

АНАЛИЗ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ (НЕФТЕПРОДУКТОВ, ФЕНОЛОВ, СПАВ, ХОП, ПАУ, ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ДР.) В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ И В ДОННЫХ ОСАДКАХ ГЕЛЕНДЖИКСКОЙ И ГОЛУБОЙ БУХТ

Часовников В.К.¹, Чжу В.П.¹, Очередник О.А.¹

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Программа исследований 3-го этапа экспедиции «Черное море-2017» нацелена на получение данных о содержании и изменчивости техногенных загрязнений (нефтепродуктов, фенолов, детергентов, тяжелых металлов и др.) в прибрежной зоне моря.

Цель работы – оценка уровня загрязняющих веществ в водной толще и донных осадках на пробных полигонах северо-восточной части Черного моря.

Основные задачи работы:

- организация и проведение экспедиционных исследований;
- отбор проб воды и грунта;
- выполнение комплекса химико-аналитических исследований проб донных отложений и морской воды в стационарной лаборатории;
- обработка, интерпретация аналитических данных, оценка состояния морской среды.

Экспедиционные исследования выполнялись в прибрежной зоне Черного моря на акватории Геленджикской и Голубой бухт в весенний и летний периоды. Схема расположения станций полигонных съемок представлена на рисунке 3.1.

¹ Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН E-mail: chasovn@mail.ru

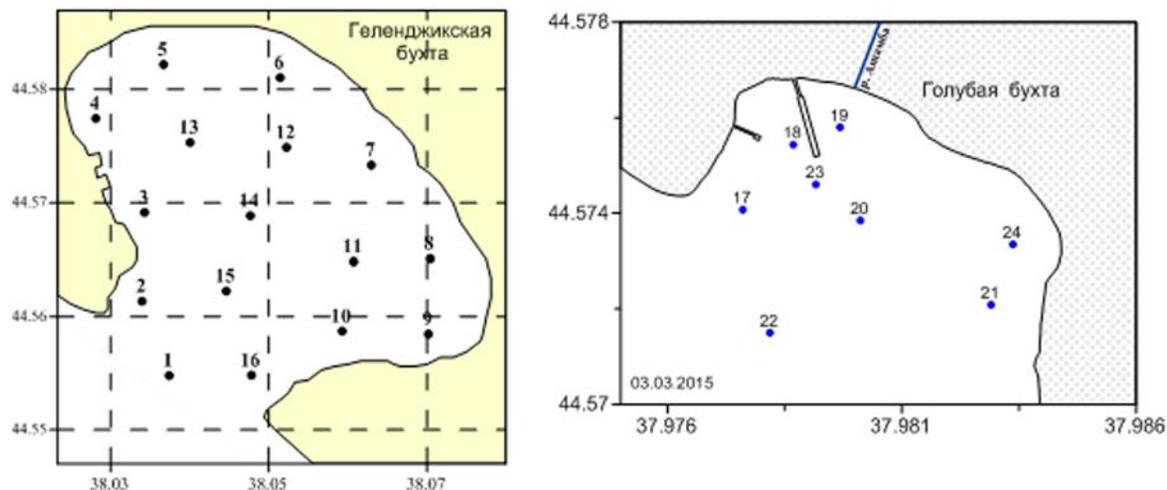
**РИС. 3.1.**

Схема расположения станций на полигонах в Геленджикской и Голубой бухтах

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения гидрохимических параметров в поверхностных водах были использованы стандартные методы, принятые в морских экспедиционных работах (РД 52.10.243-92, Руководство по химическому анализу морских вод, 1993).

Отбор проб в море проводился пластиковыми батометрами Нискина в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 «Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод». Сразу после отбора пробу переливали в посуду для хранения проб по ГОСТ 17.1.5.04-81 «Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия», в зависимости от определяемого компонента.

Пробы морской воды на содержание тяжелых металлов отбирались в пластиковые емкости. Перед отбором емкость трижды ополаскивалась пробой, затем заливалась проба. Консервация проб осуществлялась сразу после отбора. Консервация производится 1М раствором соляной кислоты (4.4. мл кислоты на 200 мл пробы), чтобы после добавления кислоты рН пробы составлял 2. На остальные техногенные загрязнения отбор проб осуществлялся в стеклянную тару согласно методике определения соответствующих химических параметров.

Нефтепродукты. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов осуществляется по методике ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Метод основан на экстракции нефтепродуктов гексаном из пробы воды и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат-02 ЗМ». Диапазон измерений – 0.005-50 мг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 25%.

Фенол. Измерение массовой концентрации осуществляем по методике ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Метод основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом, реэкстракции их в водный раствор гидроксида натрия и измерении их содержания по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». Диапазон измерений – 0.0005-25 мг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 40 %.

Детергенты. Измерение массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) осуществляем по методике ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000. Метод основан на экстракции хлороформом ионных пар АПАВ с красителем акридиновый желтый и измерении массовой концентрации АПАВ в полученном экстракте флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02 ЗМ». Диапазон измерений – 0.025-2 мг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 40%.

Ртуть (Hg). Измерение массовой концентрации ртути осуществляется по РД 52.10.243-92 методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии ААС (анализатор ртути «Юлия-5 КМ»). Диапазон измерений – 0.016-0.12 мкг/л. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 25 %.

Общий марганец и железо определялся фотометрически с применением формальдоксима и феррозина.

Тяжелые металлы. Измерение массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, кадмия и свинца осуществляется по методике ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) КВАНТ-2А. Метод основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого металла при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в пламени. Диапазон измерения – от 0.01 мг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 30 %.

Бенз(а)пирен. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых и сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуориметрическим детектированием осуществляется по методике ПНД Ф 14.1:2:4.186-02. Метод основан на экстракции бенз(а)пирена из проб воды гексаном, концентрировании экстракта, при необходимости очистки его методом колоночной хроматографии, и определении бенз(а)пирена методом ВЭЖХ. Диапазон измерения – 0.5 – 500 нг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 45 %.

Пестициды (ХОП и ПХБ). Измерение массовой концентрации хлорорганических пестицидов (ХОП) и полихлорированных бифенолов (ПХБ) в пробах питьевых, при-

родных и сточных вод методом газовой хроматографии осуществляется по методике ПНД Ф 14.1:2:4.204-04 с использованием электронно-захватного детектора после количественного извлечения анализируемых соединений гексаном и концентрирования экстракта. Диапазон измерения – 0.00001–0.05 мг/дм³. Погрешность метода на уровне предела обнаружения – 60 % (Газовый хроматограф «Кристалюкс-4000М»).

Для аналитических определений использовалось оборудование Лаборатории химии ЮО ИО РАН:

- Атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ-2А»
- Жидкостной хроматограф «Люмекс»
- Газовый хроматограф «Кристалюкс-4000М»
- Флюорат 02 3М
- Анализатор ртути «Юлия-5 КМ»
- Фотоколориметры: Nash (Германия), КФК 3
- Титраторы: Metrohm (Германия), АТП-02 (Россия)
- Цифровая бюретка: «Digitrate 810» (США), «Аквилаб» (Россия)
- рН-метр И-500, WDW-330 i (Россия, Германия)
- Концентратомер (ИК) КН-2М
- Электронные весы AV264С (США)
- Деионизатор: Simplicity 185, D-301.
- Пластиковые 5-литровые батометры Нискина
- Дночерпатель Петерсена
- Оборудование, необходимое для функционирования химической лаборатории (дистилляторы, вытяжные шкафы, сушильные шкафы, химическая посуда и пр.).

В общей сложности выполнено около 1250 определений химических параметров в воде и грунте.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Прибрежные воды морей издавна активно эксплуатируются человеком, что ставит состояние их экосистем в прямую зависимость от характера этой деятельности. Изменения экологической обстановки в прибрежной зоне Черного моря требуют более тщательного изучения гидрохимического режима вод, гидрологической структуры и системы циркуляции вод (Sorokin, 2002; Часовников, Лукашов, 1994; Часовников, 2007; Часовников и др., 2016).

Выше нормы ПДК в 2017 году зафиксированы максимальные значения техногенных загрязнений для железа, марганца, свинца и ртути (таблица 3.1). Остальные изученные загрязняющие вещества находились в воде в концентрациях ниже ПДК.

В таблице 3.1 представлены минимальные, максимальные, средние за год величины, зафиксированные в Геленджикской и Голубой бухтах и отношения их средних значений, из которых видно, во сколько раз отличается содержание техногенных загрязнений в различных бухтах. В целом можно отметить более повышенный фон содержания техногенных загрязнений в водах Геленджикской бухты.

Так, например, средние концентрации для нефтепродуктов отличаются в 1.6 раза, фенола в 1.2 раза, железа в 3 раза, ртути в 2 раза, свинца в 1.7 раза, сумма ХОП - в 1.7 раза. Эти соотношения говорят о том, во сколько раз больше воды Геленджикской бухты подвержены антропогенной нагрузке по каждому из исследованных техногенных загрязнений по сравнению с Голубой бухтой.

Выполненные полигонные съемки отчетливо показывают характерное влияние малых рек и берегового стока, а также наиболее загрязненные участки бухт.

На рисунках 3.2 и 3.3 представлены распределения свинца и цинка в водах акватории Геленджикской и Голубой бухт по данным, полученным 13 июля 2017 года.

Из наиболее загрязненных участков акватории в Геленджикской бухте следует выделить в первую очередь юго-восточный район, прилегающий к месту впадения реки Су-Аран, где, по всей видимости, происходит наиболее интенсивное антропогенное воздействие и, как следствие, накопление загрязнений в осадках. Для Голубой бухты накопление загрязняющих веществ приурочено к пирсу ЮО ИО РАН и впадению реки Ашамба.

Исследования концентраций техногенных загрязнений в районе Геленджика показывают, что уровень содержания тяжелых металлов, нефтепродуктов, фенолов в 1,5-2 раза выше для акваторий с затрудненным водообменом и повышенной рекреационной нагрузкой по сравнению с другими прибрежными водами.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РАЙОНЕ Г. ГЕЛЕНДЖИК

Для донных отложений морских акваторий в российских территориальных водах в настоящее время не существует нормативно закрепленных характеристик их качества по уровню концентраций загрязняющих веществ (ЗВ). Хотя содержание ЗВ в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируются, однако существует возможность оценивать степень загрязнения донных отложений в контролируемом районе на основе соответствия уровней содержания ЗВ критериям экологической оценки загрязненности грунтов по «голландским листам» (Neue Niederlandische Liste). Допустимые концентрации (ДК) в соответствии с зарубежными нормами представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.1. Диапазоны изменчивости и среднегодовые значения содержания загрязняющих веществ в воде Геленджикской и Голубой бухт в 2017 г.

Загрязняющее вещество	Геленджикская бухта, $C_{(гел)}$			Голубая бухта, $C_{(гол)}$			Отношение средних значений $\frac{C_{(гел)}}{C_{(гол)}}$
	мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.	
Нефтепродукты, мг/л	0.005	0.036	0.018	0.002	0.028	0.011	1.6
Фенол, мкг/л	<0.05	0.4	0.2	<0.05	0.4	0.1	1.2
Детергенты (АПАВ), мг/л	0.000	0.040	0.014	0.000	0.050	0.017	0.8
Взвеш, в-во, мг/л	1.50	80.00	9.51	1.50	25.33	5.11	1.9
Железо (Fe), мг/л	0.004	0.169	0.036	0.003	0.068	0.012	3.0
Марганец (Mn), мг/л	0.008	0.326	0.074	0.004	0.351	0.063	1.2
Ртуть (Hg), мкг/л	0.016	0.250	0.046	0.016	0.070	0.023	2.0
Медь (Cu), мкг/л	0.40	4.02	2.03	0.40	4.30	2.41	0.8
Цинк (Zn), мкг/л	0.20	7.78	1.43	0.20	24.33	3.87	0.4
Кадмий (Cd), мкг/л	1.29	3.15	2.14	1.26	3.93	2.22	1.0
Свинец (Pb), мкг/л	2.00	14.34	5.07	2.00	5.49	2.91	1.7
Бенз(а)пирен, нг/дм ³	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	1.0
α -ГХЦГ (α -НСН), нг/дм ³	<0.1	0.6	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	2.2
γ -ГХЦГ (γ -НСН), нг/дм ³	<0.1	0.7	0.3	<0.1	0.2	0.1	2.6
β -ГХЦГ (β -НСН), нг/дм ³	<0.1	0.6	0.3	<0.1	0.4	0.2	1.4
4,4'-DDE, нг/дм ³	<0.1	1.6	0.5	<0.1	0.6	0.3	1.7
4,4'-DDD, нг/дм ³	<0.1	0.8	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	3.3
4,4'-DDT, нг/дм ³	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0
Гептахлор, нг/дм ³	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.0
Гексахлорбензол (ГХБ), нг/дм ³	<0.1	0.3	0.2	<0.1	0.2	0.1	1.3
Σ Pesticides, нг/дм ³	0.8	3.7	1.9	0.8	1.7	1.1	1.7

* Зафиксированные превышения ДК выделены в таблице серым цветом.

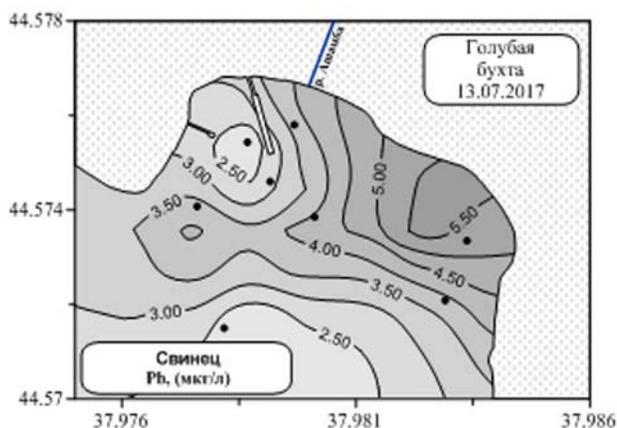
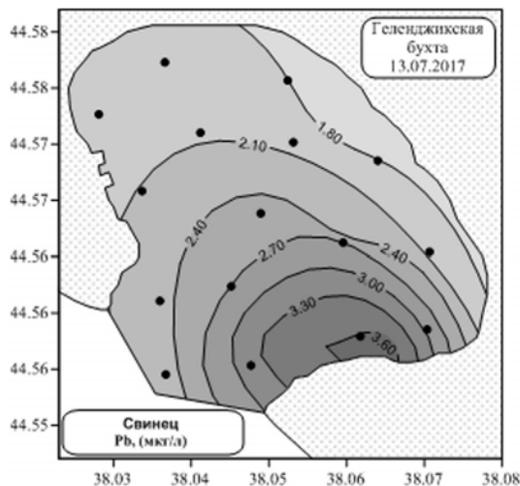


РИС. 3.2.

Содержание в воде свинца (мкг/л) в Геленджикской (слева) и Голубой (справа) бухтах 13 июля 2017 г.

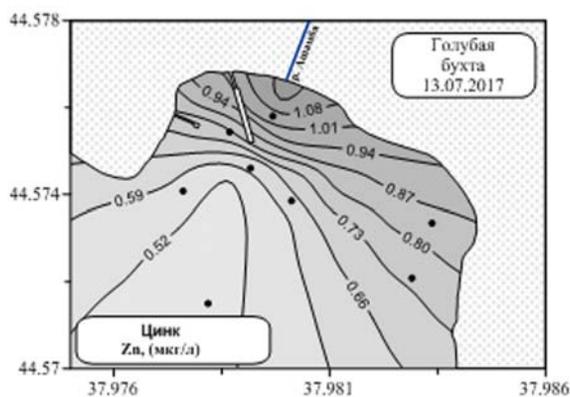
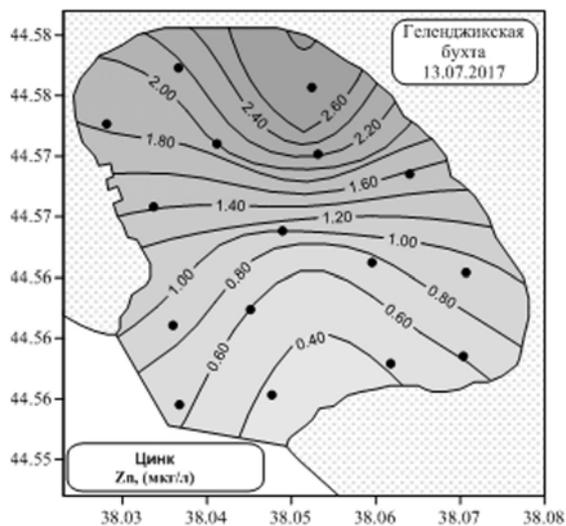


Рис. 3.3.

Содержание в воде цинка (мкг/л) в Геленджикской (слева) и Голубой (справа) бухтах 13 июля 2017 г.

Таблица 3.2. Допустимые концентрации загрязняющих веществ в донных отложениях водоемов в соответствии с зарубежными нормами

Загрязняющее вещество	ДК*	Загрязняющее вещество	ДК*
Ртуть, мкг/г	0,3	Цинк, мкг/г	140
Медь, мкг/г	35	Свинец, мкг/г	85
Никель, мкг/г	35	Нефтепродукты, мкг/г	50
Кадмий, мкг/г	0,8	Бенз(а)пирен, нг/г	25
Кобальт, мкг/л	20	γ-ГХЦГ(линдан), нг/г	0,05
Хром, мкг/л	100	Σ ДДТ, ДДД и ДДЭ, нг/г	2,5

ДК* - (Neue Niederl...; Warmer, van Dokkum, 2002)

В 2017 году были выполнены исследования уровней содержания загрязнений донных осадков в Геленджикской и Голубой бухтах (схему станций см. на рис. 3.1). Для оценки экологического состояния в поверхностном слое осадков (0-5 см) выполнены определения содержания: нефтепродуктов (НП), тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb, Mn, Fe).

В таблице 3.3 приведены статистические данные уровня загрязняющих веществ для донных осадков в акватории Геленджикской и Голубой бухт. На рисунках 3.4 – 3.5, как и для воды (см. рис. 3.2 и 3.3), приводится распределение концентраций свинца и цинка в донных осадках на исследуемых полигонах.

В 2017 году только для нефтепродуктов в Геленджикской бухте (табл. 3.3) были зафиксированы величины выше существующих норм (Neue Niederl...). Превышение допустимых концентраций для остальных техногенных загрязнений не обнаружено. Содержание железа и марганца не лимитируются современными нормативными документами.

Для сравнения, в таблице 3.3 приводятся данные о величинах содержания загрязняющих веществ в донных осадках Голубой и Геленджикской бухт – акваторий с разным уровнем антропогенного воздействия.

В целом следует отметить, что для донных осадков Геленджикской бухты характерен повышенный фон содержания техногенных загрязнений (ТЗ), по сравнению с Голубой бухтой (табл. 3.3, рис. 3.4 и 3.5). Превышение концентраций ЗВ в Геленджикской бухте по сравнению с Голубой (С_{гел}/С_{гол}) составляет: для нефтепродуктов в 1.8 раза, кадмия – 2,3, цинка – 2.2, меди почти в 2 раза.

Данные по уровню концентраций загрязняющих веществ, полученные в 2017 году, хорошо согласуются с полученными ранее результатами (Часовников и др., 2015, 2016).

Таблица 3.3. Диапазоны изменчивости и среднегодовые значения содержания загрязняющих веществ в донных осадках Геленджикской и Голубой бухт в 2017 г.

Загрязняющее вещество	Геленджикская бухта, $C_{(гел)}$			Голубая бухта, $C_{(гол)}$			Отношение средних значений $\frac{C_{(гел)}}{C_{(гол)}}$
	мин.	макс.	средн.	мин.	макс.	средн.	
Нефтепродукты, мг/кг	5	74.6	10.28	5	10.91	5.74	1.8
Марганец (Mn), мг/кг	0.16	0.44	0.30	0.16	0.4	0.26	1.2
Железо (Fe), мг/кг	1.63	9.85	4.73	1.54	3.26	2.25	2.1
Медь (Cu) мкг/г	2.02	21	7.34	2.1	7.22	3.73	1.97
Цинк (Zn) мкг/г	5.48	53.8	20.61	4.93	15.84	9.45	2.2
Кадмий (Cd) мкг/г	0.02	0.35	0.05	0.02	0.05	0.02	2.3
Свинец (Pb) мкг/г	2.59	11.25	5.60	2.14	4.72	3.54	1.6

Зафиксированные превышения ДК выделены в таблице серым цветом.

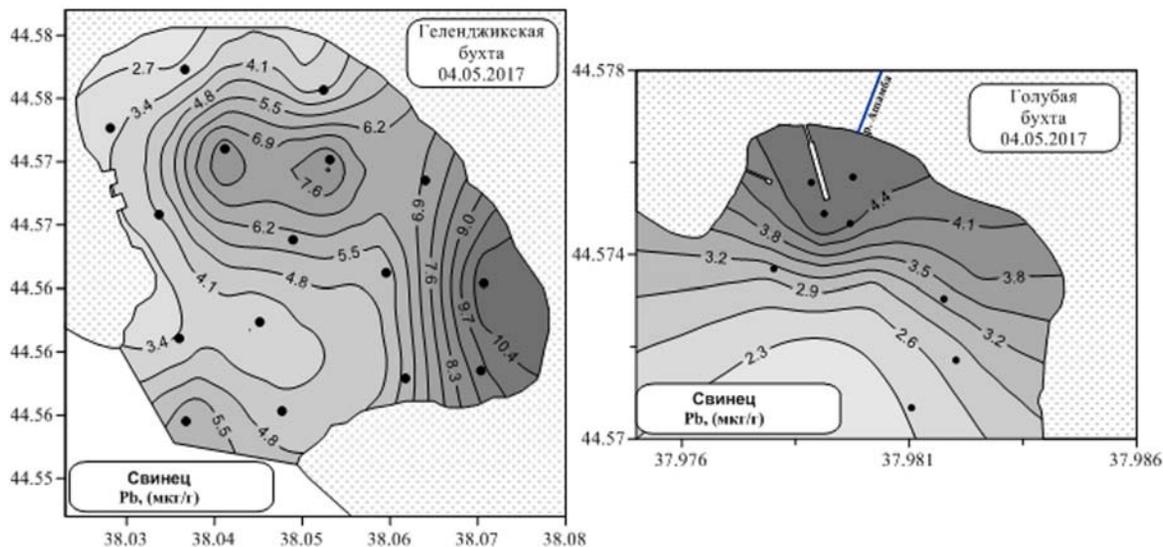
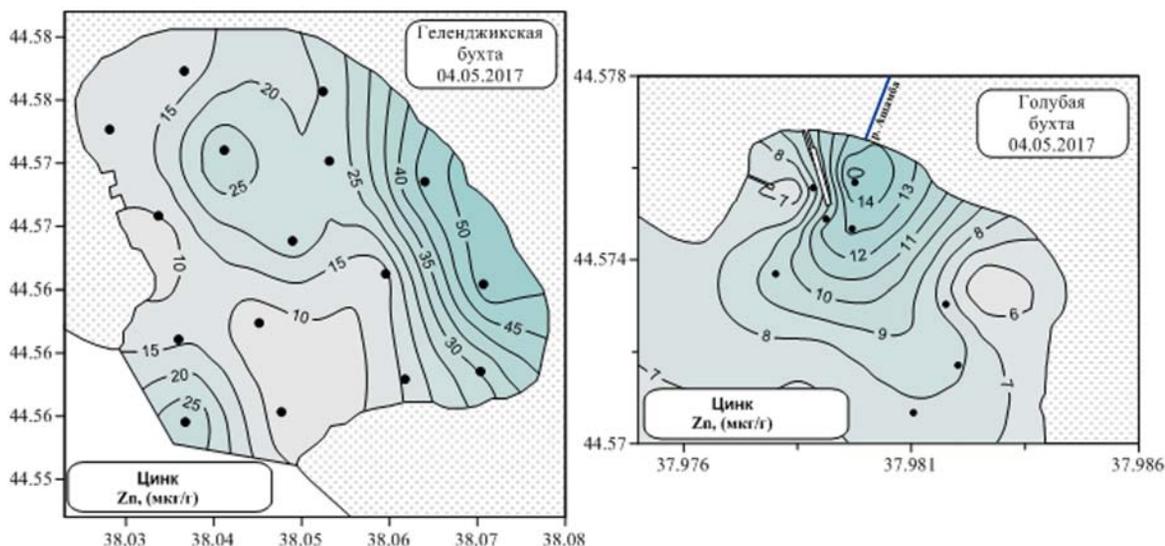


Рис. 3.4.

Распределение свинца (мкг/г) в донных осадках Геленджикской (слева) и Голубой (справа) бухт 4 мая 2017 г.

**РИС. 3.5.**

Распределение цинка (мкг/г) в донных осадках Геленджикской (слева) и Голубой (справа) бухт 4 мая 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для прибрежных вод моря в районе г. Геленджик средние величины загрязняющих веществ не имеют устойчивого превышения существующих норм предельно допустимых концентраций. За весь период наблюдений в 2017 году только для марганца, зафиксированы средние за год концентрации выше ПДК.

Тем не менее, полученные диапазоны изменчивости загрязняющих веществ показывают, что для вод Геленджикской и Голубой бухт часто наблюдаются локальные максимумы концентраций, превышающие нормы ПДК. Так, за период 2017 г. зафиксировано превышение нормы содержания для таких параметров, как железо, марганец, свинец и ртуть.

Сравнительный анализ концентраций ЗВ в водах Геленджикской и Голубой бухт показывает, что уровень техногенных загрязнений этих акваторий отличается существенным образом. Для Геленджикской бухты в целом следует отметить стабильно повышенный фон содержания практически всех загрязняющих веществ. Например, для 2017 года расхождения наблюдаемого химического фона ЗВ в Геленджикской бухте по сравнению с Голубой бухтой (*Сгел/Сгол*) составляет: для нефтепродуктов в 1.6 раза, фенола в 1.2 раза, железа в 3 раза, ртути в 2 раза, свинца в 1.7 раза, сумма ХОП - в 1.7 раза.

В донных осадках Геленджикской бухты выше нормы допустимых концентраций зафиксированы значения величин содержания нефтепродуктов, что говорит о загрязнении акватории в районе г. Геленджик нефтяными углеводородами.

Области повышенных величин содержания ТЗ в донных отложениях, как правило, совпадают с наиболее часто встречающимися максимумами ЗВ в поверхностных водах. Для осадков Геленджикской бухты характерны более высокие уровни концентраций техногенных загрязнений, чем для Голубой бухты.

Из наиболее загрязненных участков акватории в Геленджикской бухте следует выделить в первую очередь юго-восточный район, прилегающий к месту впадения реки Су-Аран, где происходит наиболее интенсивное антропогенное воздействие и, как следствие, накопление загрязнений в осадках.

Для распределения различных загрязняющих веществ в грунтах акватории Голубой бухты характерен максимум величин в районе причала ЮО ИО РАН, что связано с постоянным источником поступления ЗВ, которым является стоянка судов и вынос реки Ашамба с аккумуляцией взвеси в этом районе.

Выполненные в течение 2017 года работы по исследованию уровня содержания загрязняющих веществ в водной толще и в донных осадках Геленджикского района позволили собрать обширный материал, требующий дальнейшей обработки. Высокие концентрации загрязняющих веществ в донных осадках являются следствием их постепенного накопления в течение десятилетий в условиях непрерывного процесса поступления этих веществ в результате антропогенного воздействия на морскую среду.

Различные условия водообмена и уровни техногенной нагрузки формируют особенности гидрохимического режима, характерные для каждого из исследуемых районов. Полученные результаты говорят о реальном негативном воздействии хозяйственной деятельности человека на гидрохимический режим акваторий с затрудненным водообменом. Проведенный цикл гидрохимических исследований указывает на необходимость мониторинга этих участков побережья, чтобы иметь представление о степени вероятности возникновения негативных явлений, связанных с процессами накопления техногенных загрязнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243_02 // Гидрометеоздат. СПб. 1993. 264 с.
2. Часовников В.К., Чжу В.П., Очередник О.А., Марьясова Е.С. Оценка уровня техногенных загрязнений в прибрежной зоне Черного моря в районе Геленджика // Океанология. 2016. Т. 56. № 1. С. 76–80.

3. Часовников В.К., Чжу В.П., Очередник О.А., Марьясова Е.С. Загрязнение донных осадков в прибрежной зоне северо-восточной части Черного моря // XXI Международная научная конференция (школа) по морской геологии «Геология морей и океанов» (16–20 ноября 2015 г.). Москва. ИО РАН, 2015.
4. Часовников В.К. Гидрохимический режим акваторий с затрудненным водообменом в условиях антропогенной нагрузки // М-лы конф.: Проблемы управления и устойчивого развития прибрежной зоны моря. Геленджик. 2007. С. 295-298.
5. Часовников В.К., Лукашев Ю.Ф. Гидрохимический режим прибрежной части Черного моря в районе Большого Геленджика // Сб. Комплексные исследования техногенного загрязнения в прибрежной зоне Кавказского шельфа Черного моря. Роскомнедра: ГПНИПИОкеангеофизика. Геленджик. 1994. С. 56-67
6. Neue Niederlandische Liste. Altlasten Spektrum 3/95.
7. Sorokin Yu. The Black Sea. Ecology and Oceanography // Backhuys Publishers. Leiden. 2002. P. 875.
8. Warmer H., van Dokkum R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and practice 2001, RIZA report 2002.009. Lelystad, 2002. 77 p.