



УДК 628.394.17: 665.6(282.247.36)(262.54)(265.5)

А. А. Ларин, к.х.н, с.н.с., **Л. Ф. Павленко**, к.х.н., в.н.с., **Г. В. Скрыпник**, к.х.н, с.н.с.,
И. Г. Корпакова, д.б.н., зам. дир.

Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону, Россия

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИБРЕЖНОЙ АКВАТОРИИ РОССИЙСКОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ НЕФТЯНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

По результатам исследований, проведённым в северо-восточной части Чёрного моря в различные сезоны 1993 – 2010 гг., дана характеристика загрязнения водной толщи и донных отложений Российского Причерноморья нефтяными компонентами (углеводородами и смолистыми веществами) и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ).

Ключевые слова: северо-восточная часть Черного моря, загрязнение, нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, водная среда, донные отложения.

Шельф северо-восточной части Чёрного моря имеет важное рыбохозяйственное значение, являясь районом промысла, миграции, нагула и нереста многих промысловых рыб. В последние годы в регионе помимо роста промышленного и сельскохозяйственного производства, проведения активных разведочных работ по поиску нефти и газа происходит увеличение числа морских транспортных перевозок, в том числе сырой нефти и нефтепродуктов. Чёрное море, после ввода в строй в 2003 г. Каспийского трубопроводного консорциума (КТК), превратилось в зону основного российского нефтяного экспорта. В настоящее время строятся новые нефтяные терминалы в районе г. Новороссийска, на полную мощность работает подводный газопровод из бухты Инал к берегам Турции, планируется проведение трубопровода «Южный поток». В связи с этим многократно возрастает опасность загрязнения акватории шельфа нефтяными компонентами, в том числе ПАУ, которые в той или иной мере активно воздействуют на все группы живых организмов в морской среде, вызывая изменение в структуре сообществ.

В данной работе обобщены результаты наблюдений за уровнем нефтяного загрязнения водной толщи (с 1993 г.) и донных отложений (с 2001 г.) северо-восточной части Чёрного моря, проводимые АзНИИРХ (Россия).

Материал и методы. Пробы воды с 3-х горизонтов водной толщи отбирались в различные

сезоны в прибрежном районе моря (от Керченского предпролива до г. Адлер) и на глубоководных станциях по траверзу от мыса м. Утриш, гг. Новороссийск и Геленджик, пос. Ново-Михайловка, г. Туапсе, пос. Лазаревская, г. Сочи. Донные отложения отбирались в прибрежном районе.

Содержание нефти и нефтепродуктов в воде и донных отложениях оценивалось по сумме основных нефтяных компонентов (углеводородов и смолистых веществ) в соответствии с [8, 9]. Выделение нефтепродуктов из воды проводится экстракцией 4-хлористым углеродом, из донных отложений – последовательно ацетоном и хлороформом. Хроматографическое отделение от мешающих веществ и разделение на углеводороды (УВ) и смолистые вещества осуществляется в тонком слое оксида алюминия. Определение количества УВ проводится комбинированным спектрофотометрическим методом, основанным на измерении поглощения элюатов УВ одновременно в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, что позволяет учитывать как ароматическую, так и парафино-нафтеновую фракции УВ независимо от их соотношения в исследуемой пробе. Определение смолистых веществ проводится люминесцентным методом.

Индивидуальные ПАУ в воде и донных отложениях определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с люминесцентным и УФ-спектрофотометрическим

детектированием в соответствии с [10, 11].

Результаты и обсуждение. Характеристика нефтяного загрязнения. За весь период весенних, летних и осенних наблюдений концентрации нефтепродуктов в водной толще

северо-восточного побережья Чёрного моря варьировали в очень широком диапазоне – от <0.015 до 4.90 мг/л. В различные годы наблюдений средние концентрации НП в водной среде составляли 0.04 – 0.24 мг/л (рис. 1-А).

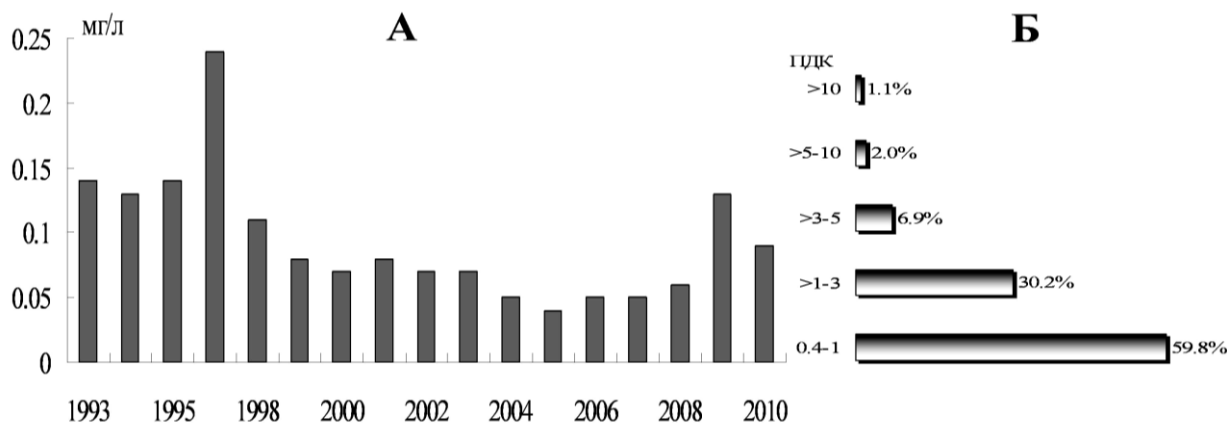


Рис. 1. Динамика нефтяного загрязнения (А) и частота встречаемости различных концентраций нефтепродуктов (Б) в водной толще северо-восточной части Чёрного моря в 1993-2010 гг.

Fig.1 Dynamics of mineral oil pollution (А) and the concentration variety of petroleum products (Б) in the water column of the north-eastern Black Sea in 1993-2010

Почти в 60 % проб воды концентрации НП были на уровне или ниже предельно допустимой концентрации для рыбохозяйственных водоёмов, составляющей 0.05 мг/л (рис. 1-Б). Количество проб, в которых концентрации НП превышали ПДК в 10 и более раз, составляло 1.1 % от общего количества проанализированных проб воды (100 – 150 проб в год).

Исследуемый период наблюдений может быть условно разделен на три подпериода, в течение которых нефтяное загрязнение было сравнительно сопоставимым. Наиболее высокий уровень нефтяного загрязнения прибрежных вод отмечался в 1993 – 1998 гг. В этот пе-

риод среднегодовые концентрации НП менялись от 0.11 до 0.24 мг/л. В период с 1999 г. по 2008 г. концентрации НП уменьшились до 0.04 – 0.08 мг/л, а в 2009 – 2010 гг. уровень нефтяного загрязнения водной толщи вырос до 0.09 – 0.13 мг/л.

Усреднённые за обозначенные выше периоды концентрации НП превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов в 1.2 – 3.6 раза (табл. 1). В разные периоды частота встречаемости проб воды, в которых концентрации НП превышали ПДК, составляла 35 – 78 % от общего числа проанализированных проб.

Табл. 1 Характеристика нефтяного загрязнения водной толщи Российского Причерноморья в различные периоды наблюдений

Table 1 Characteristics of water oil pollution in the Russian Black Sea region over different periods of observations

Периоды наблюдений	Диапазон концентраций, мг/л	Средняя концентрация, мг/л	Кратность ПДК	% проб с превышением ПДК
1993 – 1998 гг.	<0.015 – 2.73	0.18	3.6	78
1999 – 2008 гг.	<0.015 – 1.14	0.06	1.2	35
2009 – 2010 гг.	<0.015 – 4.90	0.11	2.2	55

Обобщение данных по уровню нефтяного загрязнения водной толщи отдельных прибрежных станций показало, что в 1993 –

1998 гг. наиболее высокий уровень загрязнения (до 10 ПДК) фиксировался в Керченском проливье (рис. 2-Г).

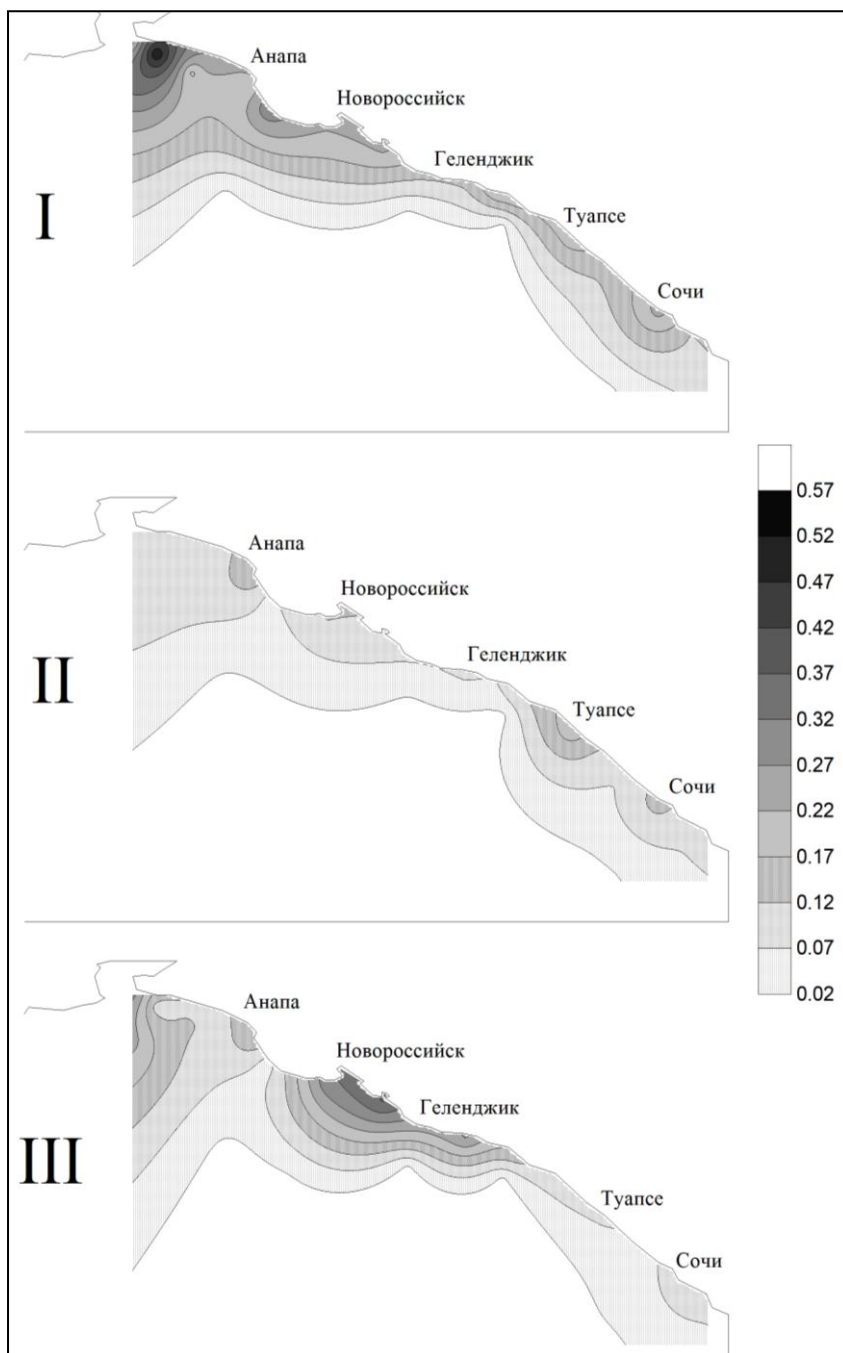


Рис. 2 Распределение нефтепродуктов (мг/л) в воде северо-восточного побережья Чёрного моря в различные периоды наблюдений (I – 1993 – 1998 гг.; II – 1999 – 2008 гг.; III – 2009 – 2010 гг.)

Fig. 2 Distribution of mineral oil products (mg/l) in the Black Sea water near the north-eastern coast over different periods of observation (I – 1993 – 1998; II – 1999 – 2008; III – 2009 – 2010)

В последние два года максимальный уровень загрязнения (5 – 8 ПДК) отмечается на участке моря от пос. Южная Озереевка (район находится в зоне влияния нефтяного терминала Каспийского трубопроводного консорциума) до пос. Архипо-Осиповка (рис. 2-III).

В Керченском предпроливье нефтяное загрязнение водной толщи также находится на высоком уровне, превышая ПДК в среднем в 5 – 6 раз. Аномальная концентрация НП, превысившая предельно-допустимый уровень в 98 раз, отмечена в 2009 г. в

поверхностном слое водной толщи в районе г. Геленджик. В прибрежной части часто обнаруживаются концентрации НП, составляющие 10 – 30 раз.

Исходя из состава парафиновых углеводородов, обнаруженных в пробах воды с аномально высокими концентрациями НП, следует, что они имели преимущественно нефтяное происхождение, так как индекс нечётности – СРІ (отношение нечётных к чётным

Повышенное загрязнение данного района обусловлено расположением здесь якорной стоянки, где происходит перевалка грузов, а также интенсивным судоходством. В 1999 – 2008 гг., когда загрязнение северо-восточного побережья Чёрного моря находилось на наиболее низком уровне, составляя в среднем 1.2 ПДК, в ряде районов (Анапа, Туапсе и Дагомыс) концентрации НП практически постоянно превышали ПДК в 2 – 3 раза (рис. 2-II).

гомологам в высокомолекулярной области) не превышал 1 [4]. Отношение площадей разделённых и неразделённых соединений («забор»/«горб») свидетельствует о присутствии в исследуемых пробах воды как сравнительно свежего, так и глубоко трансформированного нефтяного загрязнения.

В глубоководном районе концентрации НП за весь период наблюдений варьировали в основном в интервале $<0.015 - 0.20$ мг/л. В единичных пробах воды фиксировались концентрации более 10 ПДК. В 52 % проанализированных проб воды концентрации НП были ниже ПДК.

Вертикальное распределение нефтяного загрязнения в водной толще всего исследуемого побережья не имеет чётко выраженной тенденции. Только в районе с наиболее высоким уровнем загрязнения (Анапа –Новороссийск) более высокие концентрации НП чаще обнаруживаются в поверхностном слое водной толщи, что характерно при поступлении свежего нефтяного загрязнения.

Существенным фактором, влияющим на распределение загрязняющих веществ, как по горизонтали, так и по вертикали водной толщи в прибрежных районах Чёрного моря,

являются прибрежные антициклонические вихри, формирующиеся между основным черноморским течением и берегом. Они образуют прибрежные зоны конвергенции, в которых аккумулируются загрязняющие вещества [7]. Таким образом, в прибрежной части шельфовой зоны кавказского побережья в компактных или протяжённых пятнах загрязнённых вод создаются условия для вовлечения токсических компонентов в трофические цепи, увеличивается время контакта загрязняющих веществ с гидробионтами, что приводит к накоплению токсикантов в органах и тканях промысловых черноморских рыб.

Загрязнение донных отложений прибрежной акватории российского Причерноморья исследовалось в различные сезоны 2001 – 2010 гг. Диапазон обнаруженных концентраций НП находился в пределах $<0.015 - 2.67$ г/кг сухой массы. В среднем в донных отложениях побережья концентрации НП в различные годы составляли $0.19 - 0.78$ г/кг (рис. 3).

Максимальное загрязнение обнаружено в 2008 г. В остальные годы концентрации НП в среднем по исследуемому побережью находились в сравнительно узких пределах – $0.19 - 0.41$ г/кг.

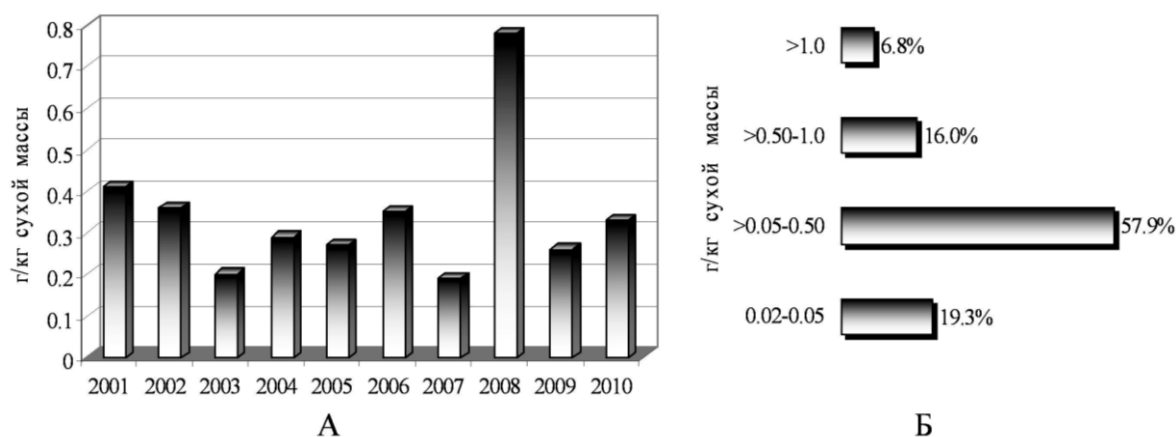


Рис. 3 Динамика нефтяного загрязнения (А) и частота встречаемости различных концентраций нефтепродуктов (Б) в донных отложениях северо-восточной части Чёрного моря в 2001 – 2010 гг.

Fig. 3 Dynamics of mineral oil pollution (А) and the concentration variety of petroleum products (Б) in the bottom sediments of the north-eastern Black Sea in 2001 – 2010

Содержание НП российскими нормативными документами не регламентируется,

поэтому оценку степени загрязнения проводили в соответствии с зарубежными нормами, так

называемым «голландским листам», которые используются организациями Росгидромета [1]. В соответствии с этими нормами, частота встречаемости концентраций НП в донных отложениях, не превышающих допустимый уровень (0.05 г/кг), составляла менее 20 % от проанализированных за весь период наблюдений проб донных отложений (рис. 3-Б). Наиболее часто (почти 60 %) фиксировались концентрации НП в пределах $>0.05 - 0.50$ г/кг сухой массы. Максимальное загрязнение в большинстве случаев отмечается в донных отложениях в районе пос. Южная Озеревка и на выходе из Цемесской бухты, т.е. в том же районе, где фиксируется и максимальное загрязнение водной толщи (рис. 4).

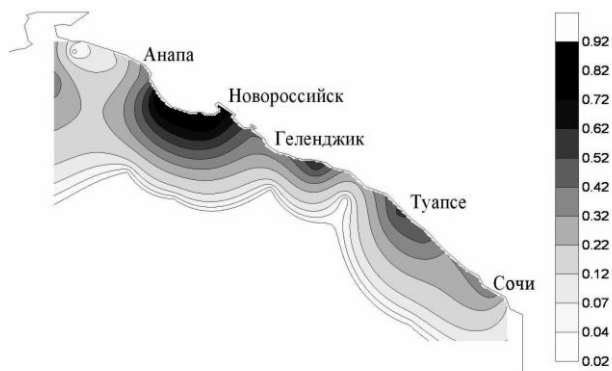


Рис. 4 Пространственное распределение нефтепродуктов в донных отложениях прибрежной акватории северо-восточной части Чёрного моря, г/кг сухой массы (по усреднённым данным 2001 – 2010 гг.)
Fig. 4 Petroleum distribution in the bottom sediments over the north-eastern coast of the Black Sea

Однако пространственное распределение нефтяного загрязнения прибрежных донных отложений зависит не только от масштабов поступления нефтепродуктов, но и от гранулометрического состава донных осадков, определяющего их адсорбционную способность. Например, в Керченском предпроливье, где уровень нефтяного загрязнения водной толщи довольно высок, донные отложения загрязнены в меньшей степени, чем в других районах побережья. Это обусловлено преобладанием в предпроливье грубодисперсных осадков, представленных в основном песком и ра-

кушей, обладающих низкой адсорбционной способностью.

Повышенное загрязнение донных отложений нефтепродуктами характерно также для прибрежных районов пос. Архипо-Осиповка, г. Туапсе и г. Сочи, где в осадках преобладают мелкодисперсные илы (рис. 4).

Характеристика загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами. Загрязнение воды и донных отложений прибрежной акватории оценивали по сумме концентраций 14 полиаренов: нафталина, 2-метилнафталина, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, трифенилена, хризена, бенз(b)флуорантена, бенз(k)флуорантена, бенз(a)пирена, бенз(g,h,i)перилена, дибенз(a,h)антрацена.

В различные сезоны 2006 – 2010 гг. суммарные концентрации ПАУ в морской воде варьировали от 0.3 до 146 нг/л, среднегодовые концентрации ПАУ менялись от 6.5 до 37 нг/л. Массовая доля канцерогенных ПАУ в сумме идентифицированных соединений в отдельных пробах воды менялась от 0.2 до 38.6 %. Встречаемость бенз(a)пирена, относящегося к наиболее опасным соединениям из-за высокой канцерогенной активности, составляла в среднем 32.7 %. Но ни в одной из исследованных проб воды концентрации бенз(a)пирена не превышали допустимые нормы – 5 нг/л. Не превышали ПДК для воды рыбохозяйственных водоёмов и концентрации нафталина – 4 мкг/л. Для остальных ПАУ нормативные документы не установлены.

Присутствие ПАУ отмечается по всей прибрежной акватории Чёрного моря. Наиболее высокие концентрации полиаренов обнаруживаются в воде у пос. Южная Озеревка и Джубга, г. Геленджик и г. Туапсе (рис. 5 А).

Известно, что присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено как естественными, так и антропогенными процессами. Для оценки происхождения обнаруженных ПАУ используются различные соотношения между углеводородами антропогенного и природного происхождения [2, 3, 6, 12].

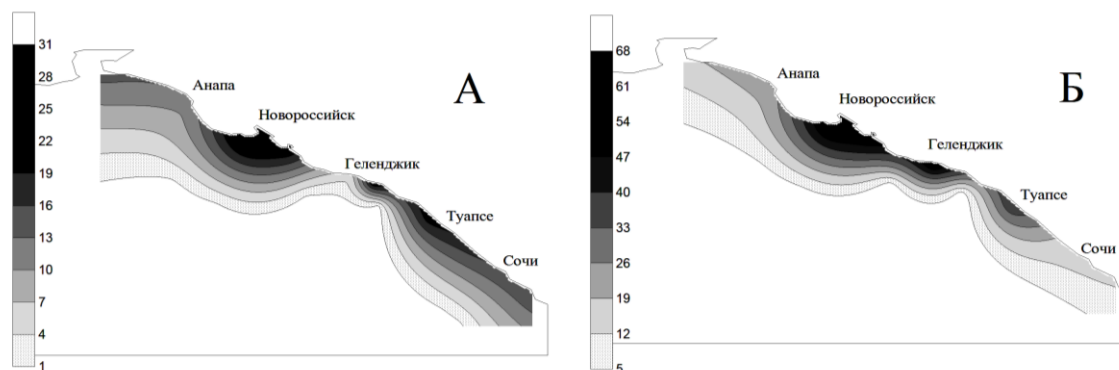


Рис. 5 Пространственное распределение ПАУ в воде (нг/л) – А, в донных отложениях (мкг/кг сух. массы) - Б прибрежной акватории северо-восточной части Чёрного моря по усредненным данным 2006 – 2010 гг.

Fig. 5 Distribution of polyaromatic hydrocarbons in the water (ng/l): А – bottom sediments (µg/kg dry weight): Б – over the north-eastern coast of the Black Sea (based on the averaged data obtained in 2006 – 2010)

В настоящей работе для расчёта индекса «техногенности» ПАУ использовалось отношение концентраций суммы флуорантена и пирена к сумме фенантрена и хризена. Преобладание «техногенных» ПАУ соответствует значениям индекса >1 [5].

В то же время «техногенные» ПАУ могут иметь нефтяное или пиролитическое происхождение. Присутствие нефтяных и пирогенных соединений оценивали по индексу «пирогенности», рассчитанному по отношению флуорантена к сумме флуорантена и пирена, и характеризующему преобладание полиаренов пирогенного происхождения при значениях индекса <0.5 .

В воде прибрежной акватории в основном преобладали 2^x-4^x -ядерные соединения (фенантрен, флуорантен, нафталин, флуорен), концентрации которых в сумме составляли в среднем более 80 % от суммарной концентрации ПАУ. Для большинства проб воды величина отношения флуорантен/(флуорантен+пирен) была больше 0.5, что позволяет сделать вывод о нефтяном происхождении обнаруженных полиаренов.

В донных отложениях, по данным наблюдений 2006 – 2010 гг., концентрации суммы идентифицированных ПАУ находились в диапазоне от 1.69 до 123 мкг/кг сухой массы. Среднегодовые концентрации ПАУ в исследу-

емый период менялись от 28.6 до 41 мкг/кг сухой массы. Концентрации полиаренов в донных отложениях на участке от пос. Южная Озереевка до г. Туапсе в 3 – 4 раза превышали концентрации ПАУ, фиксируемые на остальных участках (рис. 5 Б). Канцерогенные ПАУ в донных отложениях составляли 33.8 – 90 % от суммы идентифицированных соединений. Доля бенз(а)пирена была незначительной – в среднем 0.7 % от суммы ПАУ, однако его встречаемость в донных отложениях превышала 90 %.

Преобладание «техногенных» соединений наблюдалось в донных отложениях практически по всей прибрежной акватории Чёрного моря. Среди обнаруженных ПАУ преобладали флуорантен, хризен, бенз(б)флуорантен, флуорен, трифенилен. Массовая доля «тяжёлых» $4^x - 6^{III}$ -ядерных ПАУ, образующихся в основном в результате пиролитических процессов, в среднем составляла 64 %, а их встречаемость была в 2 – 4 раза выше, чем в воде. Однако индекс «пирогенности» для всех проб донных отложений превышал значение - 0.5, что предполагает присутствие в донных отложениях не только пирогенных, но и нефтяных ПАУ.

Закключение. Исследования нефтяного загрязнения водной среды северо-восточной части Чёрного моря показали, что в последние

два года отмечается увеличение загрязнения по сравнению с предыдущим периодом наблюдений (1999 – 2008 гг.) в среднем почти в 2 раза. К наиболее загрязнённым районам моря относятся участки от пос. Южная Озереевка до пос. Архипо-Осиповка и Керченское предпроливье. Максимальное загрязнение донных отложений в большинстве случаев наблюдений отмечается

в районе пос. Южная Озереевка и на выходе из Цемесской бухты.

Наиболее высокие концентрации полиаренов обнаруживаются в воде у пос. Южная Озереевка и Джубга, г. Геленджик и г. Туапсе. Концентрации полиаренов в донных отложениях на участке от пос. Южная Озереевка до г. Туапсе в 3 – 4 раза превышают концентрации ПАУ, фиксируемые на остальных участках.

1. *Качество морских вод по гидрохимическим показателям*. Ежегодник 2004. – М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. – С. 11.
2. *Немировская И. А.* Углеводороды в экосистеме Белого моря // *Океанология*. – 2005. – **45**. – № 5. – С. 678 – 688.
3. *Немировская И. А., Аникиев В. В., Теобальд Н., Раве А.* Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // *ЖАХ*. – 1997. – **52**. – № 4. – С. 392 – 396.
4. *Немировская И. А., Бреховских В. Ф.* Генезис углеводородов во взвеси и в донных осадках северного шельфа Каспийского моря // *Океанология*. – 2008. – **48**, № 1. – С. 48 – 58.
5. *Павленко Л. Ф., Скрыпник Г. В., Кленкин А. А., Корпакова И. Г.* Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами // *Вопросы рыболовства*. – 2008. – **9**. – №4 (36).
6. *Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л.: Гидрометеоздат, 1988. – 224 с.
7. *Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Чёрного моря* / Гл. ред. И.Ф. Глумов, М.В. Кочетков. – М.: Недра, 1996. – 502 с.
8. *ФР.1.31.2005.01511* «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод».
9. *ФР.1.31.2005.01512* «Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов».
10. *ФР.1.31.2007.03548* «Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов».
11. *ФР.1.31.2007.03947* «Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».
12. *Чернова Т. Г.* Углеводородные ассоциации в экосистеме Чёрного моря // *Океанология*. – 1993. – **33**, № 1. – С. 79 – 85.

Поступила 15 августа 2011 г.

Забруднення прибережної акваторії Російського Причорномор'я нафтовими компонентами. А. А. Ларін, Л. Ф. Павленко, Г. В. Скрипник, І. Г. Корпакова. За наслідками досліджень, проведеним в північно-східній частині Чорного моря в різні сезони 1993 – 2010 рр., дана характеристика забруднення водної товщі і донних відкладень Російського Причорномор'я нафтовими компонентами (вуглеводнями і смолянистими речовинами) і поліциклічними ароматичними вуглеводнями (ПАВ).

Ключові слова: північно-східна частина Чорного моря, забруднення, нафтопродукти, поліциклічні ароматичні вуглеводні, водне середовище, донні відкладення.

Oil pollution of the Black Sea coastal environment. A. A. Larin, L. F. Pavlenko, G. V. Skrypnik, I. G. Korpakova. Studies conducted in 1993 – 2010 in the north-eastern Black Sea (Russia) allowed us to characterize pollution of the water and bottom sediments by petroleum components (hydrocarbons and resins), in particular, by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH).

Key words: North-eastern Black Sea, pollution, petroleum products, polycyclic aromatic hydrocarbons, water environment, bottom sediments