

**ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
РОССИЙСКОГО СЕКТОРА НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЯ КАСПИЙСКОГО МОРЯ
УГЛЕВОДОРОДАМИ И ХЛОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

**Островская Е.В., Асаева К.И., Самсонов Д.П., Кочетков А.И.,
Пантюхина А.Г., Коршенко А.Н.**

Введение

В соответствии с Федеральным законом «Об охране окружающей среды» одним из принципов охраны окружающей среды в Российской Федерации является учет природных и социально-экономических особенностей территорий при планировании и осуществлении хозяйственной и иной деятельности.

В реализации этого принципа главная роль отводится экологическому мониторингу, особенно мониторингу загрязнения окружающей среды. Данные мониторинга используются при проведении инженерных экологических изысканий, подготовке разделов ОВОС и ООС, а после реализации проектов – для разработки природоохранных программ и мероприятий, контроля их эффективности. Цель данной работы – дать обзор современного состояния загрязненности донных отложений российского сектора недропользования Каспийского моря (РСНП) углеводородами (УВ) и хлорорганическими соединениями (ХОС).

УВ и хлорорганические соединения, включающие полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХОП), оказывают значительное негативное влияние на качество морской среды Каспийского моря. Донные отложения часто служат депозитариями загрязняющих веществ в водной экосистеме, и поэтому показательны для оценки ее загрязненности [4].

В рамках производственного экологического мониторинга исследования УВ и ХОС в донных отложениях ведутся нефтяными компаниями (в частности, ООО «ЛУКОЙЛЮжневожскнефть», ООО «Каспийская нефтяная компания») в пределах своих лицензионных участков, начиная с 1998 г. За это время накоплен большой фактический материал, который был обобщен в ряде публикаций (например, в [1, 2, 5, 7, 8]).

Государственный мониторинг за загрязнением морских акваторий в нашей стране начинает свою историю в 1966 году, а с 1986 года регулярные наблюдения стали проводиться в прибрежных районах и в открытой части Каспийского моря. После распада

Советского Союза и практически полного прекращения финансирования экспедиционных работ наблюдения в открытой части Каспийского моря были прекращены. Принятие в 2012 г. «Программы мониторинга трансграничных водных объектов Каспийского моря» Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет) позволило возобновить систематические наблюдения за загрязнением морской среды.

Материалы и методы исследований

В основу этой работы положены материалы, полученные в рамках экспедиционных исследований по вышеупомянутой программе мониторинга Росгидромета в 2012-2013 гг., которые сравниваются с данными производственного экологического мониторинга.

Пробы донных отложений были отобраны в северо-западной части Каспийского моря, так называемом Российском секторе недропользования (РСНП). Схема отбора проб приведена на рис. 1.

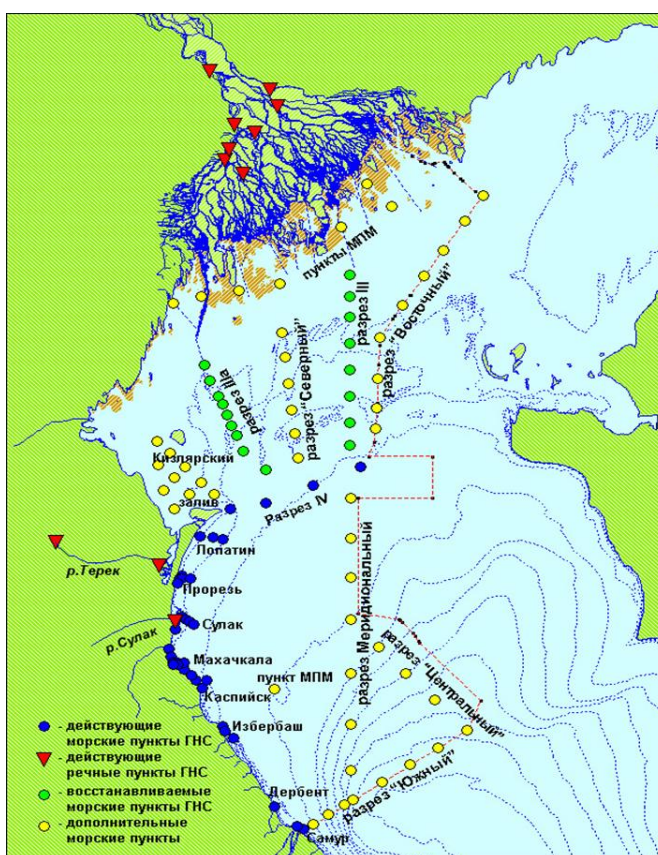


Рис. 1. Схема отбора проб донных отложений в северо-западной части Каспийского моря в 2012-2013 гг. (ГНС – государственная наблюдательная сеть, МПМ – международные пункты мониторинга)

Определение содержания 20 полиароматических углеводородов (ПАУ), 20 хлорорганических пестицидов и 7 конгенов полихлорированных бифенилов в донных отложениях было проведено аккредитованной лабораторией НПО «Тайфун», общего содержания углеводородов (УВ) – аккредитованной лабораторией Астраханского Центра по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

Отбор и химический анализ проб донных отложений для определения содержания углеводородов, ПАУ и ХОС проводился в специализированных лабораториях, имеющих соответствующие лицензии и аккредитацию государственных органов, в соответствии с РД 52.17.262.91, РД 52.10.556-95 «Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси». При проведении химического анализа использовались методы, включенные в РД 52.18.595-96 «Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды».

Для лабораторных работ использовались средства измерений, аттестованные в Государственном реестре средств измерения. Методы измерений отвечают требованиям ГОСТ Р 8.563-96, ПР 50.2.002-94 «Порядок осуществления государственного метрологического надзора за выпуском, состоянием и применением средств измерений, аттестованных методиками выполнения измерений, эталонами и соблюдением метрологических правил и норм». Проведение анализа сопровождалось метрологическим контролем точности результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.589-2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды».

Углеводороды в донных отложениях РСНП

В таблице 1 представлены данные о содержании углеводородов в донных отложениях в 2012-2013 гг.

Таблица 1

Концентрации углеводородов и ПАУ в донных отложениях РСНП

Загрязняющее вещество	Сентябрь-октябрь 2012 г.	Ноябрь-декабрь 2012 г.	Сентябрь-октябрь 2013 г.
УВ, мг/кг	1,0-114	3,9-93	1,5-52,8
Сумма ПАУ, мкг/кг	2,4-242	17,3-699	<0,03-309
Бенз/а/пирен, мкг/кг	<0,7-3,9	0,71-13,1	<0,7-5,4
% УВ от ОБ	0,004-5,5	0,03-11,8	0,003-2,9
% ПАУ от УВ	0,03-3,6	0,02-3,8	0-7,18

Концентрация УВ в осадках характеризовалась высокой изменчивостью, варьируя от 1 до 114 мг/кг, в среднем составляя менее 1 % от общего содержания органического вещества (ОВ), что в целом соответствует фоновому уровню в морских донных осадках [3] и позволяет отнести УВ к минорным компонентам в составе осаждающегося в этом районе органического вещества. Для сравнения, в донных отложениях водотоков Волго-Ахтубинской поймы, по данным Государственного Гидрохимического института, содержание углеводов варьирует от 80 до 2000 мг/кг [4]. Однако для отдельных районов, особенно открытой части Среднего Каспия доля углеводов может достигать 10% ОВ и более, что свидетельствует о довольно высокой загрязненности ими донных отложений.

Суммарное содержание в осадках ПАУ в исследуемый период менялось от следовых значений до около 700 мкг/кг и было наибольшим в ноябре 2012 г. Содержание бенз/а/пирена в донных осадках северо-западной части Каспийского моря менялось в диапазоне от следовых количеств до 13 мкг/кг (максимум также отмечался в ноябре 2012 г. в осадках прибрежной зоны Среднего Каспия (район Махачкалы, взморья Терека и Сулака) По литературным данным в донных отложениях фоновых районов, средние концентрации бенз/а/пирена находятся на уровне 1-5 мкг/кг [6]. Например, в донных осадках Астраханского биосферного заповедника, угодья которого расположены в дельте Волги и мелководной зоне Северного Каспия, концентрация этого полиарена составляла 0,8 мкг/кг.

В России в настоящее время нет стандартов качества для донных отложений, но сравнивая цифры, приведенные в таблице 1, с содержанием УВ и ПАУ других районов Каспийского моря (табл. 2), а также с голландским стандартом качества осадков [11] можно увидеть, что этот район относительно слабо загрязнен этими веществами, хотя имеются локальные зоны повышенного загрязнения.

Таблица 2

Оценка загрязненности углеводородами донных отложений

Загрязняющее вещество	РСНП, 2012-2013 гг.	Каспийское море, 2000-2001 гг. [10]				РСНП, 1998-2003 гг. [5]	Стандарт "Голландские листы" [11]
		РСНП	Азербайджан	Иран	Казахстан		
УВ, мг/кг	1,0-114	<0,5-30,0	30-1820	30-600	0,052-34,09	<0,5-56,1	50
Сумма ПАУ, мкг/кг	<0,03-699	6-345	320-3109	72-954	35-681	<0,03-134	1000
Бенз/а/пирен, мкг/кг	<0,7-13,1	-	-	-	-	<0,7-11,6	25

В составе углеводородов доля ПАУ в среднем не превышала 1%, однако в прибрежной зоне Среднего Каспия достигала в отдельных случаях 7%. Основными компонентами состава ПАУ были полиарены группы нафталина, хотя именно они являются наиболее легко разлагаемыми. Пирогенные ПАУ и наиболее опасный из них бенз/а/пирен присутствуют в донных отложениях в среднем в минимальных количествах, однако существуют локальные области их повышенного концентрирования, особенно в прибрежной зоне Северного Каспия, куда они, скорее всего, поступают с речным стоком.

Вообще идентификация происхождения углеводородов на Северном Каспии является важной проблемой, поскольку в этом районе помимо антропогенных существуют их природные источники. Здесь наблюдается высачивание нефти со дна моря, сюда поступает большое количество терригенного биологического материала с речным стоком, а высокая биологическая продуктивность Северного Каспия способствует наличию здесь большого количества автохтонной органики, при разложении которой также образуются углеводороды.

Для выяснения происхождения полиаренов мы рассчитали соотношения их концентраций, которые маркируют те или иные источники и процессы [2, 3, 10]. В таблице 3 приводятся средние для района значения и разброс величин этих маркеров. Анализ маркеров показывает, что полиароматические углеводороды осадков северо-западной части Каспийского моря имеют смешанный генезис, однако большая их часть, по всей вероятности, нефтяного происхождения.

Таблица 3

Сравнительный анализ маркеров ПАУ

Маркеры	Сентябрь-октябрь 2012 г.	Ноябрь-декабрь 2012 г.	Сентябрь-октябрь 2013 г.	РСНП, 1998-2003 гг. [5]	Интерпретация маркеров [2, 3, 10]
Ф/АН	0-17,04 (4,24)	1,55-91 (8,27)	0-95 (10,1)	2,21-81,7 (14,7)	>10 –нефтяные ПАУ или интенсивный диагенез
Н/Ф	0-27,5 (3,39)	0-23,94 (6,9)	0-40,4 (5,26)	0-23,4 (3,88)	>1 – неветренные нефтепродукты
БАН/(БАН+ХР)	0-5 (1,06)	0-1 (0,49)	0-1 (0,17)	0-1 (0,67)	>0,35 – пирогенные ПАУ <0,2 – нефтяные ПАУ
%ПЛ от суммы ПАУ	0-25 (5,0)	0,94-50,72 (14,9)	0-100 (16,6)	0-40 (2,8)	терригенный растительный материал
(П+БП)/(Ф+ХР)	0-11 (1,15)	0,3-4,04 (1,35)	0-8,15 (0,46)	0,04-5,16 (0,4)	>1 –пирогенные ПАУ

П/ПЛ	0-2,26 (0,44)	0,09-10,88 (0,44)	0-1,55 (0,20)	0-8,35 (0,87)	>1 –пирогенные ПАУ
ФЛ/(ФЛ+П)	0-1 (0,42)	0,13-0,62 (0,36)	0-1 (0,45)	0-0,8 (0,49)	<1 - пирогенные ПАУ

Примечание: в скобках приводятся средние по району значения

АН – антрацен, БАН – бенз/а/антрацен, БП – бен/а/пирен, Н – нафталин, П – пирен, ПЛ – перилен, Ф – фенантрен, ФЛ – флуорантен, ХР – хризен

Расчет маркеров пирогенных ПАУ (аналогично [10]) показал, что в донных отложениях присутствуют пирогенные ПАУ – продукты сгорания угля и различных нефтепродуктов, причем в прибрежной зоне преобладают полиарены, поступающие с суши (продукты сжигания угля и мазута как топлива, использующегося в теплоэнергетике), а в осадках открытого моря – полиарены, образующиеся при сжигании дизельного топлива (судоходство).

2. Стойкие органические соединения

Высокотоксичные хлорорганические соединения в соответствии со Стокгольмской конвенцией, принятой международным сообществом в 2001 г., относятся к стойким органическим загрязнителям (СОЗ) – веществам техногенного происхождения, которые в течение длительного времени сохраняются в окружающей среде, не подвергаясь разложению. Эти вещества являются техногенными, природных источников их не существует.

Анализ полученных данных позволил выявить некоторые особенности источников поступления и распространения хлорорганических загрязнителей в морской среде северо-западной части Каспийского моря. В частности, наблюдалась как сезонная, так и межгодовая изменчивость содержания ХОП и ПХБ в донных осадках, что в целом присуще водным объектам с высокой динамичностью гидрометеорологических и биологических процессов, таким, как эта часть Каспийского моря. Например, в 2012 г. в осадках не были обнаружены изомеры ГХЦГ, а в 2013 г. их доля достигала на отдельных участках 14% от общей суммы ХОП. По сравнению с данными 2000-2001 гг., приведенными в [9], загрязненность ХОС донных осадков несколько выросла, особенно это касается ПХБ (табл. 4).

Таблица 4

Содержание ХОС в донных отложениях Каспийского моря, мкг/кг

ХОС, мкг/кг	РСНП, 2012-2013 гг.			Каспийское море, 2000-2001 гг. [9]				РСНП, 1998-2002 гг. [2]
	Сентябрь- октябрь 2012 г.	Ноябрь- декабрь 2012 г.	Сен- тябрь- октябрь 2013 г.	Россия	Азер- бай- джан	Иран	Казах- стан	
Сумма ПХБ	<0,03- 6,70 (1,0*)	0,35-10,8 (1,89*)	<0,03- 2,12 (0,65*)	1,3-6,4	0,3-2,8	0,1-0,8	0,03- 0,6	0,78*
Сумма ХОП	<0,03- 1,06 (0,309*)	<0,03- 4,87 (0,88*)	<0,03- 2,04 (0,36*)	-	-	-	-	-
Гекса- хлор- бензол	<0,03- 0,2 (0,05*)	<0,03- 0,25 (0,052*)	<0,03-0,3 (0,106*)	0,01- 0,07	0,04- 0,6	0,01- 0,2	0,01- 0,04	-
Сумма ДДТ	<0,03- 1,06 (0,264*)	<0,03- 4,72 (0,829*)	0,11-1,74 (0,841*)	0,006- 1,87	0,56- 13,4	0,06- 3,9	0,01- 1,9	0,194*
Сумма ГХЦГ	<0,05	<0,05	<0,05- 0,21 (0,021*)	0,099- 0,81	0,2-3,5	0,03- 0,6	0,01- 0,3	0,078*

Примечание: * - средние концентрации за период.

Наибольшие величины концентраций ПХБ в 2012-2013 гг. были характерны для Среднего Каспия, что связано с их накоплением в тонкозернистых осадках.

Из группы пестицидов практически повсеместно в исследуемом районе в 2012-2013 гг. встречался гексахлорбензол, максимум концентраций которого отмечался в осадках прибрежной зоны. ДДТ, ГХЦГ и их метаболиты также обнаруживались, в основном, в осадках прибрежной акватории, куда они, скорее всего, поступают с поверхностным стоком. Концентрации других ХОП, как правило, не превышали уровня обнаружения аналитического метода. Примерно такие же тенденции отмечены в работах, обобщающих результаты производственного экологического мониторинга нефтяных компаний [2, 7].

Основными компонентами загрязнения пестицидами донных отложений этого района остаются ДДТ и его метаболиты. Из таблицы 5 видно, что на отдельных станциях доля пестицидов этой группы достигала 100% как в 2012, так и в 2013 гг. При этом в составе суммарного количества пестицидов этой группы немалую долю составлял собственно ДДТ – в 2012 г. до 100%, что является признаком возможного свежего поступления этого пестицида на исследуемую акваторию, несмотря на существующий запрет его использования в сельском хозяйстве. Отношение концентраций ДДТ и ДДЕ иссле-

дователями рассматривается как полезный индикатор того, является ли загрязнение этим пестицидом свежим или нет. Если отношение ДДТ/ДДЕ больше 0,33, то такое загрязнение считается свежим [9]. На некоторых станциях отбора проб в 2012-2013 гг. величины этого соотношения существенно превышают 0,33, что свидетельствует о недавнем притоке ДДТ на акваторию северо-западной части Каспийского моря (табл. 5). Наибольшие величины этого индикатора были характерны для прибрежной зоны Среднего Каспия.

Таблица 5

Содержание ХОС в донных отложениях РСНП, 2012-2013 гг.

Загрязняющее вещество	Сентябрь-октябрь 2012 г.	Ноябрь-декабрь 2012 г.	Сентябрь-октябрь 2013 г.
Гексахлорбензол (% от суммы ХОП)	0 - 100	0 – 26,5	0 – 26,9
Сумма ГХЦГ (% от суммы ХОП)	0	0	0 - 14,9
Сумма ДДТ (% от суммы ХОП)	0 – 100	0 - 100	0 - 100
n,n –ДДТ (% от суммы ДДТ)	0 - 100	0 - 100	0 - 59,3
ДДТ/ДДЕ	0 - 6,0	0 - 3,17	0 - 3,94

Заключение

Анализ материалов, полученных в 2012-2013 гг. в рамках Программы мониторинга трансграничных водных объектов Каспийского моря, показал, что донные осадки северо-западной части Каспийского моря в целом слабо загрязнены углеводородами и ХОС, хотя отмечаются локальные зоны повышенного загрязнения, особенно характерные для Среднего Каспия.

Полиароматические углеводороды осадков акватории РСНП имеют смешанный генезис, однако большая их часть, по всей вероятности, нефтяного происхождения. В донных осадках РСНП присутствуют невыветренные углеводороды, что указывает на наличие локальных источников свежего нефтяного загрязнения на исследуемой акватории. Это могут быть как нефтяные разливы, так и истечение нефти со дна моря. В прибрежной зоне Среднего Каспия отмечаются активные диагенетические процессы в осадках, способствующие трансформации в них поступающих на ее акваторию углеводородов нефтяного и терригенного (растительного) происхождения.

Содержание ХОС в осадках остается примерно на том же уровне, что и во время проведения международной экспедиции Каспийской экологической программы в 2000-2001 гг. [9], таким образом, подтверждая их высокую устойчивость в окружающей среде и наличие локальных источников загрязнения. Исключение составляют изомеры хлордана, альдрин и дильдрин, концентрации которых в 2012-2013 гг. не превышали аналитического нуля. В прибрежной зоне отмечается свежее поступление ДДТ, что свидетельствует о продолжающемся несмотря на запрет использовании этого вещества в сельском хозяйстве или о ненадлежащем хранении его остатков.

Полученные данные, в целом, согласуются с выводами, сделанными на основе информации, получаемой от систем производственного экологического мониторинга нефтяных компаний, работающих на акватории РСНП, таким образом, подтверждая ее достоверность и надежность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курапов А.А., Ревякин В.И., Монахов С.К., Попова Н.В., Островская Е.В., Монахова Г.А., Мелякина Э.И. Производственный экологический мониторинг и состояние загрязненности морской среды на акватории лицензионных участков ОАО «ЛУКОЙЛ» и ООО «Каспийская нефтяная компания» в северной части Каспийского моря// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – №7. – С. 37-43.
2. Михайлов Г.М., Андреев В.В., Попова Н.В., Островская Е.В., Гаврилова Е.В. Динамика хлорорганических загрязняющих веществ в воде и донных отложениях Северного Каспия по данным производственного экологического мониторинга// Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – №7. – С. 53-59.
3. Немировская И.А. Углеводороды в океане. – М.: Научный мир. – 2004. – 328 с.
4. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография. – Ростов-на-Дону: «НОК». – 2008. – 222 с.
5. Проблемы качества вод Нижней Волги и Северного Каспия (под ред. В.Ф. Бреховских, Е.В. Островской). – Москва, Типография Россельхозакадемии. – 2013. – 300 с.
6. Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А, Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л.: Гидрометеиздат. – 1988. – 224 с.
7. Экологическая политика ОАО «Лукойл» на Каспийском море. Т.1. Состояние окружающей природной среды при проведении изыскательских и геологоразведочных работ на структуре «Хвалынская» в 1997-2000 гг. (под ред. Е.М. Решетняк, С.К. Монахова, И.С. Держинской). – Астрахань. – 2000. – 206 с.

8. Экологическая политика ОАО «Лукойл» на Каспийском море. Т.2. Охрана окружающей среды при поиске, разведке и добыче углеводородного сырья в северной части Каспийского моря (под редакцией С.К. Монахова, В.А. Селезнева). - Астрахань. – 2002. – 197 с.

9. Mora de S., Villeneuve J.-P., Sheikholislami M.R., Cattini C., Tolosa I. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments// Marine Pollution Bulletin. – 2004. – № 48. – P. 30-43.

10. Tolosa I. Mora de S., Sheikholislami M.R., Villeneuve J.-P., Bartocci J., Cattini C. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments// Marine Pollution Bulletin. – 2004. – № 48. – P. 44-60.

11. Warner H., Dokkum van R. Water pollution control in the Netherlands. Policy and Practice. RIZA report 2002.009. – Lelystad: RIZA. – 2002. – 77 p.