R., Su, Y.-C., Lim, Y. C. et al. 2020. Distribution, sources, and behavior of PAHs in estuarine water systems exemplified by Salt River, Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 154. Article number: 111029. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111029>.
- Chizhova, T., Hayakawa, K., Tishchenko, P., Nakase, H. et al. 2013. Distribution of PAHs in the northwestern part of the Japan Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 86–87, pp. 19–24. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2012.07.0422>.
- Chizhova, T., Koudryashova, Y., Prokuda, N., Tishchenko, P. et al. 2020. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuaries of two rivers of the Sea of Japan. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(17). Article number: 6019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph17176019>.
- Cong, L., Fang, Y., He, M., Wang, X. et al. 2010. Ice phase as an important factor on the seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Tumen River, Northeastern of China. *Environmental Science and Pollution Research*, 17, pp. 1379–1387. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0324-0>.
- Durant, J. L., Busby, W. F., Lafleur, A. L., Penman, B. W. et al. 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 371(3–4), pp. 123–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0165-1218\(96\)90103-2](https://doi.org/10.1016/s0165-1218(96)90103-2).
- González-Gaya, B., Fernández-Pinos, M.-C., Morales, L., Méjanelle, L. et al. 2016. High atmosphere – ocean exchange of semivolatile aromatic hydrocarbons. *Nature Geoscience*, 9, pp. 438–442. DOI: <https://doi.org/10.1038/ngeo2714>.
- IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France, 2010. (Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures ; Vol. 92).
- Kalf, D. F., Crommentuijn, T., van de Plassche, E. J. 1997. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36(1), pp. 89–97. DOI: <https://doi.org/10.1006/eesa.1996.1495>.
- Koudryashova, Y., Chizhova, T., Inoue, M., Hayakawa, K. et al. 2022. Deep water PAH cycling in the Japan Basin (the Sea of Japan). *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(12). Article number: 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/jmse10122015>.
- Koudryashova, Y., Chizhova, T., Tishchenko, P., Hayakawa, K. 2019. Seasonal variability of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a coastal marine area in the Northwestern Region of the Sea of Japan/East Sea (Possiet Bay). *Ocean Science Journal*, 54, pp. 635–655. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12601-019-0031-9>.
- Larsson, P., Andersson, A., Broman, D., Nordbäck, J. et al. 2000. Persistent organic pollutants (POPs) in pelagic systems. *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, 29(4), pp. 202–209. DOI: <https://doi.org/10.1579/0044-7447-29.4.202>.
- Mackay, D., Shiu, W.-Y., Shiu, W.-Y., Lee, S. C. 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. CRC Press. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420044393>.
- Mikhailik, T. A., Tishchenko, P. Ya., Koltunov, A. M., Tishchenko, P. P. et al. 2011. The effect of Razdol'naya River on the environmental state of Amur Bay (the Sea of Japan). *Water Resources*, 38, pp. 512–521. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0097807811020096>.
- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N. et al. 2019. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the Total Environment*, 696. Article number: 133971. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>.
- Nisbet, I. C. T., LaGoy, P. K. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 16(3), pp. 290–300. DOI: [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).
- Tkalin, A. V., Shapovalov, E. N. 1991. Influence of typhoon Judy on chemistry and pollution of the Japan Sea coastal waters near the Tumangan River Mouth. *Ocean and Polar Research*, 13(2), pp. 95–101.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, 162, pp. 110–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>.
- Wang, J.-Z., Zhu, C.-Z., Chen, T.-H. 2013. PAHs in the Chinese environment: Levels, inventory mass, source and toxic potency assessment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(6), pp. 1104–1112. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EM00070B>.

Сведения об авторах

Чижова Татьяна Леонидовна – ул. Балтийская, 43, г. Владивосток, Россия, 690041;
Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, канд. хим. наук,
науч. сотрудник; e-mail: chizhova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2068-3828>

Tatiana L. Chizhova – 43 Baltiyskaya Str., Vladivostok, Russia, 690041;
V. I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher;
e-mail: chizhova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2068-3828>

Кудряшова Юлия Владимировна – ул. Балтийская, 43, г. Владивосток, Россия, 690041;
Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН,
науч. сотрудник; e-mail: koudryashova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1224-039X>

Yuliya V. Koudryashova – 43 Baltiyskaya Str., Vladivostok, Russia, 690041;
V. I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Researcher;
e-mail: koudryashova@poi.dvo.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1224-039X>

Исакова Дарья Андреевна – ул. Балтийская, 43, г. Владивосток, Россия, 690041;
Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, инженер;
e-mail: isakova.da@dvfu.ru

Dariya A. Isakova – 43 Baltiyskaya Str., Vladivostok, Russia, 690041;
V. I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Engineer; e-mail: isakova.da@dvfu.ru