

ГЕОГРАФИЯ

УДК 550.43:551.3.051

А. Ю. Опекунов¹, Е. С. Митрофанова¹, С. Санны², Р. Коммедал²,
М. Г. Опекунова¹, А. Баги²

ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕК И КАНАЛОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

² Университет Ставангера, Норвегия, 4036, Ставангер

Статья посвящена изучению содержания 15 полиаренов в пробах донных осадков рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга (86 проб). Цель исследований — определение концентраций и закономерностей распределения ПАУ в водотоках, а также сравнение полученных данных с результатами исследований, проведенных в середине 90-х годов прошлого века. В состав изучаемых полиаренов вошли нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,н/антрацен, бензо/г,н,и/перилен. Установлено, что поверхностный слой донных осадков изученных водотоков характеризуется аномально высокими концентрациями ПАУ. Для разных водотоков среднее содержание суммы 15 незамещенных полиаренов меняется в пределах от 4246 до 709168 мкг/кг. В их структуре преобладают тяжелые 5- и 6-циклические полиарены, поступление которых в донные отложения связано преимущественно с техногенезом. Изучение соотношения содержания индивидуальных веществ показало, что основными источниками полиаренов являются сжигание топлива (водный и автотранспорт) и нефтяное загрязнение водотоков. Сравнение полученных данных с результатами исследований, проведенных в начале и середине 90-х годов прошлого века, показало, что загрязнение донных осадков водотоков центральной части города за прошедшие 20 лет увеличилось. С целью унификации результатов исследования индивидуального состава ПАУ предложено использовать коэффициент опасности ($K_{ПАУ}$). Он рассчитывается как произведение индекса токсичности полиарена и его содержания в среде (воде, донных осадках или почве). Коэффициент позволяет выполнить свертку данных и облегчает сопряженный анализ степени загрязненности и опасности донных отложений в пространственно-временном срезе. Полученные значения $K_{ПАУ}$ показали очень высокий уровень экологической опасности (загрязнения) донных осадков водотоков города, особенно рек Екатерингофка, Карповка, Мойка и Обводного канала. Библиогр. 13 назв. Ил. 2. Табл. 4.

Ключевые слова: полиароматические углеводороды, 3,4-бенз/а/пирен, полиарены, донные осадки, химическое загрязнение.

A. Yu. Opekunov¹, E. S. Mitrofanova¹, S. Sanni², R. Kommedal², M. G. Opekunova¹, A. Bagi²

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF RIVERS AND CANALS OF SAINT PETERSBURG

¹ St. Petersburg State University, 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russian Federation

² University of Stavanger, Norway, 4036, Stavanger

The article is devoted to the content of 15 PAHs in the samples of bottom sediments of rivers and canals located in the central part of St. Petersburg (86 samples). The purpose of the research is to de-

termine the concentrations and distribution patterns of PAHs in streams, as well as to compare the obtained data with the results of studies carried out in the mid 90s of the 20th century. The list of studied polyarenes includes naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, anthracene, phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo/a/anthracene, benzo/b/fluoranthene, 3,4-benzo/a/-pyrene, indeno/1,2,3-c,d/pyrene, dibenzo/a,h/anthracene, benzo/g,h,i/perylene. It was found that the surface layer of bottom sediments in the watercourses was characterized by abnormally high concentrations of PAHs. For different watercourses the average content of 15 unsubstituted polyarenes varies from 4246 to 709168 µg/kg. Heavy 5- and 6-cyclic PAHs dominate, their inflow into the sediment is mainly due to technogenesis. The study of the relation between individual PAHs content showed that the main sources of polyarenes were fuel combustion (road and water transport) and oil pollution. A comparison of the data with the results of previous studies (the mid 1990s) showed that sediment pollution in watercourses of the central part of the city for the past 20 years had increased. In order to unify the results of studies of individual PAHs the PAH hazard ratio (R_{PAH}) was proposed. It is calculated by multiplying the index of individual PAH toxicity to its content in the environment (water, bottom sediments or soil). Determination of the coefficient allows organizing data and facilitates the adjoint analysis of the degree of contamination and the hazard of sediments in the space-time correlation. The obtained R_{PAH} values showed a very high level of environmental hazard (pollution) of sediment in the watercourses, especially in the rivers Ekateringofka, Karpovka, Moyka and Obvodny Canal. Refs 13. Figs 2. Table 4.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, 3,4-benzo/a/pyrene, polyarenes, bottom sediments, chemical pollution.

Введение. С ростом урбанизации, развитием промышленности и транспорта городская среда подвергается интенсивному антропогенному воздействию. Водотоки городов зачастую становятся конечными резервуарами для загрязняющих веществ, поступающих с промышленными сбросами и ливневыми водами. Реки и каналы Санкт-Петербурга — пример техногенного режима функционирования, проявляющегося в крайне низком качестве воды, развитии процессов техногенного осадконакопления (техноседиментогенеза), деградации водных биоценозов и утрате самоочищающей способности. Техногенные условия развития аквальных систем в основном сложились в 50-е годы прошлого века в связи с ростом промышленного производства и увеличением численности населения. В последнее время часть стоков Петербурга была переведена в городской коллектор, что привело к снижению техногенной нагрузки на водотоки.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к одной из приоритетных групп при изучении химического загрязнения городской среды поллютантов. В окружающую среду полиароматические углеводороды поступают в основном при сжигании топлива: ТЭЦ, котельные и автотранспорт [1, 2]. Выбросы карбюраторных и дизельных автомобильных двигателей могут содержать, по разным оценкам, от 16 до 2300 мг/кг полиаренов в составе твердой фракции выбросов [3]. Почти все соединения, поступающие с выбросами транспорта, осаждаются в полосе 50 м. На небольшом удалении от водных объектов при смыве с территории значительная часть этих веществ аккумулируется в донных осадках [4], особенно в городских условиях, где дорожное покрытие способствует их смыву с территории.

За прошедшие 20 лет в Санкт-Петербурге увеличился объем и трансформировалась (в пользу передвижных источников) структура выбросов загрязняющих веществ, в значительной мере вырос автопарк города (в 1994 г. — 700 тыс. единиц; в 2011 г. — более 1685 тыс.), произошли изменения в системе водоотведения, отмеченные выше.

В экологических исследованиях изучение загрязнения конденсированными ароматическими углеводородами часто проводится по наиболее устойчивому и опасному 3,4-бенз/а/пирену [5]. Для него установлены ПДК в воде, воздухе и почве. По данным государственной статистики, содержание этого соединения в атмосферном воздухе Санкт-Петербурга достигает максимальных значений в отопительный период (поздняя осень — ранняя весна) и минимальных — в летние месяцы [6]. Однако эти данные не отражают общего уровня загрязнения городской среды полициклическими ароматическими углеводородами, которые обладают очень низкой летучестью и накапливаются преимущественно в городских почвах и донных осадках водных объектов.

Изучение загрязнения донных осадков рек Екатерингофка, Мойка, каналов Грибоедова, Крюкова и Обводного полиаренами (10 веществ) было проведено сотрудниками ЛенморНИИПроекта в середине 90-х годов прошлого века в рамках российско-голландского проекта очистки рек и каналов Петербурга. Результаты этих исследований опубликованы в [7]. Чуть раньше усилиями специалистов ВНИГРИ [8] было выполнено изучение девяти водотоков центральной части города, в донных осадках которых количественно определен 3,4-бенз/а/пирен и качественно присутствие других ПАУ. В целом исследования показали очень высокий уровень загрязнения дна водотоков полиароматическими углеводородами. Все это должно было найти свое отражение в концентрациях и соотношении полиаренов в современных донных осадках водотоков.

Методы исследования. В 2013 г. сотрудниками кафедры геоэкологии и природопользования СПбГУ проведено обследование донных отложений одиннадцати водотоков города (рис. 1, табл. 1). Их общая протяженность составила более 45 км. Все они протекают в центральных районах Петербурга и являются неотъемлемой частью его историко-архитектурного облика. Целью исследования являлось изучение уровня загрязнения донных отложений водотоков нефтяными углеводородами (НУ) [9] и ПАУ. Задача изучения полиаренов состояла в установлении абсолютных содержаний и особенностей распределения индикаторных веществ в осадках, а также сравнение полученных данных с результатами предыдущих исследований. В ходе полевых изысканий было взято 148 проб донных осадков на 119 станциях пробоотбора. Пробы отбирались сапропелевым буром. Анализ проводился в Университете Ставангера (Норвегия). Содержания полиаренов (15 веществ) определены в 86 поверхностных пробах донных отложений.

ПАУ экстрагировались из воздушно-сухих проб хлористым метилом в аппарате Соклета, затем, после очистки и концентрирования, выполнялся анализ экстрактов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Хроматографирование производилось в режиме селективного ионного мониторинга, при идентификации соединений учитывались характеристические ионы и времена удерживания индивидуальных соединений. Количественное определение ПАУ осуществлялось с помощью калибровочной смеси, содержащей 15 веществ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,н/антрацен, бензо/г,н,и/перилен. Все эти соединения входят в приоритетный список ПАУ, используемый в экологических исследованиях в нашей стране и за рубежом. В перечне присутствуют полиарены, которые проявляют канцерогенные

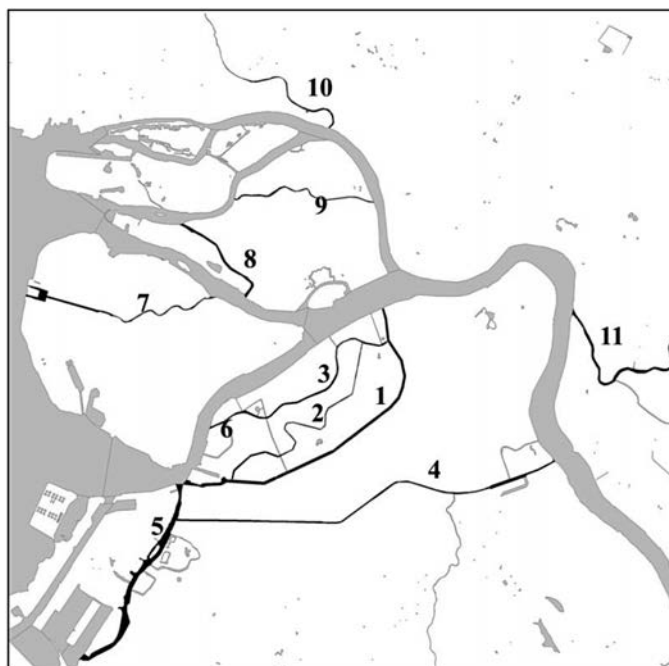


Рис. 1. Исследованные водотоки:

1 — Фонтанка; 2 — канал Грибоедова; 3 — Мойка; 4 — Обводный канал; 5 — Екатерингофка; 6 — Пряжка; 7 — Смоленка; 8 — Ждановка; 9 — Карповка; 10 — Черная речка; 11 — Охта

Таблица 1. Характеристика водных объектов и объемы полевых изысканий [9]

Водоток (участок водотока)	Длина исследованного участка, м	Среднеголетний расход Q , млн $m^3/год$	Объем сточных вод V , тыс. $m^3/год$	Степень разбавления Q/V	Среднее содержание НУ, мг/кг	Количество проб на ПАУ
Екатерингофка (от Рижского пр. до устья р. Ольховки)	2100	946,1	41340,0	22,9	10 955	9
Ждановка	2160	441,5	(2030)	(217,5)	1 837	4
Канал Грибоедова	5000	104,1	н.д.	н.д.	1 761	9
Карповка	3000	78,8	(6070)	(13,0)	4 331	8
Мойка	4670	346,9	470,0	738,1	1 611	8
Обводный канал	8080	473,0	23170,0	20,4	7476	7
Охта (от Ириновского пр. до устья)	5960	227,1	19408,3	11,7	5 117	14
Пряжка	1320	126,1	н.д.	н.д.	2 268	3
Смоленка (от истока до ул. Наличной)	2600	94,6	н.д.	н.д.	5 596	7
Фонтанка	6700	693,8	(180)	(3854)	6 279	8
Черная речка (от Коломяжского путепровода до устья)	1960	3,2	(938)	(3,8)	9304	8

и мутагенные свойства (табл. 2). Включение ПАУ, не обладающих канцерогенной активностью, в список приоритетных соединений объясняется их индикаторной ролью при установлении источника загрязнения. Лабораторные исследования выполнены при поддержке гранта Nor-RussEnvironment кафедры геоэкологии и природопользования СПбГУ и Университета Ставангера (Норвегия).

Таблица 2. Некоторые свойства изученных веществ группы ПАУ [1, 7]

Вещества группы ПАУ	Формула	Молекулярная масса (число колец)	Индекс токсичности (I_t)*	Доказательства канцерогенности для человека
Нафталин	$C_{10}H_8$	128 (2)	0,001	отсутствуют
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152 (3)	0,005	неадекватные
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154 (3)	0,001	— « —
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166 (3)	0,001	— « —
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	0,001	— « —
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	0,01	отсутствуют
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	0,034	— « —
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	0,08	— « —
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	0,09	ограниченные
Бензо/а/антрацен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	0,05	достаточные
Бензо/б/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	0,1	— « —
3,4-Бенз/а/пирен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	1,0	— « —
Дибензо/а,h/антрацен	$C_{22}H_{14}$	278 (5)	1,4	— « —
Индено/1,2,3-с,d/пирен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	0,1	— « —
Бензо/g,h,i/перилен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	1,0	неадекватные

Примечание. Индекс токсичности ПАУ выражен в долях единицы относительно канцерогенной опасности бенз/а/пирена.

Результаты и обсуждение. Особенностью ПАУ является сочетание токсичности и канцерогенности с их природным происхождением и широким распространением. Считается, что техногенная составляющая полиароматических углеводородов в максимальной степени представлена 5–6-циклическими высокомолекулярными веществами и их гомологами. В то же время в водных объектах в большом количестве содержатся легкие полиарены, происхождение которых связано с гумусовой составляющей органического вещества (перилен) и с наземной высшей растительностью (хризен и фенантрен) [10].

Суммарное содержание 15 ПАУ и средние содержания 3,4-бенз/а/пирена в поверхностном слое донных осадков приведены в табл. 3. Значения существенно изменяются в пределах одного водотока: от сотен микрограмм до десятков миллиграмм в килограмме. Наибольшими концентрациями характеризуются реки Екатерингофка, Карповка, Мойка и Обводный канал; минимальные суммарные концентрации ПАУ обнаружены в канале Грибоедова.

Концентрации бенз/а/пирена в донных отложениях крайне высоки и достигают нескольких тысяч микрограмм в килограмме. Максимальные концентрации вещества установлены в р. Мойка у пересечения с Большой Конюшенной улицей (74071 мкг/кг),

Таблица 3. Содержание веществ группы ПАУ и 3,4-бенз/а/пирена в поверхностных донных осадках рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Водоток	Суммарное содержание ПАУ, мкг/кг		Содержание 3,4-бенз/а/пирена, мкг/кг	
	среднее	диапазон	среднее	диапазон
Екатерингофка	142965	34726–574123	15704	3450–59183
Ждановка	38568	4246–78258	4268	378–10020
Канал Грибоедова	24884	7586–39803	2199	521–3984
Карповка	59611	14214–195143	5359	1407–20199
Мойка	114578	14671–709168	11616	1104–74071
Обводный канал	74373	16817–170289	7931	1086–20106
Охта	44396	14930–167100	4040	1008–17843
Пряжка	46944	20225–96162	4884	1849–10522
Смоленка	52489	15630–97377	5627	2017–13622
Фонтанка	49841	4709–186014	4099	263–15769
Черная речка	48817	6258–100314	4929	578–10117

р. Екатерингофка в устье Обводного канала (59183 мкг/кг), в нижнем течении р. Карповка (20199 мкг/кг). Эти концентрации в 1000 раз превышают ПДК 3,4-бенз/а/пирена в почве (20 мкг/кг) и на четыре математических порядка выше содержания в фоновых водоемах (0,5–3 мкг/кг [11]).

Анализ средних концентраций полиаренов в донных отложениях свидетельствует, что во всех водотоках в составе ПАУ доминируют высокомолекулярные соединения (4–6-циклические): 3,4-бенз/а/пирен, бензо/б/флуорантен, флуорантен, пирен. Следует ожидать высокие содержания не только голоядерных, но и замещенных структур. Такое соотношение полиаренов показывает ведущую роль техногенных источников поступления ПАУ в водные объекты. При этом высокие концентрации соединений с молекулярной массой более 228 указывают на определяющее значение процессов горения топлива. Относительное содержание индивидуальных веществ в составе ПАУ стабильно для всех водотоков. Общий ряд снижения концентраций полиаренов в составе ПАУ можно представить следующей последовательностью: флуорантен > пирен > бензо/б/флуорантен > 3,4-бенз/а/пирен > хризен > бензо(а)антрацен > бензо/г,х,и/перилен > индено/1,2,3-с,д/пирен > антрацен > фенантрен > нафталин > дибензо/а,х/антрацен > флуорен > аценафтилен > аценафтен. Вещества, которые имеют преимущественно природное происхождение (фенантрен, нафталин) и, как правило, доминируют в групповом составе осадков фоновых водоемов, в представленном ряду стоят в правой части, т. е. имеют второстепенное значение в структуре аренов.

Для выявления основных источников углеводородов были вычислены коэффициенты рекомендованных соотношений техногенных и природных изомеров ПАУ [12]. К первой группе относят кинетические изомеры, имеющие линейную последовательность колец и поэтому наименее устойчивые в окружающей среде. Во вторую входят термодинамические изомеры с ангулярной более устойчивой структурой.

Отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена (A_n/A_n+Ph) в большинстве проб составило более 0,5, что указывает на процессы горения как источник этих изомеров. Соотношение флуорантен/флуорантен+пирен ($Fl/Fl+Py$) в большинстве случаев превысило 0,5, что отражает горение угля, древесины, а также характерно для состава дорожной пыли. Однако в отдельных точках на р. Екатерингофка и Черной речке данное соотношение имеет величины 0,21 и 0,42–0,48 соответственно. Это свидетельствует о нефтяном источнике поступления изомеров, что неудивительно, учитывая аномально высокие концентрации нефтяных углеводородов именно в этих водотоках (см. табл. 1). Соотношение изомеров с молекулярной массой 228 — бенз/а-антрацен и хризен ($BaA/BaA+Cr$) — во всех изученных водотоках было более 0,4, что служит индикатором процессов горения органического топлива. Кроме того, выполнен расчет соотношения изомеров с молекулярной массой 276 — индено/1,2,3-с,д/пирен и бензо/г,и,перилен ($Ip/Ip+Bghi$). Полученные результаты также указывают на ведущую роль процессов горения органического материала. Таким образом, для всех водотоков центральной части города характерно преобладание техногенной составляющей в структуре ПАУ, вызванной процессами горения органического вещества. В осадках р. Екатерингофка и Черной речки состав и соотношение веществ группы ПАУ отчасти обусловлены высокими концентрациями НУ.

Распределение концентраций конденсированных ароматических углеводородов в пределах изученных водотоков неоднородно. Максимальные содержания ПАУ в реке Фонтанка были обнаружены на пересечении с Московским проспектом, на территории ГП «Адмиралтейские верфи», а также вблизи Невского проспекта. В канале Грибоедова различия в концентрациях полиаренов наименее выражены (см. табл. 2): наибольшие содержания выявлены в среднем (Садовая улица, Вознесенский проспект, проспект Римского-Корсакова) и нижнем (Английский проспект) течении. В р. Мойка обнаружены крайне высокие содержания ПАУ на пересечении с Большой Конюшенной улицей (709168 мкг/кг), а также повышенные по сравнению с другими участками концентрации — вблизи территории ГП «Адмиралтейские верфи». В пределах р. Пряжка наиболее загрязненные полиаренами донные отложения зафиксированы в нижнем течении вблизи пешеходного Бердова моста и промышленной зоны.

Для водотоков Петроградской стороны наибольшие содержания ПАУ характерны в районе строительных площадок (нижнее течение рек Карповка и Ждановка), а также в промышленных зонах. Кроме того, повышенные концентрации ПАУ были обнаружены ниже по течению от стоянки частных маломерных судов в верхнем течении р. Карповка (выше по течению от Аптекарского проспекта).

В Черной речке повышенные содержания полиаренов установлены в устье, а также на пересечении с Коломяжским проспектом ниже по течению от промышленной зоны. В донных отложениях р. Охта максимальные концентрации обнаружены вблизи завода гидромеханического оборудования и в акватории отстоя судов ГУП «Ленводхоз». В Обводном канале высокие содержания ПАУ зафиксированы на пересечении с Московским проспектом, а также с Масляной улицей (ЭС-1 Центральная ТЭЦ). Одна из максимальных в общей выборке концентраций была установлена в месте впадения Обводного канала в р. Екатерингофка (574123 мкг/кг). С удалением от устья вверх по течению наблюдается постепенное снижение концентраций. В р. Екатерингофка ниже впадения Обводного канала также было выявлено аномально высокое

содержание полиаренов (243525 мкг/кг), в 2–3 раза превышающее концентрации на других участках реки.

Сравнение уровня содержания ПАУ в современных осадках с концентрациями, установленными в 1990-х годах, позволяет отметить следующее. Содержание 3,4-бенз/а/пирена хорошо коррелируется с полученными ранее данными [7, 8, 13]. Для многих водотоков места обнаружения высоких концентраций 3,4-бенз/а/пирена совпадают с участками сильного загрязнения по результатам исследований двадцатилетней давности [8]: устье Обводного канала, нижнее течение р. Пряжка, нижнее течение р. Ждановка, верхнее течение канала Грибоедова, устье Черной речки, верхнее течение р. Карповка. В то же время абсолютные значения могут существенно различаться между собой (до 10 раз), что свидетельствует об изменении уровня загрязнения за этот период. Чтобы количественно подтвердить или опровергнуть гипотезу о различиях в содержании веществ по двум обозначенным периодам исследований, использован статистический анализ данных. Сравнение проводилось только по 3,4-бенз/а/пирену как наиболее достоверно определяемому веществу. Для этого были составлены две пары выборок и использовались известные статистические приемы. Первые две выборки: содержание бенз/а/пирена в осадках всех изученных водотоков в 2013 г. и в начале 1990-х годов [8]. Вторые две выборки: содержание бенз/а/пирена в осадках Обводного канала, рек Мойка и Екатерингофка в 2013 г. и в середине 1990-х годов [7].

На первом этапе проведен разведочный анализ закона распределения выборок по асимметрии и эксцессу. Он показал, что все четыре массива данных не отвечают нормальному распределению, но не противоречат гипотезе о логарифмически нормальном распределении. Поэтому в дальнейшей статистической обработке использовались логарифмы содержаний. Анализ по критерию Фишера показал, что сравниваемые пары выборок принадлежат одной генеральной совокупности, а критерий Стьюдента подтвердил статистически значимые различия между их средними. Учитывая, что в обоих случаях средние концентрации в 2013 г. превосходят средние содержания двадцатилетней давности, можно утверждать, что за истекший период уровень загрязнения полиаренами рек и каналов центральной части города вырос (табл. 4). Вероятной причиной этого стало значительное увеличение автопарка города и интенсивности движения водного транспорта, что не только компенсировало снижение выбросов стационарных источников и сбросов промышленных сточных вод за рассматриваемый период, но и привело к усилению загрязнения водотоков.

Таблица 4. Статистические показатели содержания 3,4-бенз/а/пирена в донных осадках рек и каналов Санкт-Петербурга в разные периоды исследования

Сравниваемые выборки	Год исследования	Количество проб	Среднее геометрическое содержание, мкг/кг	Диапазон содержаний, мкг/кг
Водотоки центральной части города	1992	30	212	4–6800
	2013	86	3458	263–74071
Обводный канал, р. Екатерингофка и Мойка	1996	46	277	23–6500
	2013	24	5474	1086–74071

Как правило, целью геоэкологических исследований, в составе которых проводится изучение содержания конденсированных полиаренов, служит оценка загрязнения ими компонентов окружающей среды. Как было показано выше, в составе ПАУ есть вещества преимущественно природного генезиса, а также углеводороды, имеющие техногенное происхождение. Это в определенной мере затрудняет оценку уровня загрязнения (опасности) осадков. С целью унификации результатов исследования индивидуального состава ПАУ предлагается использовать коэффициент опасности ($K_{\text{ПАУ}}$). Он рассчитывается по индексу токсичности (I_i), известному для изучаемых веществ (см. табл. 2), и их содержанию в среде (воде, донных осадках или почве):

$$K_{\text{ПАУ}} = \sum_{i=1}^n (I_i \cdot C_i),$$

где C_i — содержание индивидуального вещества, мкг/кг.

Применение коэффициента опасности позволяет выполнить свертку данных по содержанию всех изучаемых полиаренов в одно значение и облегчает сравнительный анализ по степени загрязненности и опасности компонентов окружающей среды в пространственно-временном срезе. С помощью этого приема были рассчитаны средние значения коэффициента опасности для донных осадков рек и каналов центральной части города (рис. 2).

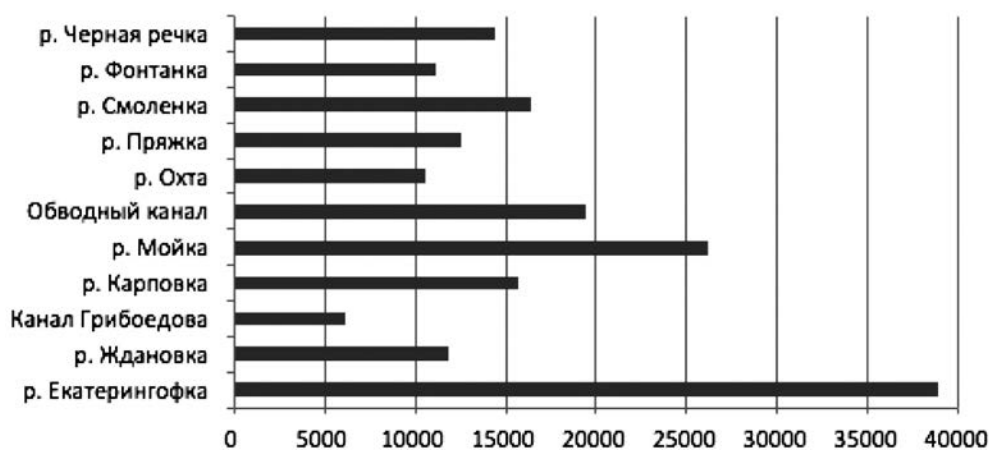


Рис. 2. Значения коэффициентов опасности для донных осадков рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Полученные результаты свидетельствуют, что в настоящее время уровень загрязнения поверхностного слоя донных осадков водотоков города характеризуется разными значениями коэффициента опасности. Высокий уровень экологической опасности отмечен для осадков р. Екатерингофки, Карповки, Мойки и Обводного канала. Сравнительно низкий коэффициент опасности установлен для осадков водотоков Центрального района города (канал Грибоедова, р. Фонтанка) и р. Охта. В целом же уровень опасности осадков водотоков города чрезвычайно высок.

В основе этого вывода лежат рассчитанные для водоемов севера Западной Сибири в пределах лицензионных участков нефтегазоконденсатных месторождений значения $K_{ПАУ}$, которые не превышают 10,0. Другой пример: р. Карагайлы (г. Сибай, Южный Урал), находящаяся под влиянием разработки медно-колчеданного месторождения. В осадках реки величина $K_{ПАУ}$ составила 89,0, что в 70–400 раз ниже рассчитанных средних для водотоков СПб.

Выводы. Выполненные исследования загрязнения донных осадков водотоков центральной части Санкт-Петербурга полиароматическими углеводородами позволяют сделать следующие выводы.

1. Поверхностный слой донных осадков изученных водотоков характеризуется аномально высокими концентрациями ПАУ. Для разных водотоков среднее содержание суммы 15 незамещенных полиаренов меняется в очень широких пределах (24884–142965 мкг/кг). В их структуре преобладают тяжелые 5- и 6-циклические полиарены, поступление которых в донные отложения связано преимущественно с техногенезом. При этом доля каждого из изученных веществ в групповом составе ПАУ от водотока к водотоку меняется мало.

2. Изучение содержания индивидуальных веществ, использование известных коэффициентов соотношения изомеров, основанных на их разной устойчивости в окружающей среде, показывает, что к основным источникам полиаренов относятся сжигание топлива (водный и автотранспорт) и нефтяное загрязнение водотоков.

3. Сравнение полученных данных с результатами исследований, проведенных в начале и середине 90-х гг. прошлого века, показывает, что загрязнение донных осадков водотоков центральной части города за прошедшие 20 лет увеличилось. Это позволяет сделать вывод, что снижение выбросов стационарных источников и сбросов промышленных сточных вод за рассматриваемый период не компенсировало тот объем полиаренов, который дают выбросы передвижных источников и водный транспорт.

4. Для оценки опасности донных осадков по содержанию ПАУ предложено использовать коэффициент опасности ($K_{ПАУ}$), который обеспечивает свертку данных и облегчает сопряженный анализ степени загрязненности и опасности донных отложений в пространственно-временном срезе. Расчет $K_{ПАУ}$ показал очень высокий уровень экологической опасности (загрязнения) донных осадков водотоков города, особенно р. Екатерингофка, Карповка, Мойка и Обводного канала. Обоснование экстремального уровня загрязнения изученных водотоков проведено на основе сравнительного анализа величины коэффициента для условно фоновых водоемов севера Западной Сибири и р. Карагайлы (Южный Урал), находящейся в зоне воздействия горной промышленности. В целом $K_{ПАУ}$ водотоков города на 1–2 математических порядка превышают значения коэффициентов сравниваемых с ними водных объектов.

Литература

1. Бандман А. Л., Войтенко Г. А., Волкова Н. М. и др. Вредные химические вещества. Углеводороды: Галогенпроизводные углеводородов. Справ. изд. / под ред. В. А. Филова и др. Л.: Химия, 1990. 732 с.
2. Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
3. Neff J. M. Bioaccumulation in Marine Organisms. Amsterdam: Elsevier, 2002. 460 p.

4. Ильницкий А. П., Королев А. А., Худoley В. В. Канцерогенные вещества в водной среде. М.: Наука, 1993.
5. Худoley В. В. Канцерогены: характеристики, закономерности, механизмы действия. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1999.
6. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2011 году / под ред. Д. А. Голубева, Н. Д. Сорокина. СПб.: ООО «Сезам-принт», 2012. 190 с.
7. Смола В. И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения. Ч. 1. М.: Полиграфсервис, 2013. 384 с.
8. Шейнерман Н. А., Кудрявцева Т. П., Андреева З. А., Слепян Э. И. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Жизнь и безопасность. 1997. № 2–3. С. 394–403.
9. Опекунов А. Ю., Митрофанова Е. С., Шейнерман Н. А. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера. 2014. Т. 6, № 3. С. 250–256.
10. Петрова В. И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана: автореф. дис. ... д-ра геол.-мин. наук. СПб.: ВНИИ Океангеологии, 1999. 30 с.
11. Опекунов А. Ю., Холмянский М. А., Куриленко В. В. Введение в экогеологию шельфа: учебн. пособ. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 176 с.
12. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. Vol. 33. P. 489–515.
13. Опекунов А. Ю., Мануйлов С. Ф., Шахвердов В. А., Чураков А. В., Куринный Н. А. Состав и свойства донных отложений р. Мойки и Обводного канала Санкт-Петербурга // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7. Геология, география. 2012. Вып. 2. С. 65–80.

References

1. Bandman A. L., Voitenko G. A., Volkova N. M. et al. *Vrednye khimicheskie veshchestva. Uglevodorody. Galogenproizvodnye uglevodorodov. Sprav. izd.* [Harmful chemicals. Hydrocarbons. Halogenated hydrocarbons]. Eds V. A. Filov et al. Leningrad, Chemistry Publ, 1990. 732 p. (In Russian)
2. Rovinskii F. Ya., Teplitskaia T. A., Alekseeva T. A. *Fonovyi monitoring politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov* [Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons]. Leningrad, Gidrometeoizdat, 1988. 224 p. (In Russian)
3. Neff J. M. *Bioaccumulation in Marine Organisms*. Amsterdam, Elsevier, 2002. 460 p.
4. Il'nikskii A. P., Korolev A. A., Khudolei V. V. *Kantserogennyye veshchestva v vodnoi srede* [Carcinogenic substances in the aquatic environment]. Moscow, Nauka Publ., 1993. (In Russian)
5. Khudolei V. V. *Kantserogeny: kharakteristiki, zakonomernosti, mekhanizmy deistviia* [Carcinogens: characteristics, patterns, mechanisms of action]. St. Petersburg, Research Institute of St. Petersburg State University Publ., 1999. (In Russian)
6. *Doklad ob ekologicheskoi situatsii v Sankt-Peterburge v 2011 godu* [Report on the environmental situation in St. Petersburg in 2011]. Eds D. A. Golubev, N. D. Sorokin. St. Petersburg, LLC "Sesame-print", 2012. 190 p. (In Russian)
7. Smola V. I. *PAU v okruzhaiushchei srede: problemy i resheniia. Ch. 1* [PAHs in the environment: problems and solutions. Part 1]. Moscow, Poligraf servis, 2013. 384 p. (In Russian)
8. Sheinerman N. A., Kudriavtseva T. P., Andreeva Z. A., Slepian E. I. *Politsiklicheskie aromaticheskie uglevodorody v donnykh otlozheniiakh rek i kanalov Sankt-Peterburga* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of rivers and canals of St. Petersburg]. *Zhizn' i bezopasnost'* [Life and Safety], 1997, no. 2–3, pp. 394–403. (In Russian)
9. Opekunov A. Iu., Mitrofanova E. S., Sheinerman N. A. *Osobennosti tekhnogenogo osadkonakopleniia v vodotokakh tsentral'noi chasti Sankt-Peterburga* [Features of technogenic sedimentation in the waterways of St. Petersburg's central part]. *Biosfera* [Biosphere], 2014, vol. 6, no. 3, pp. 250–256. (In Russian)
10. Petrova V. I. *Geokhimiia politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov v donnykh osadkakh Mirovogo okeana*. Autoref. Diss. dokt. geol.-miner. nauk [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the World Ocean. Thesis Dr. geol.-miner. sci. diss.]. St. Petersburg, VNIIOkeangeologia Publ., 1999. 30 p. (In Russian)
11. Opekunov A. Iu., Kholmianskii M. A., Kurilenko V. V. *Vvedenie v ekogeologiiu shel'fa: uchebn. posob.* [Introduction to ecogeology of continental shelf. Textbook]. St. Petersburg, St.-Petersburg University Press, 2000. 176 p. (In Russian)

12. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 489–515.

13. Опекунов А. Ю., Мануилов С. Ф., Шахвердов В. А., Чурakov А. В., Куринnyi Н. А. Состав и свойства донных отложений р. Мойки и Обводного канала Санкт-Петербурга [The composition and properties of the sediments in river Moyka and Obvodny Canal, St. Petersburg]. *Vestnik of Saint-Petersburg University. Ser. 7. Geology, geography*, 2012, issue 2, pp. 65–80. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2015 г.

Контактная информация:

Опекунов Анатолий Юрьевич — доктор геолого-минералогических наук, профессор;

a_opekunov@mail.ru

Митрофанова Екатерина Сергеевна — аспирант; *mitrofanova.ek@mail.ru*

Санни Стейнар — доцент; *steinar.sanni@uis.no*

Коммедал Роальд — доцент; *roald.kommedal@uis.no*

Опекунова Марина Германовна — доктор географических наук, профессор;

m.opekunova@mail.ru

Баги Андреа — преподаватель; *andrea.bagi@uis.no*

Opekunov A. Yu. — Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Professor; *a_opekunov@mail.ru*

Mitrofanova E. S. — post-graduate student; *mitrofanova.ek@mail.ru*

Sanni Steinar — Associate professor; *steinar.sanni@uis.no*

Kommedal Roald — Associate professor; *roald.kommedal@uis.no*

Opekunova M. G. — Doctor of Geographic Sciences, Professor; *m.opekunovf@mail.ru*

Bagi Andrea — lecturer; *andrea.bagi@uis.no*