

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ БЕЛОГО МОРЯ НЕФТЯНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И БЕНЗ(А)ПИРЕНОМ В 2004 ГОДУ

И.А. Оберюхтина

Приводятся результаты исследований 2004 г. по содержанию нефтяных углеводородов и бенз(а)пирена в воде и донных отложениях Белого моря.

Присутствие нефти в море уже давно стало привычным для всех морских регионов. Этот вид загрязнения проявляется в наличии нефтяных плёнок на поверхности воды, мазутных отложений на дне и вдоль побережий, нефтяных запахов и привкусов морской воды и её обитателей и т.д. Независимо от происхождения попадающей в море нефти, её поведение в морской среде подчиняется ряду закономерностей химического и физико-химического характера.

К источникам поступления углеводородов нефти и нефтепродуктов в морскую среду относятся как природные (утечки из морских месторождений и эрозии донных осадков, биосинтез в морской среде), так и антропогенные факторы (морские перевозки нефти, аварии, разливы, морское судоходство, нефтяные порты и терминалы, неполное сгорание топлива, речной сток и др.).

С химической точки зрения нефть представляет собой сложную смесь из нескольких тысяч углеводородов, составляющих 50-98% от общей массы и включающих в себя:

- алканы (парафины), которые содержатся в залежах нефти в виде газов, жидкостей или твердых веществ. Алканы сравнительно малоядовиты и поддаются биологическому разложению;
- циклоалканы (нафтены) - эти соединения имеют 5-6 атомов углерода, расположенных в виде колец, устойчивые, плохо поддаются биологическому разложению. Нафтены составляют 30-60% нефти;
- ароматические соединения составляют 20-40% нефти. Среди них летучие соединения (бензол, толуол, ксилол), бициклические соединения (нафталин), трициклические (антрацен, фенантрен) и полициклические (пирен) – наиболее опасные и канцерогенные составляющие.

Нефть и нефтепродукты, попадающие в водную среду естественных водоемов, очень скоро перестают существовать как исходные субстраты. Почти все компоненты сырой нефти и ее фракции имеют плотность менее 1 г/см^3 , и большинство из них в той или иной мере переходит в растворенное состояние. Одновременно происходит процесс испарения

легколетучих фракций. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) типа антрацена и пирена практически не переходят в газовую фазу и, оставаясь в морской среде, подвергаются сложной трансформации в результате окисления, биodeградации и фотохимических процессов, которые обычно ведут к образованию более полярных и, следовательно, более растворимых соединений.

Как было отмечено выше, наибольшей токсичностью обладают ароматические соединения, в связи с чем, данные об их содержании в морской среде представляют особый интерес. В загрязненных водоемах организмы могут содержать многие ароматические углеводороды - бенз(g,h,i)перилен, бенз(a)пирен, бенз(a)антрацен, бенз(a)флуорантен, бенз(e)пирен, хризен, пирен, флуорантен. Самым опасным из перечисленных является бенз(a)пирен, следовательно, его можно принять как индикаторное соединение, отражающее загрязнение морской среды ПАУ.

Бенз(a)пирен, обнаруживаемый в воде, в донных отложениях и тканях морских гидробионтов, своим происхождением в первую очередь обязан продуктам сгорания бензина, нефти, угля, древесины и т.д. Даже его низкие концентрации способны блокировать некоторые метаболические взаимодействия организмов через водную среду и таким образом нарушать систему биокommunikаций в сообществах, а следовательно, их структурные и продукционные характеристики. То же самое справедливо и в отношении сенсорных связей гидробионтов, их поведенческих реакций, хеморецепции и других явлений, механизм которых может быть нарушен в присутствии малых количеств техногенных примесей. Имеющиеся данные по углеводородному составу гидробионтов Белого моря довольно отрывочны и немногочисленны, ограничены отдельными исследованиями, что требует проведения дополнительных испытаний для установления общей характеристики загрязнения среды северного региона, определения временных (сезонных, годовых) и географических тенденций их изменения. Кроме того, эти исследования станут составной частью изучения динамики, метаболизма углеводородов нефти морскими организмами, что внесёт свой вклад в решение вопросов трансформации веществ и теоретических основ экологического мониторинга [Патин, 1997].

Следует отметить, что у рассматриваемых потенциально опасных соединений существуют аналоги природного происхождения, образующие устойчивый геохимический фон, и обнаружение углеводородов и ПАУ (в частности бенз(a)пирена), даже в значительных количествах, не является прямым свидетельством антропогенного воздействия на акваторию.

ПАУ, как неотъемлемый компонент органической составляющей осадочных толщ Мирового океана, участвуют в едином геохимическом цикле углерода. Их перенос, седиментация и депонирование подчиняются общим геохимическим закономерностям. Поэтому достоверная оценка уровня загрязнения донных отложений по характеру распределения в них ПАУ предполагает: выявление геохимического фона исследуемого района, дифференциацию фона и наложенной составляющей, определение её природы (техногенная, эпигенная), [Петров и др., 2002].

Уже в течение нескольких лет сотрудниками СевПИРО ведутся работы по изучению влияния нефтяного загрязнения на экосистему Белого моря. Проводятся исследования по содержанию нефти в воде и донных отложениях на сетке стандартных станций (рис. 1). С 2004 г. начаты работы по определению бенз(а)пирена в воде, грунте и в тканях гидробионтов моря.

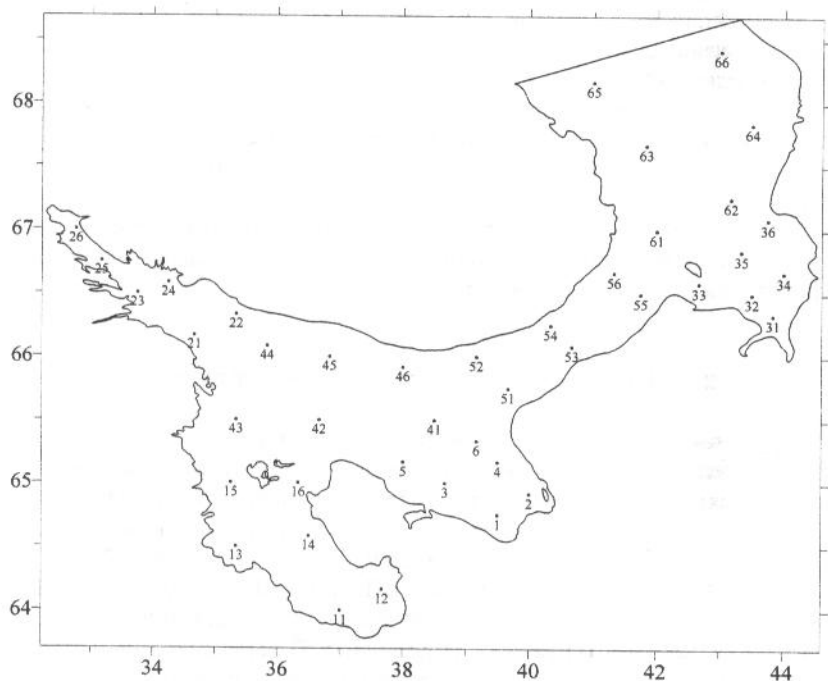


Рис. 1. Карта-схема расположения стандартных станций экологического мониторинга СевПИРО в Белом море

В данной работе освещены результаты мониторинговых исследований загрязнения вод и донных отложений Белого моря нефтеуглеводородами и бенз(а)пиреном в летний и осенний периоды 2004г.

Методы измерения

Определение нефтепродуктов в воде и грунте осуществлялось флуориметрическими методами на анализаторе «Флюорат-02-3М» по методикам, одобренным Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК).

Метод измерения нефтепродуктов в воде и грунте основан на экстракции их гексаном и последующим определением их концентрации на приборе.

Определение концентрации бенз(а)пирена в воде и донных отложениях моря определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Данный метод включает в себя экстракцию бенз(а)пирена из проб воды гексаном, концентрирование экстракта, очистку его методом колоночной хроматографии, хроматографическое его разделение, регистрацию сигнала с использованием флуоресцентного детектора, идентификацию пика бенз(а)пирена на хроматограмме по времени удерживания и расчете его массовой концентрации.

При определении бенз(а)пирена в донных отложениях, пробы сухого грунта экстрагировали хлористым метилом, а остальная процедура определения аналогична вышеописанной.

Распределение нефтяных углеводородов

В 2004 г. у аварийных ситуаций, связанных с поступлением в водную среду Белого моря нефтеуглеводородов, не отмечалось. Анализ полученных результатов показывает, что наибольшее загрязнение морских вод углеводородами в летний и осенний периоды наблюдалось в Мезенском (до 0,03 мг/л) и Двинском (до 0,04 мг/л) заливах (рис. 2-3).

В Унской губе у поселка Пертоминск (Двинский залив) концентрация нефтеуглеводородов составила 0,178 мг/л, что более чем в 3 раза превышает ПДК на данный загрязнитель. В остальных районах моря концентрации нефтеуглеводородов составили 0,001-0,01 мг/л.

Содержание нефтяных углеводородов в донных отложениях Белого моря в основном колебалось в диапазоне 0-32 мг/кг сухого грунта. Наибольшее загрязнение грунтов (35 мг/кг) было отмечено в Двинском

заливе, где имеются благоприятные условия для аккумуляции нефтепродуктов и мощные источники их поступления в морские воды.

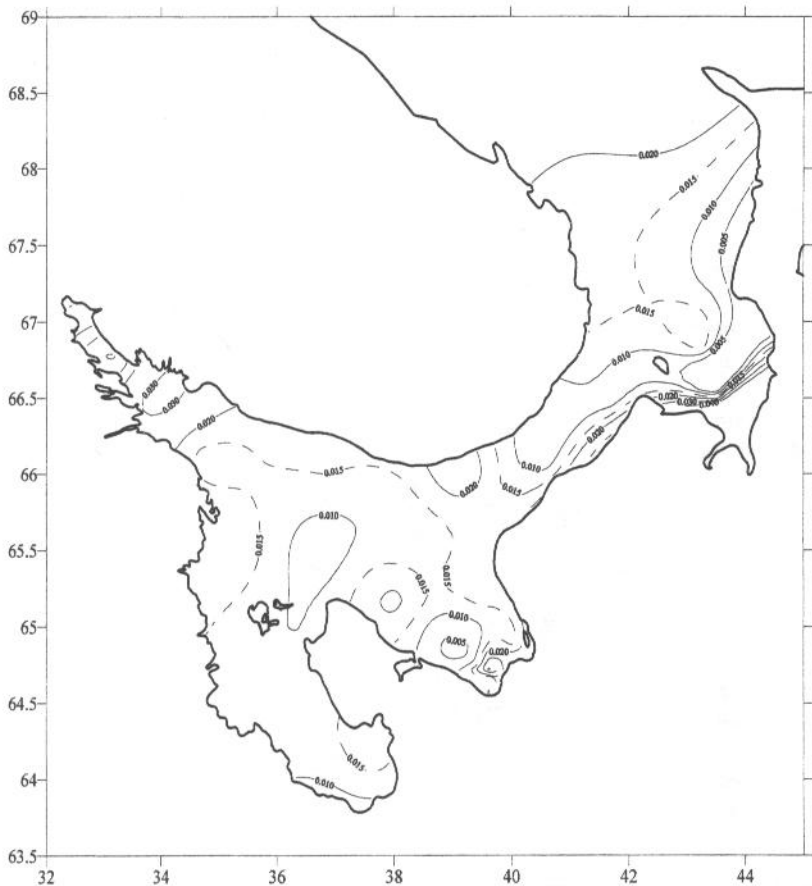


Рис. 2. Распределение содержания нефтяных углеводородов (мг/л) в поверхностном слое воды в летний период 2004 г.

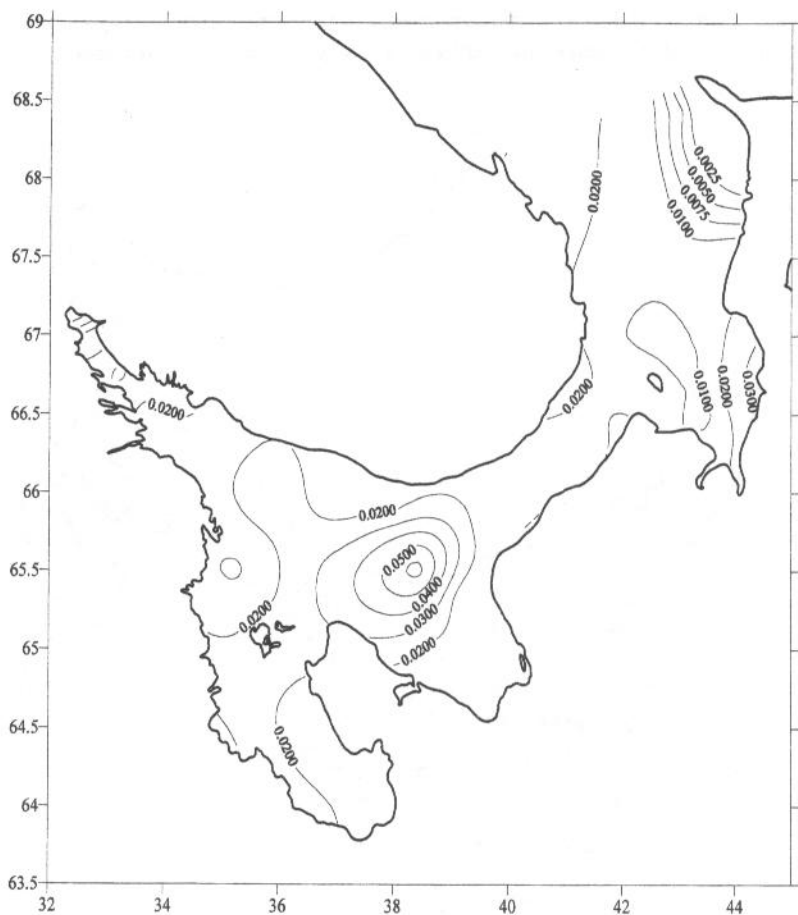


Рис. 3. Распределение нефтяных углеводородов (мг/л) в поверхностном слое воды в осенний период 2004 г.

Распределение бенз(а)пирена

Как уже было отмечено, бенз(а)пирен относится к классу полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ). В водных матрицах бенз(а)пирен находится как в растворенном, так и в адсорбированном на взвешенных частицах состоянии. ПДК бенз(а)пирена в воде составляет 10 нг/л.

Бенз(а)пирен в воде определялся на сетке станций в Двинском заливе и был выявлен только на одной станции - 0,079 нг/л (поверхностные воды) и 0,008 нг/л (придонный слой). Работы, проводимые в морском канале г. Северодвинска, выявили содержание бенз(а)пирена в воде до 0,188 нг/л. Суммарная концентрация данного канцерогена в донных отложениях зоны грунтоотвала изменялась в диапазоне от 0,053 до 7,206 мг/кг сух. грунта.

Содержание же бенз(а)пирена в донных отложениях в Двинском заливе варьировалось в диапазоне от 0,056 до 3,458 мг/кг сух. грунта.

Анализ полученных нами данных по содержанию бенз(а)пирена в донных отложениях всей акватории Белого моря показал, что наиболее загрязненными районами в этом отношении являются кутовые части заливов, особенно Мезенского и Онежского. Максимальные концентрации бенз(а)пирена наблюдались в грунтах, отобранных в непосредственной близости к акваториям портов, а также в районах, граничащих с зонами ярко выраженного техногенного воздействия.

Наибольший потенциал к накоплению нефтяных загрязнений и их составляющих отмечается на иловых отложениях, наименьший – для галечно-гравийных грунтов и крупнозернистого песка. Илистые же грунты весьма подвержены размыву, и в зоне эрозионного воздействия, распространяющегося до дна, или на участках, где могут возникать сильные течения, значительное загрязнение донных осадков обычно не наблюдается. С другой стороны, для формирования высокого загрязнения донных отложений необходимо повышенное загрязнение морских вод данными полюантами и их значительное распреснение [Мискевич, Телицына, 2002].

Полученные нами данные представлены в таблице 1. Необходимо также отметить, что в ходе анализа проб воды и грунта на бенз(а)пирен выявлялись и сопутствующие загрязнители, не обладающие столь выраженными канцерогенными свойствами, такие как хризен, флуорен и фенантрен.

Таблица 1

Содержание нефтеуглеводородов и бенз(а)пирена в донных отложениях Белого моря

Залив моря	№ станции	Характер грунта	НУ, мг/кг сух. грунта	Содержание бенз(а)пирена, мг/кг сух. грунта
Двинский залив	1	Мелкий песок	1,30	0,056
	2	Ил, глина	2,29	0,055
	3	Ил	11,8	0,953
	4	Ил	32,10	0,072
	5	Ил	10,00	1,155
	6	Ил	9,00	3,458
Онежский залив	п. Пертоминск	Песок	37,40	0,713
	11	Песок	1,22	18,665
	12	Ил	7,20	40,962
	13	Ил, глина	6,02	7,806
	14	Ил, галька	0,65	8,136
Мезенский залив	31	Песок, галька, гравий	1,69	836,784
	32	Песок, галька	3,17	54,219
	33	Песок, гравий	0,70	6,184
	34	Песок, галька, гравий	0,21	79,543
	35	Песок, галька	0,43	8,000
	41	Ил, глина	7,52	5,989
Бассейн	43	Ил, глина, гравий	4,31	3,821
	45	Ил	18,50	3,118
Горло	51	Песок	0,37	6,663
	52	Крупный песок	0,00	3,579
Канда-лакшский залив	22	Ил, глина, гравий	6,29	5,272
	25	Песок, ил	0,29	0,580
	26	Ил	3,56	0,195
	62	Крупная галька	0,90	2,922
Воронка	63	Ракуша, песок	0,12	2,999
	64	Мелкий песок	9,92	0,314

Результаты проведенных исследований в 2004 г. позволяют предположить последствия произошедших в 2003 г. аварий, связанных с разливами нефти, в Мезенском и Онежском заливах. Необходимо разработать схему дальнейших исследований загрязнения Белого моря углеводородами нефти и её составляющими, включающую в себя исследования промысловых гидробионтов моря (в частности рыбы) на предмет накопления ими данных загрязнителей.

Литература

Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. - М.: Изд-во ВНИИРО, 1997. - 350 с.

Мискевич И.В., Телицына Л.А. Оценка воздействия загрязнения донных отложений нефтяными углеводородами на состояние макрозообентоса Белого и Печорского морей // Материалы рыбохозяйственных исследований Европейского Севера. – Архангельск : Изд-во «Правда Севера», 2002. - 511 с.

Петров В.И., Куршева А.В., Батова Г.И., Короткова Т.А. Полициклические ароматические углеводороды в донных осадках Кандалакшского залива (Белое море) //Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз ситуации, пути развития, решения: Материалы международной конференции. - Т 2. – Архангельск : ИЭПС УрО РАН, 2002. - С. 480.