

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

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ АЗОВСКОГО МОРЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

© 2008 г. Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.А. Кленкин, И.Г. Корпакова

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону 344002*

Поступила в редакцию 24.09.2008 г.

Представлена характеристика загрязнения воды и донных отложений Азовского моря полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) по результатам исследований, проведенным в различные сезоны 2000-2007 гг. Определены индексы «техногенности» и степень «канцерогенности» состава ПАУ, присутствующих в экосистеме моря.

Опасность полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) обусловлена их мутагенной и канцерогенной активностью, способностью к накоплению в жизненно важных органах гидробионтов. В зависимости от условий одни и те же вещества обладают канцерогенной активностью и вызывают опухолевые изменения организма (онкогенез) или вызывают уродства (тератогенез), отравления (токсигенез), мутации (мутагенез) (Слепян, 1979).

Рыбы и моллюски способны в различной степени накапливать и трансформировать поллютанты, содержащиеся в воде, донных отложениях, фито- и зоопланктоне, а также высшей водной растительности. Накопление происходит в результате процессов биосорбции при контакте органов и тканей гидробионтов с токсикантами, находящимися в воде в растворенном и взвешенном состоянии и сорбированными донными отложениями.

Проведенный С.А. Патиным (1997) анализ обобщенных данных по содержанию ПАУ в органах и тканях морских организмов для очень широкого ряда морей и океанов, показал, что концентрации ПАУ в гидробионтах, как минимум, на 2-3 порядка выше, чем в водной среде, тогда как для донных осадков эти соотношения ниже и могут быть близки к единице.

Нормативная база для оценки влияния ПАУ на состояние водных биологических ресурсов практически отсутствует. В то же время, несмотря на критику использования официально установленных санитарно-гигиенических и рыбохозяйственных предельно-допустимых концентраций вредных веществ, как критериев оценки качества природных вод, альтернативы этим нормативам пока нет. В России установлены ПДК только для нафталина – 4 мкг/л (рыбохозяйственная норма) и бенз(а)пирена 0,005 мкг/л (санитарно-гигиеническая норма). Системы нормативов для донных отложений вообще отсутствуют, поэтому для оценки степени их загрязнения бенз(а)пиреном используют санитарно-гигиеническую ПДК для почв, равную 20 мкг/кг (Беспамятнов, Кротов, 1985).

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более двухсот ПАУ. Однако, определение их часто ограничивается только наиболее канцерогенным и широко распространенным из них – бенз(а)пиреном (БП), принятым в качестве индикатора на эту группу соединений. Ограничение определения ПАУ только БП связано с тем, что наблюдение и контроль всей группы соединений – чрезвычайно сложная, дорогостоящая и не всегда необходимая задача. Например, только для ПАУ с 4-6 бензольными фрагментами в молекуле возможно наличие около 70 изомеров, и число их возрастает с включением в кольцо различных заместителей.

В связи с этим различными международными организациями – Международным комитетом по стандартизации ИСО ТК/147, Всемирной организацией по здравоохранению, Американским агентством по охране окружающей среды (стандарт SRM 1647) предложено в качестве приоритетных определять ограниченное число потенциально опасных, обладающих канцерогенной и мутагенной активностью, и наиболее распространенных в биосфере ПАУ. Перечни приоритетных ПАУ включают от 6 до 21 соединения.

В настоящей работе представлены результаты определения суммарного содержания ПАУ и 16 индивидуальных ПАУ, которые входят в списки приоритетных: нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен, бенз(g,h,i)перилен. Многие из этих соединений обладают канцерогенной активностью (Ровинский и др., 1988).

Суммарное содержание ПАУ (в пересчете на бенз(a)пирен) определялось люминесцентным методом, а индивидуальных ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

За рассматриваемый период (2000-2007 гг.) суммарные концентрации ПАУ в воде Азовского моря варьировали в диапазоне от 40 до 420 нг/л – в Таганрогском заливе и от 20 до 350 нг/л – в собственно море. Среднегодовые значения концентраций суммы ПАУ менялись от 90 до 220 нг/л. Динамика загрязнения водной толщи характеризовалась «волнообразной» изменчивостью с максимальными значениями концентраций в 2002 и 2006 гг. и минимальными – в 2004 и 2007 гг.

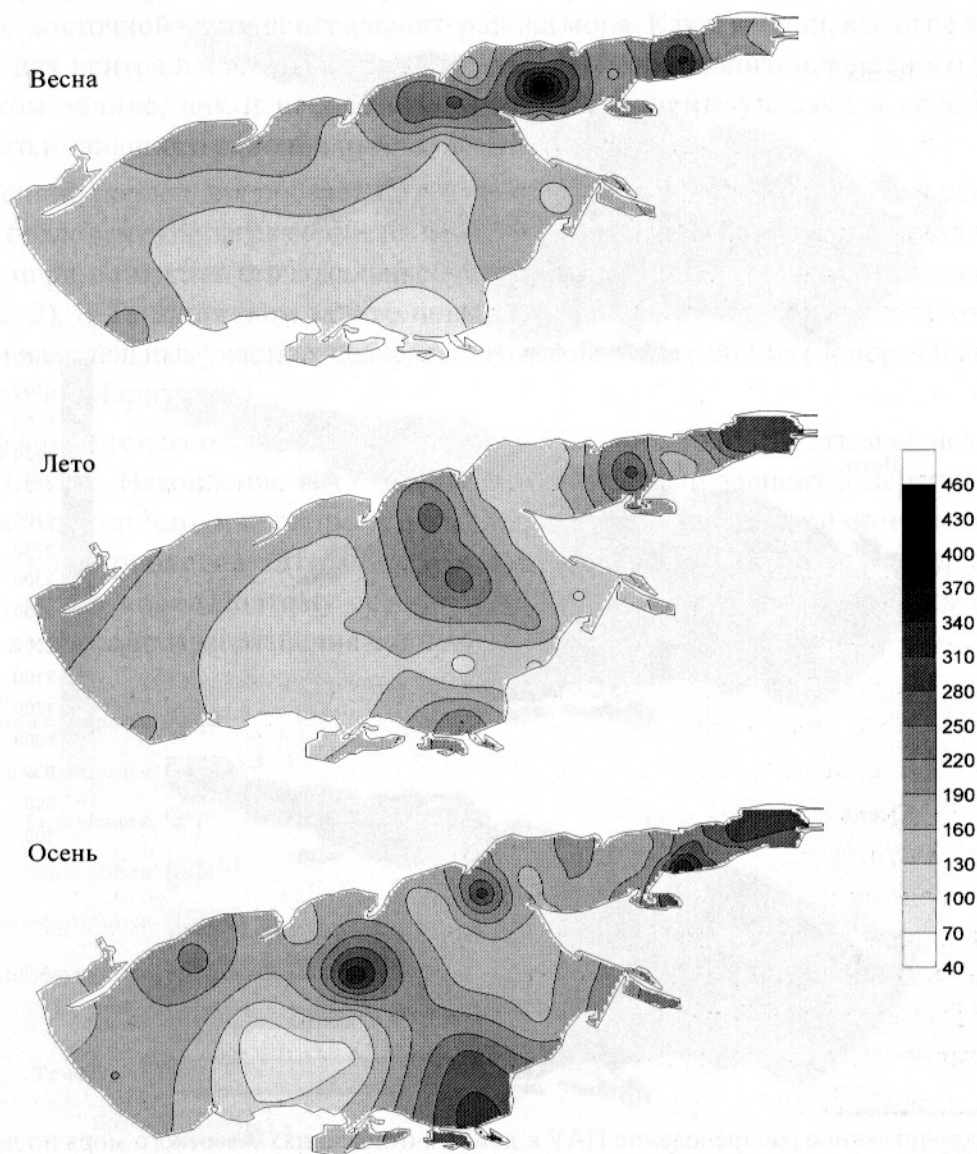
При исследовании сезонной динамики загрязнения отдельных районов моря обнаружено, что в большинстве районов Таганрогского залива и собственно моря более высокие концентрации ПАУ в среднем отмечаются в осенний и весенний периоды. Летом, как правило, уровень загрязнения уменьшается, что связано с активизацией процессов деградации ПАУ – фото-, био- и химического окисления. Только для южного и восточного районов собственно моря более характерно постепенное увеличение загрязнения от весны к осени. Скорее всего, это происходит за счет сезонной интенсификации судоходства.

Пространственное распределение ПАУ в водной толще Азовского моря характеризуется повышенным загрязнением Таганрогского залива, особенно в весенний период (рис. 1). В собственно море более высокое загрязнение отмечается в осенний период на локальных участках центрального, юго-восточного и северо-восточного районов.

Основным источником поступления ПАУ в восточный район Таганрогского залива является сток р. Дон. Более высокая загрязненность северного района собственно моря связана со сбросами промышленных отходов предприятий, расположенных вдоль северного побережья моря. Высокая загрязненность юго-восточного района собственно моря обусловлена влиянием стока р. Кубань. Кроме того, здесь расположены грязевые вулканы, в выбросах которых присутствуют контролируемые соединения.

Содержание ПАУ в донных отложениях моря в 2000-2007 гг. менялось от 0,90 до 6,62 мг/кг в Таганрогском заливе и от 0,50 до 16,1 мг/кг – в собственно море. Среднегодовые значения концентраций для моря в целом варьировали от 2,3 до 4,7 мг/кг сухой массы. Динамика загрязнения донных отложений характеризовалась уменьшением

загрязнения в 2001-2002 гг. по сравнению с 2000 г. и постепенным его увеличением до максимального в 2007 г.



**Рис. 1.** Пространственное распределение ПАУ в водной толще Азовского моря в различные сезоны 2000-2007 гг., нг/л.

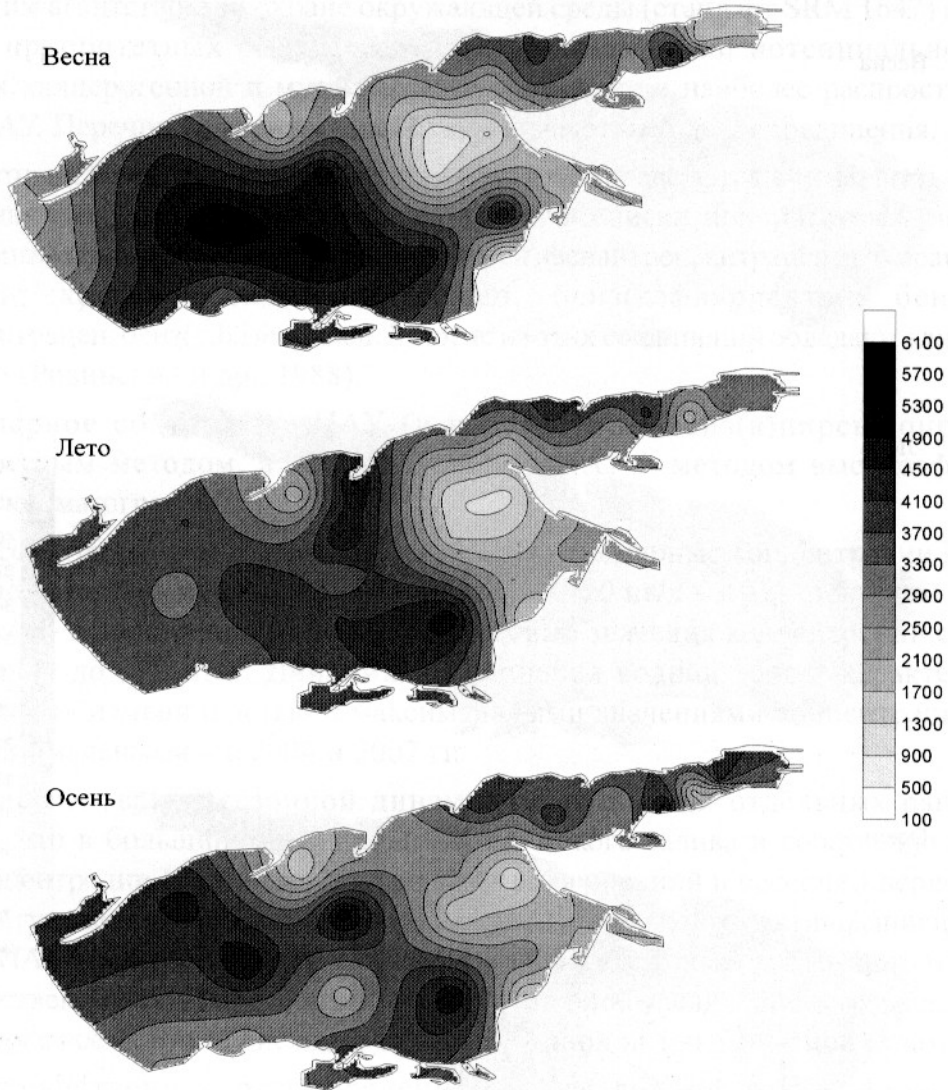
**Fig. 1.** Spatial distribution of PAH in the water column of the Azov Sea in different periods over 2000-2007 years, ng/l.

Накопление ПАУ донными отложениями зависит от ряда факторов, в первую очередь, от гранулометрического состава осадков и интенсивности процессов деградации ПАУ.

В отличие от воды, в донных отложениях большинства районов моря в летний период не наблюдается уменьшение загрязнения. Скорее всего, это связано с дефицитом кислорода в придонном слое воды, обусловленного стратификацией водных масс в летнее время (Александрова и др., 1998).

Пространственное распределение ПАУ в донных осадках обусловлено в основном сорбционными свойствами последних и в течение исследуемого периода наиболее высокое

содержание полиаренов отмечалось в мелкодисперсных илах центрального, южного и западного районов моря, центрального района Таганрогского залива (рис. 2).



**Рис. 2.** Пространственное распределение ПАУ в донных отложениях Азовского моря по данным 2000-2007 гг., мг/кг сухой массы.

**Fig. 2.** Spatial distribution of PAH in bottom sediments of the Azov Sea in different periods over 2000-2007 years, mg/kg dry weight.

Во все сезоны наблюдений максимальное загрязнение отмечено для донных осадков центрального района моря, в основном состоящих из глинистых илов с высокой сорбционной способностью. Незначительное загрязнение ПАУ зафиксировано в донных отложениях северо-восточного участка Азовского моря, которые представлены в основном песком и ракушей.

Наибольшая площадь загрязнения полиаренами отмечается в весенние периоды. Она занимает всю центральную часть собственно моря и содержит в центре локальные участки с максимальным загрязнением. Повышенное загрязнение обнаружено также в центральном районе и в северо-западной части Таганрогского залива и на локальном участке в восточной части собственно моря (рис. 2).

Летом площадь дна моря с повышенным загрязнением уменьшается по сравнению с весенним периодом. Участки с максимальным содержанием ПАУ отмечаются у Бердянской косы и в юго-восточной части центрального района моря. Как и весной, высокое загрязнение характерно для центральной части моря, а также для его южного и западного районов. В Таганрогском заливе, как и весной, особенно загрязнены участки в северной части центрального и западного районов (рис. 2).

В осенний период для пространственного распределения ПАУ по площади дна моря характерно более высокое загрязнение на значительном по площади северо-западном участке собственно моря, а также на его локальных участках в центре и на юго-востоке центрального района (рис. 2). В Таганрогском заливе повышенное содержание полиаренов отмечается в восточном и на отдельных участках центрального и западного районов (прибрежные акватории гг. Порт-Катон и Мариуполь).

Коэффициент накопления ПАУ донными осадками в 2000-2007 гг. менялся в пределах от  $1,0 \times 10^4$ - $3,6 \times 10^4$ . Накопление ПАУ донными отложениями зависит в первую очередь от масштабов поступления и скорости их деградации за счет химических, фото- и биохимических процессов. Эти превращения протекают в донных осадках гораздо медленнее, чем в воде. Поэтому сезонная динамика загрязнения донных отложений отличается от динамики загрязнения водной толщи.

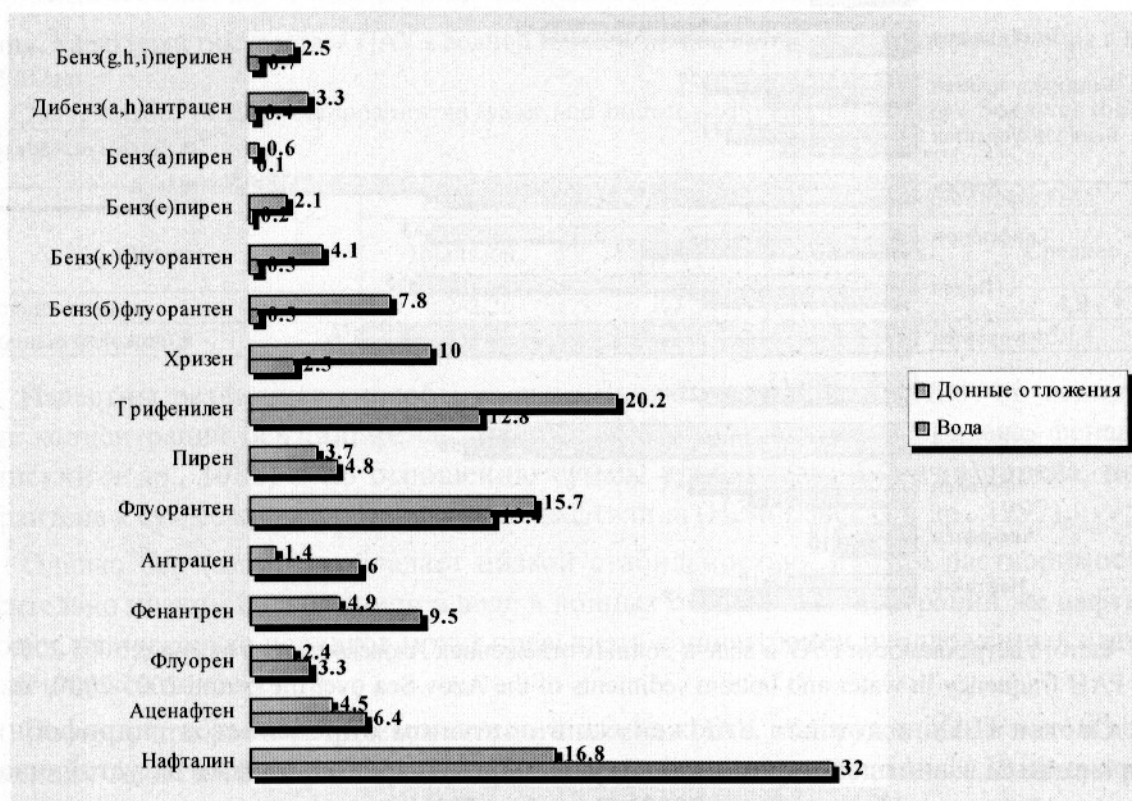


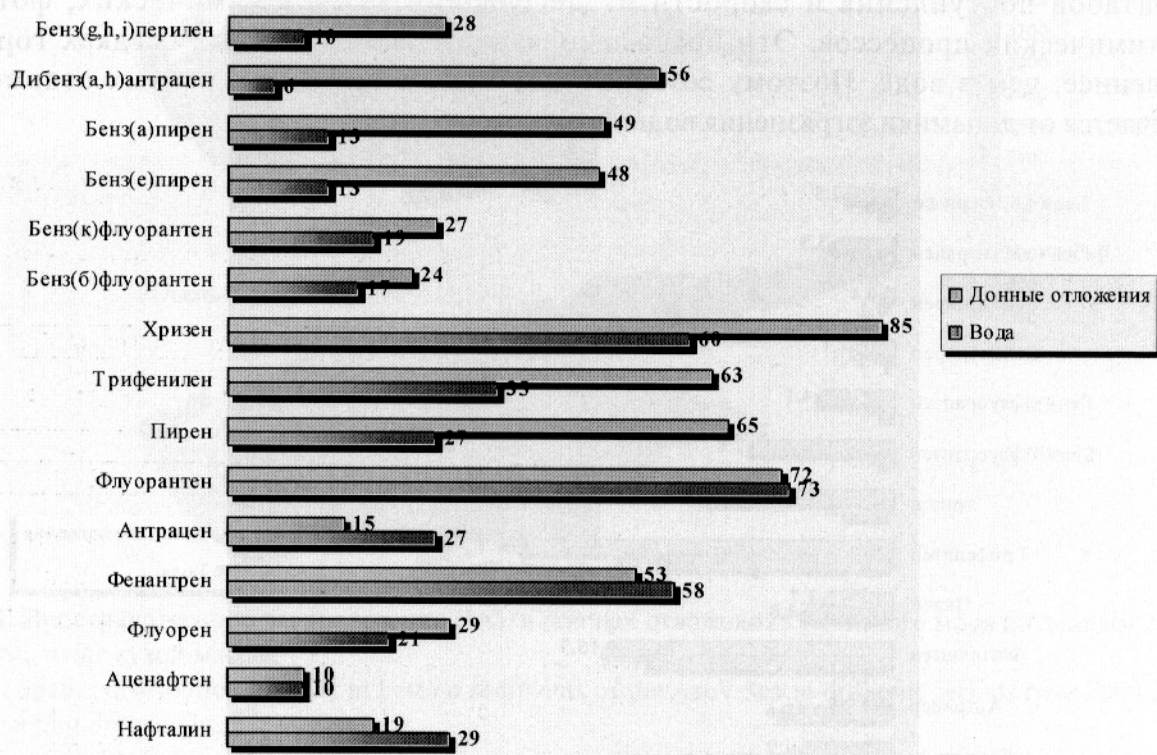
Рис. 3. Массовая доля индивидуальных ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря в период 2005-2007 гг., %.

Fig. 3. Mass fraction of separate PAH in water and bottom sediments of the Azov Sea over the period 2000-2005, %.

Мониторинг загрязнения полиароматическими углеводородами воды и донных отложений Азовского моря, проведенного в различные сезоны 2000-2007 гг., показал,

что для компонентного состава ПАУ в водной толще моря характерно преобладание нафталина, в среднем его доля составляет 32% от суммарной концентрации индивидуальных ПАУ (рис. 3). Значительны доли флуорантена (13,4%), трифенилена (12,8%) и фенантрена (9,5%). В то же время концентрация бенз(а)пирена меняется от следовых количеств до 2,62 нг/л и в среднем составляет 0,1% от суммы идентифицированных соединений. За весь период наблюдений ни в одной из исследуемых проб воды содержание бенз(а)пирена не достигло предельно-допустимой нормы, установленной для воды водоемов – 5,0 нг/л (Беспамятнов, Кротов, 1985).

Частота встречаемости индивидуальных ПАУ в среднем в воде Азовского моря варьирует в пределах 6-73%. По частоте встречаемости преобладают: флуорантен (73%), хризен (60%), фенантрен (58%), трифенилен (35%), нафталин (32%). Бенз(а)пирен встречался в 13% исследованных проб воды (рис. 4). Высокая встречаемость флуорантена, как в воде (73%), так и в донных отложениях (72%) связана с его устойчивостью к процессам трансформации.



**Рис. 4.** Частота встречаемости ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря в период 2005-2007 гг., %.  
**Fig. 4.** PAH frequency in water and bottom sediments of the Azov Sea over the period 2005-2007, %.

Состав ПАУ в донных отложениях в основном определяется гидрофобным и дисперсионным взаимодействием индивидуальных полиаренов, а также их устойчивостью к биотрансформации (Петрова и др., 2002). В составе ПАУ донных осадков моря доминируют трифенилен, нафталин и флуорантен, на долю которых приходилось, соответственно, 20,2, 16,8 и 15,7% (рис. 3). Содержание бенз(а)пирена в донных осадках изменялось от следовых количеств до 5,1 мкг/кг, составив в среднем 0,6% от суммы ПАУ.

По частоте встречаемости в донных отложениях индивидуальных ПАУ располагаются в следующем порядке: хризен (85%), флуорантен (72%), пирен (65%), трифенилен (63%),

дибенз(а,һ)антрацен (56%), фенантрен (53%) (рис. 4). Частота встречаемости бенз(а)пирена в донных отложениях достигала почти 50%.

Присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено процессами как естественного, так и антропогенного характера. В большинстве работ для оценки «индекса техногенности» обнаруженных полиаренов используется соотношение между углеводородами антропогенного и природного генезиса (Ровинский и др., 1988; Чернова, 1993; Немировская и др., 1997; Немировская, 2005). К углеводородам антропогенного или техногенного происхождения, прежде всего, относят соединения переконденсированного типа (пирены, бензпирены и т.д.), являющиеся продуктами пиролиза органических веществ. Считается также, что флуорантен и бензфлуорантены распространены в природных объектах, измененных антропогенным воздействием (Ровинский и др., 1988).

К полиаренам геохимического фона относят фенантрен и хризен. При этом присутствие фенантрена в морских экосистемах связывают с продуктами трансформации стероидных и ароматических систем, содержащихся в фитопланктоне, морских водорослях и в липидах высших растений (Wakeham et al., 1980).

Степень антропогенного изменения воды и донных осадков под воздействием ПАУ может быть оценена по индексу «техногенности» и доле канцерогенных ПАУ в общей сумме обнаруженных индивидуальных полиаренов (табл.).

**Таблица.** Характеристика состава ПАУ в водной толще и донных отложениях Азовского моря в период 2005-2007 гг.

**Table.** Characteristics of PAH composition in water and bottom sediments of the Azov Sea over the period 2005-2007.

Объект	Индекс «техногенности»		% канцерогенных ПАУ	
	Диапазон	Среднее	Диапазон	Среднее
Водная толща	0,2-2,2	1,0	0,1-56	4,9
Донные отложения	0,4-2,7	1,3	1,5-93	30,4

Известны различные способы расчета индекса «техногенности»: по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена к сумме концентраций хризена, фенантрена (Ровинский и др., 1988) и по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена, флуорантена к сумме хризена, фенантрена, нафталина (Немировская и др., 1997).

Однако бенз(а)пирен обладает низкой стабильностью, плохой растворимостью и относительно низким содержанием в воде и донных осадках. Концентрации же нафталина, напротив, на несколько порядков могут превышать концентрации предложенных выше для расчета индекса полиаренов.

Поэтому при расчете индекса «техногенности» ПАУ, обнаруженных в воде и донных отложениях Азовского моря, бенз(а)пирен и нафталин не учитывались. Использовалось отношение суммы концентраций пирена и флуорантена к сумме концентраций фенантрена и хризена.

Индекс «техногенности» в воде Азовского моря варьировал в пределах 0,2-2,2, составив в среднем 1,0. Полученное значение свидетельствует об отсутствии преобладания антропогенных или природных ПАУ. Четкой зависимости значения индекса от района моря и от времени наблюдений также не отмечено.

В донных отложениях индекс «техногенности» в среднем составил 1,3, т.е. незначительно преобладали «антропогенные» ПАУ. Также как и в воде, четкой зависимости значений индекса, которые варьировали в пределах 0,4-2,7, от района моря и от времени наблюдений не отмечено.

Доля канцерогенных ПАУ в воде моря варьировала от 0,1 до 56%, составив в среднем низкую величину – 4,9%. В донных отложениях доля канцерогенных ПАУ, меняясь в еще более широком интервале – 1,5-93% от суммы идентифицированных ПАУ, в среднем была значительно выше, чем в воде – 30,4% (табл.).

Таким образом, в период 2000-2007 гг. среднегодовые концентрации полициклических ароматических углеводородов в воде Азовского моря менялись от 0,09 до -0,22 мкг/л, в донных отложениях – от 2,3 до 4,7 мг/кг. В воде преобладали 2-х, 3-х-ядерные соединения, в донных отложениях – 4-х, 5-ти-ядерные полиарены.

В течение 2005-2007 гг. встречаемость наблюдений с преобладанием полициклических ароматических углеводородов антропогенного происхождения снизилась как в воде, так и в донных осадках. В составе «техногенных» соединений преобладали полициклические ароматические углеводороды нефтяного происхождения. Отмечено увеличение доли канцерогенных полиаренов: в исследуемый период в воде их доля увеличилась примерно в 2 раза, в донных отложениях – в 3,4 раза.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

*Александрова З.В., Семенов А.Д., Ромова М.Г., Баскакова Т.Е.* Режим кислорода и содержание биогенных веществ Азовского моря в многолетнем аспекте. Сб. научн. тр. (1991-1997 гг.): Основные проблемы рыб. хоз-ва и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского бассейна. Ростов-на-Дону, 1998. С. 34-48.

*Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 528 с.

*Немировская И.А.* Углеводороды в экосистеме Белого моря // *Океанология*. 2005. Т. 45. №5. С. 678-688.

*Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А.* Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // *Журнал аналитической химии*. 1997. Т. 52. №4. С. 172-179.

*Патин С.А.* Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М.: ВНИРО, 1997. 349 с.

*Петрова В.И., Куршева А.В., Батова Г.И., Короткова Т.А.* Полициклические ароматические углеводороды в донных осадках Кандалакшского залива (Белое море). Сб. Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз, ситуации, пути развития, решения. Архангельск: ИЭПС. УрО РАН, 2002. Т. 2. С. 480-485.

*Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.

*Слепян Э.И.* Трансформирующие элементы и соединения в биосфере и растениях. В кн.: Изучение загрязнения окружающей природной среды и его влияние на биосферу. Л.: Гидрометеиздат, 1979. С. 54-58.

*Чернова Т.Г.* Углеводородные ассоциации в экосистеме Черного моря // *Океанология*. 1993. Т. 33. №1. С. 79-85.



Wakeham G.G., Schaffner G., Giger W. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis // *Geochim. cosmochim. acta*. 1980. V. 44. №3. Pp. 415-427.

## **POLLUTION OF THE AZOV SEA WITH POLYAROMATIC HYDROCARBONS**

© 2008 y. **L.F. Pavlenko, G.V. Skrypnik, A.A. Klenkin, I.G. Korpakova**

*Research Institute of the Azov Sea Fishery Problems, Rostov-on-Don*

During surveys conducted in different periods of 2000-2007 we studied water and bottom sediments of the Azov Sea polluted with polyaromatic hydrocarbons (PAH). The indices of technogenicity and carcinogenicity rate of PAH found in the sea ecosystem are defined.