

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОД СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ КАСПИЙСКОГО МОРЯ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Е.О. Островская, О.И. Зорникова, И.Г. Радованова, Н.С. Чернышова

Введение

Одним из основных загрязнителей Каспийского моря является нефть [16]. Е.С. Лебедева отнесла северную часть Каспийского моря к прибрежным районам с высоким уровнем содержания углеводородов [9]. Она приводит следующие цифры для средней концентрации углеводородов (УВ) в морской воде: 70-200 мкг/л, для максимальной – 250-1540 мкг/л.

Неблагоприятное воздействие углеводородов, особенно в концентрациях 0,001-10 мг/л, сказывается различными способами на организм человека, животный мир, водную растительность, физическое, химическое и биологическое состояние водоема [15]. Наибольшую опасность представляют полициклические конденсированные углеводороды типа бенз/а/пирена, обладающие канцерогенными свойствами.

Основными источниками поступления УВ в Северный Каспий традиционно считаются речной сток, морской транспорт и нефтегазодобывающая промышленность [8, 12, 16]. На рубеже XX-XXI веков произошло существенное сокращение поступления нефтепродуктов (НП) в Северный Каспий со стоком р. Волги. В период 1977-1993 гг. сток НП в вершине дельты в среднем за год составил 71,65 тыс. тонн, а в период 1995-2004 гг. – 54,8 тыс. тонн [23].

На берегах Северного и Среднего Каспия расположено несколько крупных портов. Грузооборот казахстанского порта Актау, расположенного на восточном побережье Каспийского моря, за 2010 год составил 12, 8 млн. тонн сухих и наливных грузов, а в 2011 г. - 12,1 млн тонн. При этом общая перевалка нефти и нефтепродуктов составила 8,32 млн. тонн. Объем паромных перевозок составил 1 млн 433 тыс. тонн [5].

В российских морских портах в 2011 г. было перегружено 9,4 млн.т грузов, из них перевалка нефти и нефтепродуктов составила 4,5 млн. т (+10% к предыдущему году). Грузооборот порта Махачкала вырос на 11,2% до 4,9 млн. т, Астрахань - сократился на 9,8% до 4,1 млн.т. В январе-августе 2012 года их грузооборот составил 7,1 млн. тонн, что на 7,9 процента больше, чем в аналогичный период прошлого года [1].

Добыча нефти на Каспии имеет давнюю историю, но в северной части Каспийского моря она не проводилась в советский период. Первые разведочные скважины на Северном Каспии были пробурены в 2001 году. В 2009 году в западной российской части Северного Каспия было введено в эксплуатацию месторождение им. Ю. Корчагина. Ввод в строй крупнейшего на Каспии месторождения Кашаган, расположенного в восточной казахстанской части Северного Каспия, состоится в 2013 году.

Как видим, объемы транспортировки, разведки и добычи углеводородов в северной части Каспийского моря растут, при этом в ближайшие годы этот рост, несомненно, продолжится. С уверенностью об этом можно говорить в отношении западной части Северного Каспия, где в 2014 году должно быть введено в эксплуатацию месторождение им. В. Филоновского. Активизация морской деятельности ведет к повышению риска нефтяного загрязнения данной акватории, ставшей объектом наших исследований, цель которых состояла в определении загрязнения вод углеводородами.

Материалы и методика

В этой работе представлены результаты анализа загрязнения вод западной части Северного Каспия углеводородами. Анализ проведен на основе материалов производственного экологического мониторинга, проводившегося ОАО «ЛУКОЙЛ» в 1998-2003 гг. (всего 10 экспедиций по 45-50 станций каждая), схема отбора проб представлена на рис. 1.

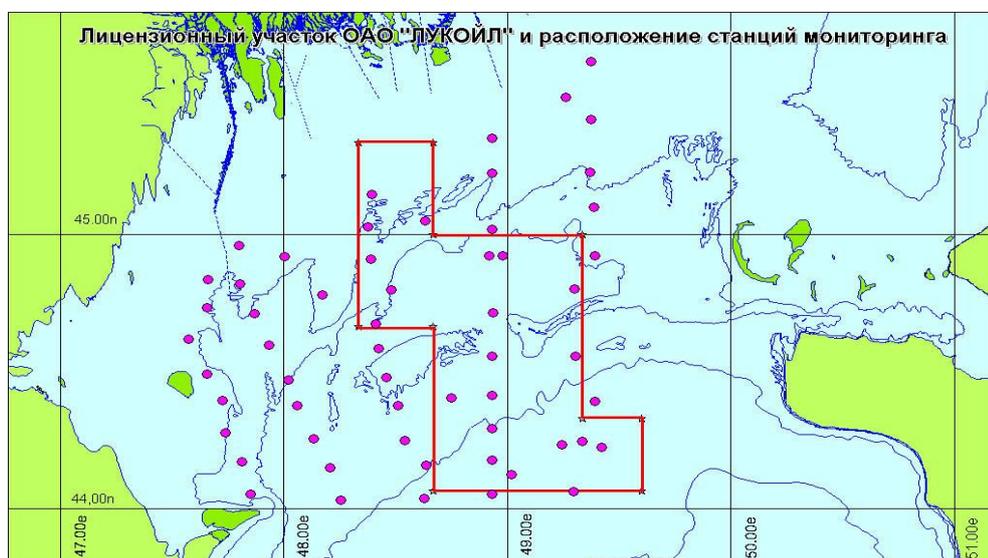


Рис. 1. Схема отбора проб воды в северо-западной части Каспийского моря, 1998-2003 гг. (по данным экологического мониторинга ОАО «ЛУКОЙЛ», линией оконтурен лицензионный участок «Северный»)

Отбор и химический анализ проб воды и донных отложений на содержание углеводородов (алифатических и полициклических ароматических углеводородов - ПАУ), органического вещества (ОВ) проводился по аттестованным методикам [19-22] в специализированных лабораториях организаций Росгидромета, имеющих соответствующие лицензии и аккредитацию государственных органов. Углеводороды (УВ) определяли методом ИК-спектрофотометрии, который принят в нашей стране в качестве арбитражного при анализе нефтяных углеводородов. Обычно определяемые алифатические УВ по сложившейся терминологии приравниваются к нефтяным [4]. Поэтому в дальнейшем обозначение УВ используется для всей суммы алифатических углеводородов (природных и нефтяных), как общепринятое в системе Росгидромета.

Содержание и состав ПАУ определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В пробах определялись нафталин, 2-метилнафталин, 2,6-диметилнафталин, бифенил, фенантрен, антрацен, бенз(а)антрацен, флуорен, флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, хризен, перилен, пирен, бенз(а)пирен. Проведение анализов сопровождалось метрологическим контролем точности результатов измерений в соответствии с требованиями вышеупомянутых методических указаний.

Результаты и обсуждение

В период 1998-2003 гг. в пробах воды, отобранных в северо-западной части Каспийского моря в рамках производственного экологического мониторинга ОАО «ЛУКОЙЛ», концентрация нефтяных углеводородов изменялась в пределах: в

поверхностном слое – от следовых количеств до 427 мкг/л при средней 41,3 мкг/л; в придонном слое – от следовых количеств до 37,1 мкг/л при средней 34,2 мкг/л. В среднем, содержание УВ не превышало ПДК для рыбохозяйственных водоемов - 50 мкг/л [18], хотя в отдельные съемки и на некоторых станциях их концентрации достигали 4 ПДК и выше.

Количество УВ составляло в среднем около 0,5% от общего содержания в воде органического вещества, варьируя от 0 до 19,6 % в поверхностном слое, и от 0 до 4% - в придонном. Такой довольно высокий процент УВ может быть признаком свежего нефтяного загрязнения. Хотя в литературе отмечаются случаи, когда в местах скопления водорослей или в период их цветения наблюдается увеличение количества УВ, приводящее к имитации загрязнения морской воды нефтью [6]. Подобное явление существования зон мелко- и крупномасштабных флуктуаций, превышающих фоновые значения более чем в пять-шесть раз, отмечает и И.А. Немировская [13]. Оно может наблюдаться во многих морских акваториях, включая как открытые океанские воды (Саргассово море) и окраинные моря (Норвежское море), так и внутренние моря (Балтийское, Черное).

Как правило, повышенные концентрации УВ отмечались в северной и западной части исследуемой акватории, прилегающим к мелководным распресненным водам и так называемой «волжской струе» – продолжению Волго-Каспийского канала в глубоководной зоне Северного Каспия. Такое распределение указывает на устойчивое поступление значительной части УВ с волжским стоком. Этому способствуют и преобладающие ветровые и стоковые течения, характерные для северной части моря [2, 3].

В целом, содержание УВ в водах Северного Каспия в 1998-2003 гг. соответствует уровню средне-загрязненных акваторий. Например, в водах Геленджикской бухты концентрации УВ составляют около 100 мкг/л, у побережья Новороссийска и Адлера – варьируют в пределах 10-80 мкг/л [7, 24]. По данным И.А. Немировской и В.В. Сивкова в поверхностных водах юго-восточной части Балтийского моря среднее содержание УВ в прибрежных водах достигает 151 мкг/л, в открытом море – 80,4 мкг/л [14]. В незагрязненных открытых водах океанов (и даже морей) средние концентрации углеводородов гораздо ниже: 6–13 мкг/л [13]. Следует отметить значительное улучшение качества вод Северного Каспия по этому компоненту по сравнению с 80-ми гг. прошлого века, когда среднегодовое содержание УВ в водах Северного Каспия в 1985-1990 гг. составляло 70-210 мкг/л [10], а в районе Бакинской бухты достигало 700 мкг/л [12].

В период 1998-2003 гг. суммарное содержание ПАУ в поверхностном слое воды на исследуемой акватории изменялось от 1,1 до 686 нг/л при среднем за период - 90 нг/л, в придонном слое – менялось от 2,1 до 513 нг/л при среднем 88,7 нг/л (табл. 2). Наибольшими концентрациями среди идентифицированных ПАУ отличались нафталин (масштаб изменчивости – от следовых величин до 621 нг/л на поверхности при средней 38,99 нг/л до 309 нг/л у дна при средней 38,7 нг/л), 2-метилнафталин (масштаб изменчивости – от следовых величин до 173 нг/л на поверхности при средней 16,2 мкг/л и 176 нг/л у дна при средней 15,3 мкг/л), фенантрен (масштаб изменчивости - от следовых величин до 79,2 нг/л на поверхности при средней 17,1 мкг/л и от следов до 88,9 нг/л у дна при средней 16,6 мкг/л). Концентрации нормируемого в России бенз/а/пирена за весь период не превышали ПДК (5 нг/л), варьируя от следовых значений до 2,7 нг/л в поверхностном слое и 2 нг/л в придонном (средние соответственно - 0,12 и 0,11 мкг/л).

Статистические параметры содержания ПАУ в воде, 1998-2003 гг.

ПАУ, нг/л	Сред		Станд. откл.		Мин		Макс	
	пов	дно	пов	дно	пов	дно	Пов	Дно
Нафталин	38,99	38,7	57,32	44,89	след	след	621	309
Бифенил	7,43	7,3	10,01	9,52	след	след	47,5	49,4
2-метилнафталин	16,2	15,3	22,01	19,02	след	след	173	176
2,6-диметилнафталин	1,4	1,3	2,43	2,44	след	след	13	21
Флуорен	3,5	3,3	4,51	3,98	след	след	34,4	27,6
Фенантрен	17,1	16,6	17,37	17,69	след	след	79,2	88,9
Антрацен	1,1	1,06	1,49	1,55	след	след	7,6	8,9
Флуорантен	1,96	1,86	1,91	1,86	след	след	8,4	9,6
Пирен	2,19	1,89	4,70	2,44	след	след	76	15,0
Бенз/а/антрацен	0,41	0,44	0,61	0,68	след	след	3,3	4,6
Хризен	0,48	0,52	0,72	0,9	след	след	6,1	7,3
Бенз/б/флуорантен	0,25	0,25	0,33	0,33	след	след	2,1	2,3
Бенз/к/флуорантен	0,19	0,21	0,25	0,25	след	след	1,4	1,6
Бенз/а/пирен	0,12	0,11	0,33	0,29	след	след	2,7	2,0
Сумма ПАУ	90	88,7	84,7	72,5	1,1	2,1	686	513

На рис. 2 показано, как изменялись средние величины концентраций органического вещества, УВ и суммы ПАУ в воде за период 1998-2003 гг. Как видно из рисунка, в этот период содержание УВ в среднем устойчиво росло как в поверхностном, так и в придонном горизонтах, в то время как содержание ОВ было довольно стабильным, и достигло наименьшей величины именно в 2003 г. Можно отметить, что средние концентрации органики и УВ в воде имеют похожие тренды (для обоих горизонтов): при возрастании количества ОВ в воде увеличивается и содержание углеводов, и наоборот. Эта тенденция нарушается после 2002 г., после которого отмечается обратная картина, особенно характерная для поверхностного слоя – на фоне снижающегося содержания органики количество УВ и ПАУ растет.

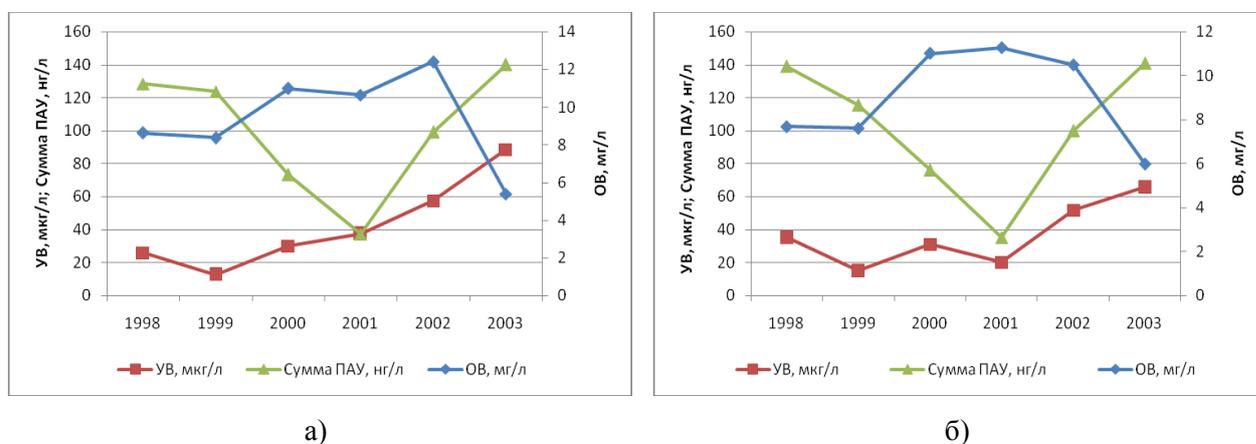


Рис.2. Среднее содержание УВ (мкг/л), ОВ (мг/л) и суммы ПАУ (нг/л) в воде, 1998-2003 гг. (а – поверхностный слой, б – придонный)

В поверхностных водоемах, особенно расположенных вблизи крупных промышленных объектов или нагруженных автотрасс, концентрации ПАУ часто имеют довольно высокие значения. Фоновой концентрацией бенз/а/пирена в поверхностных водах России считается 10-11 нг/л [11]). Установлено, что если концентрация вышеупомянутых шести приоритетных ПАУ (бенз/а/пирен, флуорантен, бенз/б/флуорантен, бенз/к/флуорантен, бенз/г,у,и/перилен и индено/1,2,3-сd/пирен) в воде не выше 40 нг/л, то данный водоем мало загрязнен [11]. В нашем случае, сумма концентраций этих приоритетных ПАУ значительно ниже 40 нг/л для рассматриваемого периода наблюдений, а концентрации бен/а/пирена – в несколько раз ниже принятых за фоновые. Следовательно, акваторию западной части Северного Каспия можно считать незагрязненной полиаренами.

Максимумы концентраций нафталина приурочены к выходам основных судоходных рукавов Волги: в западном секторе – Бахтемира и в восточном – Бузана. Вполне вероятно, что большая часть этого полиарена приносится на исследуемую акваторию с речными водами. Совершенно другая картина наблюдается для пирена и бенз/а/пирена. Они, в основном, концентрируются в южной части акватории, причем в поверхностном слое их наибольшие концентрации отмечаются в юго-восточном ее секторе, а в придонном – в юго-западном. Недостаточно изученным и, на наш взгляд, недооцененным является вклад атмосферного переноса ПАУ в общее загрязнение вод Каспийского моря. Первые попытки оценить поступление, например, бенз/а/пирена на акваторию Северного Каспия с атмосферными выпадениями сделаны в рамках международной программы ЕМЕР (European Monitoring and Evaluation programme). Вклад этого источника по данной оценке составляет от 1 до 5 г/км² в год в зависимости от района, что вполне может привести к появлению пятен локального загрязнения на поверхности водоема.

Считается, что при наличии источников нефтяного загрязнения в составе ПАУ преобладают низкомолекулярные (двух- и трехядерные) полиарены (НПАУ) над высокомолекулярными (ВПАУ) [13]. В таблице 3 приведены результаты расчетов средних величин соотношений этих двух групп полиаренов. Как видим, низкомолекулярные полиарены составляют основную массу присутствующих в воде полиароматических углеводородов (93-94% в среднем) в период 1998-2003 гг., и их концентрации в среднем примерно в 14 раз превышают концентрации высокомолекулярных гомологов. Из этого следует, что ПАУ на исследуемой акватории имеют, в основном, нефтяное происхождение.

Таблица 3

Средние за период 1998-2003 гг. соотношения низко- и высокомолекулярных ПАУ

Горизонт	Соотношение		
	НПАУ/ВПАУ	НПАУ/Сумма ПАУ	ВПАУ/Сумма ПАУ
пов	14,12	0,93	0,07
дно	14,53	0,94	0,06

Соотношения отдельных ПАУ также могут помочь идентифицировать источник их поступления на акваторию [13, 27]. В таблице 4 приведены сведения о маркерах ПАУ, использовавшихся в нашей работе.

Маркеры ПАУ, 1998-2003 гг.

Параметр	Доля ПАУ в УВ, %		(П+БП)/(Ф+ХР)		ФЛ/(ФЛ+П)		Н/Ф	
	пов	дно	пов	дно	пов	дно	пов	Дно
Средн	0,76	0,80	0,16	0,15	0,57	0,56	5,24	4,77
Мин	0	0	0	0	0	0	0	0
Макс	22,23	16,86	3,03	3,13	1	1	171	41,9

Примечание: П – пирен, БП – бенз/а/пирен; Ф – фенантрен; ХР – хризен; ФЛ – флуорантен, Н – нафталин

Из таблицы 4 видно, что ПАУ составляют суммарно в среднем менее одного процента от общего содержания УВ в воде. Однако максимальные показатели могут быть значительно больше. Например, для периода 1998-2003 гг., максимальный вклад ПАУ в УВ достигал 22,23% в поверхностном слое и 16,86% – в придонном.

Соотношение суммы пирена и бенз/а/пирена к сумме фенантрена и хризена больше 1 маркирует, как известно, поступление пирогенных ПАУ. В 1998-2003 гг. это соотношение в среднем было значительно меньше 1, хотя максимум превышал 3. Таким образом, можно заключить, что влияние пирогенных источников ПАУ на данной акватории незначительно, хотя на отдельных ее участках присутствие полиаренов пирогенного происхождения может быть весьма заметным.

Отношение величины флуорантена к сумме его концентрации и концентрации пирена в период 1998-2003 гг. в среднем составляло около 0,5 (0,57 в поверхностном и 0,56 в придонном горизонте), достигая максимума, равного 1, начиная с 2000 г., когда концентрация пирена в воде была ниже уровня порога обнаружения и принималась равной нулю. Такие граничные значения показателя, скорее всего, свидетельствуют о смешанном характере источника поступления ПАУ [17].

Отношение нафталина к фенантрону при значениях >1 маркирует невыветренные нефтепродукты [25]. В нашем случае, средние величины этого маркера в период 1998-2003 гг. были выше 1. При этом абсолютный максимум отмечался в поверхностном слое воды в 2001 г. и составил 171.

Следует отметить, что маркеры не являются постоянной величиной, и имеют довольно высокую межгодовую изменчивость, обусловленную лабильным поведением ПАУ в воде, высокой динамичностью природной системы Северного Каспия, и комплексной антропогенной нагрузкой на его акваторию. В целом, анализ маркеров показывает, что в северо-западной части Каспийского моря углеводороды в воде имеют смешанный генезис, однако проявляется тенденция к увеличению вклада ПАУ нефтяного происхождения. Возможно, это обусловлено не только антропогенным загрязнением, но также и поступлением УВ со дна моря. По данным Агентства по окружающей среде США [26], этот фактор играет значительную роль в загрязнении нефтью морских акваторий.

Заключение

Анализ данных производственного экологического мониторинга, проводившегося ОАО «ЛУКОЙЛ» в западной части Северного Каспия в период 1998-2003 гг. позволил выделить некоторые интересные закономерности распределения углеводородов в воде этой акватории. В целом анализ показывает, что углеводороды в этом районе моря имеют

смешанный генезис, что объясняется как природными факторами, так и повышенной антропогенной нагрузкой.

В рассматриваемый период проявила себя тенденция к повышению вклада УВ нефтяного происхождения в загрязнение Северного Каспия. В связи с активизацией антропогенной деятельности в этом районе (развитие производственной сферы в прибрежных зонах, портовой инфраструктуры и морских перевозок, нефтегазодобычи и т.д.) в будущем следует ожидать усиления этой тенденции.

Литература

1. Ассоциация морских портов России. 22 ноября 2012. <http://www.morport.com/rus/publications/document1218.shtml>
2. Гидрометеорологические условия шельфовой зоны морей СССР. Том 2. Каспийское море – Л: Гидрометеиздат, 1989. –268 с.
3. Гидрометеорология и гидрохимия морей. Том 6. Каспийское море. Выпуск 1. Гидрометеорологические условия – СПб: Гидрометеиздат, 1992. – 359 с.
4. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана – Л: Гидрометеиздат, 1989. – 527 с.
5. Информационный портал «ЛАДА. Новости города Актау». 22 ноября 2012. http://lada.kz/company_news/1743-gruzooborot-aktauskogo-morskogo-torgovogo-porta-kazahstan-za-2011-god-snizilsya-na-55-do-121-mln-tonn.html
6. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Ларин А.А. Биогенные углеводороды и их влияние на оценку нефтяного загрязнения Азовского моря // Водные ресурсы, 2010, Т. 37, № 5, с. 605-611.
7. Коршенко А.Н., Матвейчук И.Г., Плотникова Т.И., Кирьянов В.С., Крутов А.Н., Кочетков В.В. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2009. – Обнинск, Артифекс, 2010. 174 с.
8. Курапов А.А. Автореф. диссер. докт. биол. наук. Махачкала. 2006. – 48 с.
9. Лебедева Е.С. Загрязнение шельфа морей России нефтяными углеводородами и пестицидами// Геоэкология шельфа и берегов морей России. – М., Ноосфера, 2001. С. 289-327.
10. Леонов А.В., Чичерина О.В., Семеняк Л.В. Математическое моделирование процессов загрязнения морской среды нефтяными углеводородами и их деградации в экосистеме Каспийского моря.// Водные ресурсы, 2011, Т. 38, № 6, с. 707-732
11. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. – М., БИНОМ, 2004. – 323 с.
12. Мехтиева А.Ш., Гюль А.К. Техногенное загрязнение Каспийского моря. – Баку, Элм, 2006. – 142 с.
13. Немировская И.А. Нефтяные углеводороды в океане. – М., Научный мир, 2004. 328 с.
14. Немировская И.А., Сивков В.В. Особенности распределения углеводородов в юго-восточной части Балтийского моря// Океанология, 2012, т. 52, №1. С. 40-53
15. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: «НОК», 2008. – 222 с.
16. Панин Г.Н., Мамедов Р.М., Митрофанов И.В. Современное состояние Каспийского моря. – М: Наука, 2005.– 356 с.

17. Петрова В.И., Хорошко Л.А., Жаковская З.А., Викторовский И.В. Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива// *Водные ресурсы*, 2009, том 36, №4, с. 452-458
18. Приказ Федерального Агентства по рыболовству № 20 от 18 января 2010 г. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. – М. 2010. –215 с.
19. РД 52.10. 243-92 Руководство по химическому анализу морских вод.
20. РД 52.17.262.91 Методы отбора, обработки и концентрирования проб морской воды, льда, снежного покрова, донных отложений и образцов зообентоса в условиях морских экспедиций.
21. РД 52.18.595-96 Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.
22. РД 52.24.454-93 Методические указания. Определение нефтяных компонентов в водах с использованием хроматографии в сочетании с ИК-фотометрией и люминесценцией.
23. Тенденции и динамика загрязнения природной среды Российской Федерации на рубеже XX-XXI веков. / Под ред. Израэля Ю.А. – М: Метеоагентство Росгидромета, 2007. – 64 с.
24. Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря (гл. ред. И.Ф. Глумов, М.В. Кочетков). – М., Недра, 1996. – 502 с.
25. Dahle S., Savinov V.M., Matishov G.G., Evenset A. & Næs, K. 2002: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of the Kara Sea shelf, Gulf of Ob and Yenisei Bay. *The Science of Total Environment* 306, 57-71.
26. US EPA. Exemption of Oil and Gas Exploration and Production Wastes from Federal Hazardous Waste Regulations. – US Environmental Protection Agency, 2002.
27. Yunker M.B., Snowdon L.R., MacDonald R.W. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from the Beaufort and Barents Seas// *Environmental Science and Technology*, 1996, V. 30, №4. P. 1310-1320