

УДК 504.4.054(262.54+262.5)

СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИБРЕЖНЫХ ВОДАХ КРЫМСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Соловьева О. В., Тихонова Е. А., Мионов О. А.

*ФГБУН «Институт морских биологических исследований имени А. О. Ковалевского РАН»,
Севастополь, Россия
E-mail: tihonova@mail.ru*

Проведено ежеквартальное исследование содержания нефтяных углеводородов в прибрежных водах Крымского полуострова в 2016 г. Содержание нефти и нефтепродуктов в воде поверхностного и придонного горизонтов определяли методом ИК-спектроскопии. Можно констатировать в целом благополучную обстановку по данному показателю. Отмечены отдельные случаи превышения ПДК, большая доля которых приходится на поверхностный горизонт. Для этих глубин в западной части акватории характерно повышенное содержание нефтяных углеводородов. В среднем по исследуемому бассейну отмечено увеличение их содержания осенью, что характерно как для нулевого, так и придонного горизонтов глубин. Если подытожить эту информацию, то получается, что в Азово-Черноморской акватории содержание нефтяных углеводородов в поверхностном слое воды в большинстве случаев выше, чем в придонном. И это является признаком их преимущественного поступления с суши. При этом повышенные концентрации нефтяных углеводородов возле дна характерны для Каламитского залива и в меньшей мере – для б. Ласпи и прикерченского района Черного моря.

Ключевые слова: нефтяные углеводороды, морская вода, побережье, Черное море, Азовское море

ВВЕДЕНИЕ

Проблема нефтяного загрязнения прибрежных вод по сей день остается одним из основных вопросов, вызывающих опасение экологов и природоохранных служб. Не исключение и Азово-Черноморский бассейн, где в настоящее время нефтяное загрязнение является преобладающим. Мониторинг содержания данного класса загрязняющих веществ в Черном и Азовском морях проводится метеослужбами прибрежных государств. В настоящее время он охватывает значительные площади в восточной и западной частях Черного и некоторые участки Азовского морей. При этом мониторинг нефтяного загрязнения побережья Крыма не проводился. Единичные работы по исследованию данного параметра относятся к 1999 г. [1], более поздние – о содержании нефти в водах Керченского пролива [2, 3], привлекшего к себе внимание в ноябре 2007 г. после катастрофы танкера «Волгонефть-139». При этом крымское побережье имеет важное рекреационное значение с одной стороны и большое количество неинвентаризированных береговых источников загрязнения – с другой. Поэтому в 2016 г. был разработан план ежеквартального мониторинга нефтяного загрязнения, включающий в себя

работу по сетке станций, расположенных вдоль крымского побережья в акваториях Черного и Азовского морей (рис. 1).



Рис. 1. Схема расположения станций пробоотбора.

Представленная схема отбора проб должна позволить оценить изменение содержания нефтяных углеводородов (НУ) вдоль побережья полуострова и его колебание с глубиной. Большая часть станций пробоотбора приурочена к районам с повышенной антропогенной, рекреационной нагрузками, а также к природоохранным зонам, т. е. к участкам, требующим наиболее тщательного контроля состояния окружающей среды. Полученная информация должна стать основанием для планирования природоохранных мероприятий различного масштаба.

Цель настоящей работы – оценить уровень нефтяного загрязнения побережья Крымского полуострова на основании определения концентрации нефтяных углеводородов в морской воде поверхностного и придонного горизонтов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Пробы отбирались с борта научно-исследовательского судна (НИС) «Профессор Водяницкий» (ежеквартально на протяжении 2016 г.: январь – февраль, апрель, июнь, октябрь – ноябрь) по сетке станций (рис. 1), расположенных вдоль крымского побережья Черного и Азовского морей. Глубина на точках отбора придонных вод в Черном море составляла от 25 до 87 м. На станциях 16–19, расположенных в акватории Азовского моря, глубины не превышали 9–12 м, а поэтому отбор придонной воды был нецелесообразным. Всего отобрано 58 проб воды поверхностного горизонта и 34 – придонного. Первичную обработку собранного материала для дальнейшего определения НУ проводили непосредственно на судне. Для этого в пробы морской воды, отобранные с поверхностного и придонного горизонта глубин, добавляли тетрахлорметан (CCl_4) из расчета 20 см^3 на 2 дм^3 для последующей экстракции. Дальнейшую обработку проводили на берегу в лабораторных условиях с использованием общепринятой методики, разработанной в ГОИН [4]. Измерение концентрации НУ производили на

фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 в диапазоне длин волн 2750–3150 см⁻¹. Рекордное в сравнении с обычными ИК-спектрометрами отношение сигнал/шум позволяет в несколько раз поднять чувствительность и количественно определять углеводороды на уровне 0,01 мг/дм³ и ниже [5]. Благодаря программному обеспечению спектрофотометра ФСМ-1201 при выходе измеряемой величины за область определения градуировочного графика, их концентрация рассчитывается по аппроксимирующему уравнению. Полученные значения могут служить только в качестве оценки и говорят о следовых количествах НУ в пробе. Статистическая обработка данных проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Среднее содержание НУ в поверхностном горизонте по акватории в течение 2016 г. существенно изменялось. Это вполне естественно с учетом подвижности исследуемой среды и того факта, что работы проводились как в наиболее загрязненных, так и в заповедных – условно чистых районах. Исходя из полученных данных (табл. 1), из-за высоких значений среднеквадратичного отклонения (СКО) нельзя говорить о достоверном сезонном различии содержания НУ в прибрежных водах Крыма.

Таблица 1
Концентрация НУ в поверхностном горизонте прибрежных вод Крыма, 2016 г.

Содержание НУ, мг/л	Период исследований			
	зима	весна	лето	осень
количество проб	15	12	18	13
среднее	0,028	0,050	0,038	0,078
СКО	0,040	0,047	0,042	0,051
min	0,002	0,004	0,003	0,001
max	0,131	0,187	0,183	0,163

Однако можно отметить, что есть тенденция увеличения среднего содержания от зимы к весне, летом зафиксированы невысокие значения, тогда как от лета к осени также отмечен рост концентрации поллютантов. По данному вопросу в литературных источниках содержится противоречивая информация. С одной стороны, автором [6] отмечена обратная нашим данным зависимость – уменьшение

концентрации данного класса веществ от лета к осени. Другими же исследователями максимальные величины получены весной, с последующим снижением к лету [7]. Как видно из результатов, на различных участках был существенный разброс данных, вследствие чего СКО представленных средних находилось на уровне ПДК определяемого параметра. Данный факт говорит о нецелесообразности использования этих средних для характеристики акватории, различные участки которой следует рассматривать дифференцированно.

Содержание НУ в воде колебалось на различных станциях в пределах 2-х порядков. В различные сезоны их максимальные концентрации отмечались в районе Севастополя, м. Опук, Евпатории и в южной части Керченского пролива. Минимальные – в районе м. Фиолент, Севастопольского взморья, западной части Азовского моря, Феодосийском заливе. Содержание НУ в водах крымского побережья, как правило, связано с береговым стоком (аллохтонные) и с естественными процессами размножения планктонных организмов (автохтонные).

Если рассматривать среднегодовые значения по различным станциям пробоотбора, то использовать их для характеристики конкретных участков не представляется возможным из-за существенного разброса величин в разные периоды исследований. Поэтому для санитарной характеристики района приводим зафиксированную частоту превышения уровня ПДК (рис. 2). Такое превышение в приповерхностных водах периодически отмечалось на 14-и станциях из 19-и. Причем в акватории западнее м. Херсонес (западное побережье) превышение нормативов наблюдалось в 5-и случаях из 7-и, т. е. в 71 % проб, в то время как на южном и юго-восточном участках – лишь в 3-х из 8-и (38 %). Превышения санитарных норм вовсе не зафиксировано в акватории Каркинитского залива, м. Фиолент, г. Феодосии.

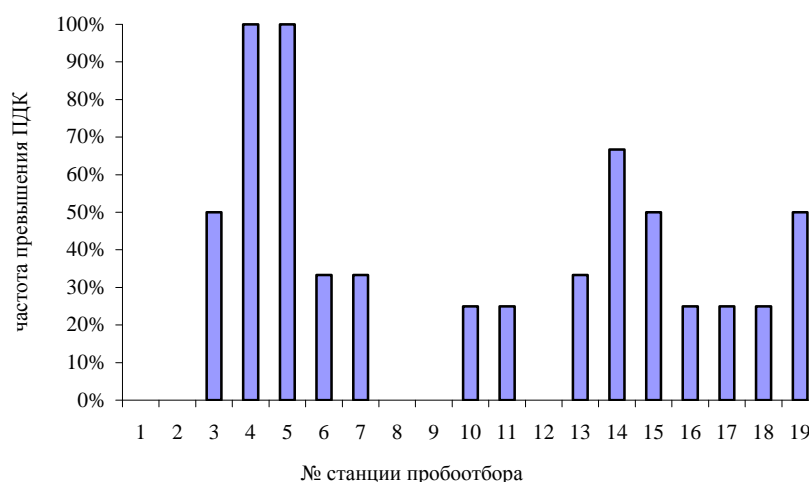


Рис. 2. Частота превышения ПДК нефтяных углеводородов в морской воде в поверхностном горизонте Крымского побережья, 2016 г.

Повышенные уровни загрязнения западной части акватории обычно связывают со стоком европейских рек, в частности Дуная [8], переносимыми черноморскими течениями на значительные расстояния. Концентрации загрязняющих веществ в этом районе также связывают с гидрологическим режимом рек [9]. Неблагополучными, с учетом частоты превышения ПДК, в этом регионе были районы м. Тарханкут (50 %), оз. Донузлав (100 %), Евпаторийское побережье (100 %), Каламитский залив (33 %), Севастопольское побережье (33 %).

В юго-восточном бассейне неблагополучием выделялись станции в районе Керченского пролива (50 %) и м. Опук (66 %), а также г. Алушты, где при достаточно низком содержании НУ в период с зимы по лето наблюдался существенный пик в осеннее время (25 %).

Комментируя полученные результаты, нужно иметь в виду тот факт, что концентрации НУ, полученные в данной работе, – это валовые величины, которые определяются как содержанием в воде нефтепродуктов, так и наличием в ней автохтонных углеводородов. В отдельных случаях большая доля может приходиться именно на автохтонные соединения, и превышение ПДК совершенно не указывает на антропогенную нагрузку в данном регионе [6].

Среднее содержание НУ в придонном горизонте в 2016 г. (табл. 2) составляло 0,035 мг/л, что ниже установленной санитарной нормы для рыбохозяйственных водоемов. Как и для поверхностного горизонта, в данном случае наблюдался широкий разброс значений – от 0,002 мг/л до 0,172 мг/л. Содержание НУ возрастало от зимы к осени, достигнув максимума (0,075 мг/л или 1,5 ПДК) в ноябре. При этом, как указывалось выше, сложно говорить о статистически достоверных данных из-за существенного различия в характеристиках исследуемых районов и изменчивости содержания загрязняющих веществ в водной толще.

Таблица 2

Концентрация НУ в придонном горизонте прибрежных вод Крыма, 2016 г.

	Период исследований			
	зима	весна	лето	осень
количество проб	8	6	12	8
среднее	0,014	0,020	0,031	0,075
СКО	0,020	0,016	0,023	0,071
min	0,002	0,007	0,010	0,002
max	0,061	0,051	0,082	0,172

В различные периоды максимальные концентрации НУ в придонном слое отмечены в районе оз. Донузлав, г. Ялта, б. Ласпи, Керченского предпроливья. Одновременное наличие максимальных значений данного показателя в верхнем и нижнем горизонте зафиксировано только в районе Керченского пролива, что является характерным для этой акватории и перекликается с данными других исследователей [7, 10].

Превышение ПДК в течение 2016 г. в придонном слое (рис. 3) отмечалось на 7-ми станциях из 13-и, т. е. в 54 % случаев, в то время как на поверхности – в 42 %.

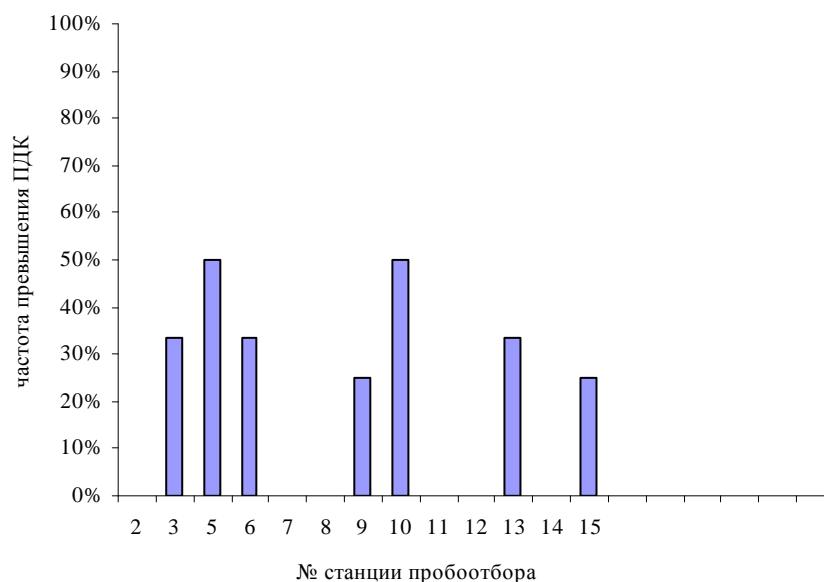


Рис. 3. Частота превышения ПДК нефтяных углеводородов в морской воде в придонном горизонте Крымского побережья, 2016 г.

При оценке изменения концентрации с глубиной было отмечено, что зимой в 5-и случаях содержание НУ на поверхности было выше, в одном – ниже, в 2-х оно на поверхности и у дна не различалось. Весной в 5-и пробах из 6-и содержание у поверхности было выше придонного. В летний период, когда получено наибольшее количество проб, на 7-и станциях концентрация в нулевом слое превышала таковую в придонном. В 1-м случае отмечена обратная тенденция, а в 4-х точках поверхностное и придонное содержания НУ не различались. В осенний период в 4-х точках поверхностная концентрация исследуемого класса веществ превышала таковую в придонном слое, в 2-х они не отличались, еще в 2-х случаях отмечено ее увеличение с глубиной.

Если подытожить полученную информацию, то получается, что в данной акватории содержание НУ в поверхностном слое воды преимущественно выше, чем в придонном. Причиной является то, что большая часть нефтепродуктов в настоящее время поступает в море в результате береговых стоков [8], а также из-за

разливов на поверхности воды [11]. В литературе на этот счет содержатся противоречивые данные, указывающие на отсутствие четкой тенденции изменения концентрации НУ с глубиной в акватории Черного моря, обусловленной особенностями данного водоема [6].

Повышенные концентрации НУ возле дна характерны для Каламитского залива и в меньшей мере – для б. Ласпи и прикерченского района Черного моря. Данное явление, возможно, связано с таким комплексом факторов, как: преобладание поступления поллютантов с поверхности; повышенное содержание органических веществ в поверхностном фотическом горизонте относительно придонного, что увеличивает долю автохтонных углеводородов; меньшее количество станций отбора в придонном горизонте, что увеличивает статистические неточности, а также дампинг загрязненных морских грунтов в районе г. Керчи.

Если обратиться к выделению неблагополучных участков, то, судя по частоте зафиксированных случаев превышения ПДК в придонном горизонте, к ним можно отнести: м. Тарханкут (25 %), Каламитский залив (25 %), б. Ласпи (25 %), район канализационного коллектора г. Ялты (50 %), Феодосийский залив (33 %), прикерченский район (25 %).

Из вышесказанного следует, что в придонном горизонте, в отличие от поверхностного, отсутствуют районы с персистирующим превышением санитарных нормативов. Превышение ПДК более чем 1 раз отмечено лишь в районе г. Ялты (2 пробы из 4-х).

Обобщение данных о содержании НУ в поверхностном и придонном горизонтах Крымского побережья показывает, что в водах исследуемой акватории санитарная обстановка по данному показателю в целом благополучная. Она более благоприятная, чем, например, в румынском секторе Черного моря, где в 2015 г. среднее содержание данной группы поллютантов составляло 0,078 мг/л [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное ежеквартально на протяжении 2016 г. исследование содержания НУ в прибрежных водах Крымского полуострова показало в целом благополучную обстановку по данному показателю. При этом отмечены отдельные случаи превышения ПДК, большая доля которых приходится на поверхностный горизонт. Для этих глубин в западной части акватории характерно повышенное содержание НУ. В среднем по исследуемому бассейну отмечено увеличение их содержания осенью, что характерно как для нулевого, так и придонного горизонтов глубин. Если подытожить эту информацию, то получается, что в Азово-Черноморской акватории содержание НУ в поверхностном слое воды в большинстве случаев выше, чем в придонном. Это является признаком их преимущественного поступления с суши. При этом повышенные концентрации НУ возле дна характерны для Каламитского залива и в меньшей мере – для б. Ласпи и прикерченского района Черного моря.

Работа выполнена в рамках госзадания ФГБУН ИМБИ по теме «Создание методов и технологий оперативного контроля экологического состояния биоты, оценки и прогноза качества морской среды» (гос. рег. № 1001-2014-0016).

Список литературы

1. Щекатурина Т. Л. Фоновые уровни загрязнения нефтепродуктами и бенз(а)пиреном шельфовой зоны Крыма (Черное море) / Т. Л. Щекатурина, Т. С. Осадчая, Л. В. Кривошеева // Экология моря. – 2002. – Вып. 59. – С. 80–84.
2. Ларин А. А. Загрязнение прибрежной акватории российского Причерноморья нефтяными компонентами / А. А. Ларин, Л. Ф. Павленко, Г. В. Скрыпник, И. Г. Корпакова // Морск. экол. журн. – 2011. – (спец. вып. 2.) – С. 49–55.
3. Матишов Г. Г. Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. / Г. Г. Матишов, Ю. И. Инжебейкин, Р. М. Савицкий // Водные ресурсы. – 2013. – 40 (3). – С. 259–273.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред. С. Г. Орадовского. – Л.: Гидрометеоздат, 1977. – 208 с.
5. Леоненко И. И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды / И. И. Леоненко, В. П. Антонович, А. М. Андрианов, И. В. Безлуцкая, К. К. Цымбалюк // Методы и объекты химического анализа. – 2010 – 5, № 2. – С. 58–72.
6. Немировская И. А. Нефть в Океане (загрязнение и природные потоки) / И. А. Немировская. – М.: Научный мир, 2013. – 432 с.
7. Матишов Г. Г. Современные данные по загрязнению Азовского и Черного морей углеводородами нефти / Г. Г. Матишов, О. В. Степаньян, В. М. Харьковский, В. Г. Сойер // Вестник южного научного центра. – 2014. – 10, № 4. – С. 49–52.
8. Лебедев С. А. Оценка фонового загрязнения нефтепродуктами Черного и Каспийского морей с использованием данных дистанционного зондирования и модельных расчетов / С. А. Лебедев // Материалы Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы современности» (Майкоп, Россия, 12–15 мая 2009 г.). – 2009. – С. 25–44.
9. Дятлов С. Е. Изменчивость содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях Одесского региона северо-западной части Черного моря / С. Е. Дятлов, Н. Ф. Подплетная, С. А. Запорожец // Вісник ОНУ. Сер.: Географічні та геологічні науки. – 2015. – Т. 20, Вип. 2. – С. 159–169.
10. Петренко О. А. Содержание нефтепродуктов в водной среде, донных отложениях и почве рекреационной зоны г. Керчи и о. Коса Тузла / О. А. Петренко, С. С. Жугайло, Т. М. Авдеева, С. Н. Аджимуеров // Геополитика и экогеодинамика регионов. – 2014. – 10, Вып. 1. – С. 818–821.
11. Заграничный К. А. К вопросу об источниках и объемах поступления нефтяных компонентов в акваторию Черного моря / К. А. Заграничный // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 28, № 1. – С. 80–92.
12. Țigănuș D. Present Level of Petroleum Hydrocarbons in Seawater Associated with Offshore Exploration Activities from the Romanian Black Sea Sector / D. Țigănuș, V. Coatu, L. Lazăr, A. Oros // Cercetări Marine. – 2016. – № 46. – P. 98–108.

THE CONCENTRATIONS OF OIL HYDROCARBONS IN COASTAL WATERS OF CRIMEA

Soloveva O. V., Tikhonova E. A., Mironov O. A.

*A. O. Kovalevsky Institute of Marine Biological Research RAS, Sevastopol, Russia
E-mail: tihonova@mail.ru*

A quarterly study of oil hydrocarbons content in the coastal waters of the Crimean peninsula in 2016 was carried out. The content of oil and oil products in the water of the surface and near-bottom horizons was determined by IR spectrometry. It can be stated in general that the situation is favorable in the context of this pollutant. Some cases of MPC exceeding have been noted, a large part of which falls on the surface horizon. The western part of the water area is characterized by an increased content of oil hydrocarbons for these depths. The increase in content of oil hydrocarbons was noted primarily in autumn in the studied water areas, which was typical for both zero and the near-bottom depth horizons. Summarizing it was determined that in the Azov-Black Sea water area the content of oil hydrocarbons in the surface water layer was higher than in the bottom layer. And this can be a sign of their preferential receipt from the land. At the same time, increased concentrations of oil hydrocarbons near the bottom were observed at the Kalamitsky Gulf, and to a lesser extent for Laspi bay and the Kerch district proximity of the Black Sea.

Keywords: oil hydrocarbons, sea water, coast, the Black Sea, the Sea of Azov.

References

1. Shchekaturina T. L., Osadchaya T. S., Krivosheeva L. V., Background levels of pollution by oil products and benz(a)pyrene in the shelf zone of the Crimea (the Black Sea), *Marine ecology*, **59**, 80 (2009).
2. Larin A. A., Pavlenko L. F., Skrypnik G. V., Korpakova I. G., Pollution of the coastal water area of the Russian Black Sea region by oil components, *Mar. eco. Journal*, **2**, 49 (2011).
3. Matishov G. G., Inzhebeykin Yu. I., Savitsky R. M., Influence on the environment and the biota of emergency spillage of oil products in the Kerch Strait in November 2007, *Water resources*, **40** (3), 259 (2013).
4. Oradovsky S. G., A guideline to methods of chemical analysis of sea waters, (L., Gidrometeoizdat, 1977).
5. Leonenko I. I., Antonovich V. P., Andrianov A. M., Bezlutskaya I. V., Tsybalyuk K. K., Methods for determination of oil products in waters and other environmental objects, *Methods and objects of chemical analysis*, **5** (2), 58 (2010).
6. Nemirovskaya I. A., Oil in the Ocean (pollution and natural streams) (M., The scientific world, 2013).
7. Matishov G. G., Stepanian O. V., Kharkovskiy V. M., Soyev V. G., Current data on pollution of the Azov and Black seas by oil hydrocarbons, *Bulletin of the Southern Scientific Center*, **10** (4), 49 (2014).
8. Lebedev S. A. Estimation of background pollution by oil products of the Black and Caspian Seas using remote sensing data and model calculations. *Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Ecological Problems of the Present»* (Maykop, 2009), p. 25.
9. Dyatlov S. E., Podpletnaya N. F., Zaporozhets S. A. Variability of the content of oil products in water and bottom sediments of the Odessa region of the northwestern part of the Black Sea, *News of ONU, Ser.: Geographic and geological sciences*, **20** (2), 159 (2015).
10. Petrenko O. A., Zhugailo S. S., Avdeeva T. M., Adzhumerov S. N., The content of oil products in the aquatic environment, bottom sediments and soil of the recreational zone of the city of Kerch and Kosa Tuzla island, *Geopolitics and ecogeodynamics of regions*, **10** (1), 818 (2014).
11. Zagranichny K. A., On the question of the sources and volumes of the receipt of oil components into the Black Sea water area, *The Engineering Bulletin of the Don*, **28** (1), 80 (2014).
12. Țigănuș D., Coatu V., Lazar L., Oros A., Present Level of Petroleum Hydrocarbons in Seawater Associated with Offshore Exploration Activities from the Romanian Black Sea Sector, *Cercetări Marine*, **46**, 98 (2016).