

УДК 502.36

Р.В. Галиулин, д.г.н., ведущий научный сотрудник, e-mail: rauf-galiulin@rambler.ru; **Р.А. Галиулина**, научный сотрудник, Институт фундаментальных проблем биологии РАН; **В.Н. Башкин**, д.б.н., профессор, главный научный сотрудник, ООО «Газпром ВНИИГАЗ», e-mail: V_Bashkin@vniigaz.gazprom.ru

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ НОРМИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

В условиях хронического или аварийного поступления углеводородов в виде нефти или газового конденсата в водные экосистемы, качественное состояние последних во многом зависит от уровня загрязнения донных отложений данными химическими веществами. Это связано с тем, что донные отложения, аккумуляровавшие углеводороды, при их взмучивании за счет ветрового воздействия, резкого увеличения скорости потока или драгирования (изъятия донных отложений) при дноуглубительных работах становятся источником вторичного загрязнения водной массы.

Между тем объективный контроль за загрязнением донных отложений углеводородами можно осуществлять только при наличии экспериментально обоснованного санитарно-гигиенического норматива этих веществ в виде их предельно допустимой концентрации (ПДК). Под последним понимается концентрация химических веществ в донных отложениях, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени не оказывает негативного действия на организм человека при попадании в него тем или иным путем. Располагая подобного рода средством санитарно-гигиенического контроля, можно не только судить о состоянии водных экосистем, но и прогнозировать их ухудшение вследствие вторичного загрязнения водной массы углеводородами из донных отложений. Однако санитарно-гигиенические нормативы для донных отложений водных экосистем в нашей стране до сих пор не разработаны даже на приоритетные химические вещества, включая углеводороды [1]. В этой связи закономерно возникают вопросы: 1) Каковы перспективы решения проблемы нормирования

углеводородов в донных отложениях? 2) Какие критерии должны лежать в основе разработки предельно допустимой концентрации углеводородов в донных отложениях?

Поэтому цель данной работы состояла в анализе, систематизации и обобщении информации, касающейся проблемы нормирования углеводородов в донных отложениях водных экосистем, для ответа на выше поставленные вопросы.

Логика указанной проблемы требовала изложения данной информации в следующей последовательности:

- 1) представить вышеназванные приоритетные загрязнители донных отложений водных экосистем – нефть и газовый конденсат как углеводородсодержащие химические вещества;
- 2) описать особенности загрязнения донных отложений водных экосистем углеводородами;
- 3) охарактеризовать взаимодействие углеводородов и микроорганизмов в донных отложениях водных экосистем;
- 4) описать негативное влияние углеводородов на ихтиофауну;

5) охарактеризовать критерии нормирования углеводородов в донных отложениях водных экосистем.

НЕФТЬ И ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ КАК УГЛЕВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Основной частью нефти являются углеводороды со средним их содержанием в 80% [2]. При этом общее число индивидуальных углеводородных соединений, входящих в состав нефти, достигает 1000, которые различаются по молекулярной массе в ряду от C_5H_{12} (пентан) до $C_{40}H_{82}$ (тетраконтан) и по строению молекул. Среди углеводородов выделяют следующие группы: алканы (парафины, алифатические углеводороды и углеводороды метанового ряда) с общей формулой C_nH_{2n+2} ; цикланы (нафтеновые углеводороды, циклические) – C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} и C_nH_{2n-4} ; арены (ароматические углеводороды) – C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n-10} , C_nH_{2n-14} , что служит основой для выделения различных типов нефти по соотношению этих трех групп веществ.

Газовый конденсат представляет собой смесь жидких углеводородов (C_5H_{12} + высшие гомологи), выделяющуюся



из природных газов при эксплуатации газоконденсатной залежи в результате снижения пластовых давлений и температуры. Углеводородный состав газового конденсата варьирует в широком диапазоне и зависит от условий залегаания, отбора и времени эксплуатации газоконденсатной залежи. Наиболее распространены газовые конденсаты с преобладанием метановых углеводородов при значительной доле нафтеновых углеводородов. Редко встречаются газовые конденсаты, состоящие главным образом из нафтеновых или ароматических углеводородов. Молекулярная масса газового конденсата колеблется в пределах 92–158 у.е. Газовый конденсат имеет меньшую по сравнению с нефтью плотность, составляющую соответственно 0,7–0,8 и 0,8–1,1 г/см³.

ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Согласно [3], основными источниками поступления углеводородов, хронически загрязняющих водную экосистему, например Азовского моря, являются речной сток, сточные воды предприятий, расположенных на прибрежных территориях, водный транспорт, дноуглубительные работы, бурение скважин и т.д. При этом было установлено следующее:

1) донные отложения в сравнении с водной массой характеризуются некоторым отставанием процессов накопления углеводородов и их трансформации, как известно, происходящей с помощью

углеводородоокисляющих микроорганизмов;

2) в донные отложения в отличие от водной массы поступают уже в какой-то мере трансформированные углеводороды;

3) в донных отложениях депонирована основная масса углеводородов в количестве ~90%.

По последним данным тех же авторов [4], максимальное содержание углеводородов в водной массе Азовского моря достигало 0,5 мг/л, а в донных отложениях – 1,2 г/кг. Исследования [5], проведенные в районе Среднего Приобья (Западная Сибирь), показали, что наибольшие количества углеводородов в воде и донных отложениях водных объектов различных месторождений нефти на этапе их эксплуатации (>15 лет) составляли соответственно 5,1 мг/л и 2,2 г/кг, а на этапе их разведки и освоения – 1,1 мг/л и 2,8 г/кг. Однако наиболее серьезное загрязнение водных экосистем углеводородами происходит при их аварийных разливах. Так, в результате несанкционированной (криминальной) врезки в магистральный конденсатопровод «Оренбург – Салават – Уфа» (Оренбургская обл.) произошел разлив газового конденсата с попаданием его в водные объекты (бассейн р. Урал) [6]. При этом максимальное содержание углеводородов в водной массе и донных отложениях было значительно выше, чем в вышеописанных примерах, характеризующих хроническое загрязнение водных экосистем этими химическими веществами, т.е. составило соответственно 145 мг/л и 39,4 г/кг.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И МИКРООРГАНИЗМОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Донные отложения водных экосистем представляют собой особую экологическую нишу, богатую органическим веществом и благоприятную для обитания микроорганизмов многих физиологических групп. При этом наиболее многочисленная и разнообразная микрофлора населяет тонкий слой на самой поверхности свежесоседевшего детрита, представляющего собой органический ил и остатки гидробионтов (водных организмов) и являющегося необходимым материалом для развития донных бактерий. Микроорганизмы донных отложений по сравнению с микроорганизмами водной массы являются автохтонными, т.е. типичными и постоянными их обитателями и более адаптированными к условиям водотока или водоема.

Взаимодействие углеводородов и микроорганизмов в донных отложениях может проявляться в форме негативного действия высоких концентраций данных химических веществ на микрофлору, поглощения и трансформации углеводородов микробными клетками, использующими их в качестве единственного источника углерода и энергии. Так, при резком увеличении слоя углеводородов на поверхности донных отложений в случае аварийных разливов ухудшается кислородный режим гидробионтов, что отражается на условиях трансформации веществ, осуществляемой углеводородоокис-

ляющими микроорганизмами (бактериями, дрожжами или мицелиальными грибами) и проходящей через стадии образования перекисей, а при разрыве цепей углеродных атомов – смеси предельных кислот и оксикислот. Одной из причин сохранения повышенного загрязнения углеводородами донных отложений, в частности центрального района Азовского моря по [3], является менее интенсивное их окисление в условиях низкого содержания кислорода в придонном слое водной массы в летнее время года.

Установлено, что в процессе трансформации углеводородов непосредственное участие принимают продуценты микроорганизмов – ферменты, такие как каталаза, ускоряющая окисление углеводородов, путем разрушения перекиси водорода до необходимого для этой реакции кислорода, а также дегидрогеназа, катализирующая отщепление водорода от молекул продуктов окисления углеводородов. Участие перекиси водорода в данной биохимической реакции связано с ее образованием в процессе дыхания микроорганизмов и в результате окисления углеводородов. Доказательством микробиологической трансформации углеводородов в донных отложениях служит повышение в них как ферментативной активности, так и численности углеводородокисляющих микроорганизмов. Последняя закономерность была отмечена в работах [1, 3, 4] при мониторинге загрязнения донных отложений Азовского моря углеводородами нефти.

НЕГАТИВНОЕ ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ИХТИОФАУНУ

Накопление углеводородов в донных отложениях представляет немалую опасность для рыб-бентофагов, т.е. рыб, питающихся организмами, живущими на дне водоема или опускающимися на дно в поисках пищи. Так, по наблюдениям [7], проведенным в юго-восточной части Азовского моря, был установлен факт накопления углеводородов нефти (парафиновых, нафтеновых, ароматических) в мышцах, печени и икре осетровых рыб. Между тем при концентрации углеводородов нефти в воде в пределах 0,08–0,1 мг/л мясо рыбы приобретает неприятный

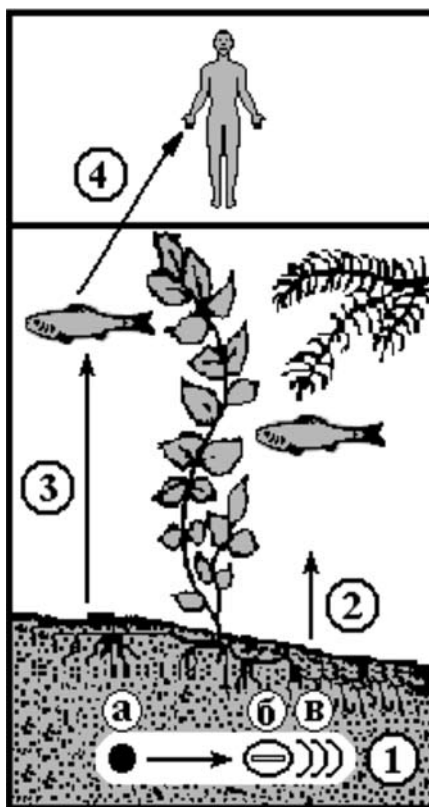


Рис. 1. Показатели вредности для установления предельно допустимой концентрации углеводородов как химических веществ в загрязненных донных отложениях водных экосистем: 1 – общесанитарный показатель, характеризующий изменение численности микроорганизмов и их ферментативной активности в донных отложениях под действием веществ (а – вещество, б – микробная клетка, в – ферментативная активность); 2 – водно-миграционный показатель, характеризующий миграцию веществ из донных отложений в водную массу; 3 – ихтио-транслокационный показатель, характеризующий миграцию веществ из водной массы в рыбу и накопление в ее органах и тканях; 4 – органолептический показатель, характеризующий изменение запаха, привкуса и пищевой ценности рыбной продукции под действием веществ.

привкус, а выше 0,1 мг/л портятся вкусовые качества самой воды [8]. Однако углеводороды, аккумулированные в рыбе и других гидробионтах, передаются по пищевой цепи к человеку как потребителю рыбной и нерыбной продукции речного и морского промысла, накапливаются в его организме, вызывая различного рода патологические процессы. Так, согласно [9], высокие концентрации углеводородов нефти в рыбной продукции могут выступать как фактор риска возникновения злокачественных новообразований человека.

КРИТЕРИИ НОРМИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

В работе [10] изучалась информативность и уточнялась возможность использования так называемого коэффициента донной аккумуляции в качестве индикатора состояния водных экосистем и оценки их хронического загрязнения по данным о накоплении, в частности углеводородов нефти в донных отложениях. Коэффициент донной аккумуляции представляет собой отношение содержания химических веществ в донных отложениях к их концентрации в водной массе. Авторами сделан вывод о том, что информативность коэффициента донной аккумуляции может существенно возрасти при наличии гидробиологических и токсикологических сведений, характеризующих состояние исследуемых водных объектов. Для оценки загрязнения донных отложений малых рек Верхневолжского бассейна углеводородами нефти в исследованиях [11] использовалась численность углеводородокисляющих бактерий. Этот показатель в так называемых чистых и загрязненных водотоках соответственно составлял 100 и 10 000 клеток/мл, что последние авторы связывают с интенсивной микробиологической трансформацией углеводородов.

Исходя из вышеприведенного определения предельно допустимой концентрации химических веществ для донных отложений как средства санитарно-гигиенического контроля негативного действия углеводородов на человека, коэффициент донной аккумуляции и численность углеводородокисляющих микроорганизмов, соответственно, как геохимический и биогеохимический критерии нормирования, явно недостаточны для осуществления такого рода контроля. На наш взгляд, полноценное нормирование углеводородов в загрязненных донных отложениях должно происходить по следующим четырем показателям вредности (рис. 1):

1) общесанитарному показателю вредности, характеризующему изменение численности микроорганизмов и их ферментативной активности в донных отложениях под действием углеводородов; необходимость этого показателя

вызвана тем, что по повышению численности микроорганизмов и их ферментативной активности можно судить о микробиологической трансформации углеводов;

2) водно-миграционному показателю вредности, характеризующему миграцию углеводов из донных отложений в водную массу, например, в результате их взмучивания за счет ветрового воздействия, резкого увеличения скорости потока или драгирования при дноуглубительных работах; в данном случае донные отложения представляются как источник вторичного загрязнения водной массы;

3) ихтио-транслокационному показателю вредности, характеризующему миграцию углеводов из водной массы в рыбу и накопление в ее органах и тканях;

4) органолептическому показателю вредности, характеризующему изменение запаха, привкуса и пищевой ценности рыбной продукции под действием углеводов.

Как обычно принято при санитарно-гигиеническом нормировании, в результате экспериментального обоснования пороговых концентраций углеводов по четырем показателям вредности (общесанитарному, водно-миграционному, ихтио-транслокационному и органолептическому) из них избирают в качестве лимитирующего показателя вредности тот, который имеет наименьшую пороговую величину, что в результате будет представлять собой предельно допустимую концентрацию углеводов в донных отложениях водных экосистем.

Таким образом, необходимость решения проблемы нормирования углеводов в донных отложениях как неотъемлемой составляющей водных экосистем давно уже назрела. Это диктуется особенностями загрязнения донных отложений углеводородами, их представлением как источника вторичного загрязнения водной массы, а также накоплением в ихтиофауне, а следовательно, возрастанием риска передачи данных хими-

ческих веществ к человеку по пищевой цепи. Рассмотренную проблему представляется возможным решить путем использования геохимических и биогеохимических критериев нормирования, т.е. посредством четырех показателей вредности углеводов (общесанитарному, водно-миграционному, ихтио-транслокационному, органолептическому), лежащих в основе разработки предельно допустимой концентрации веществ в донных отложениях. Это даст возможность объективно судить о риске загрязненных донных отложений для водных экосистем и предпринимать при необходимости соответствующие профилактические меры. К числу последних относится осуществление систематического санитарно-гигиенического контроля за содержанием углеводов в водных экосистемах с оповещением местного населения о неблагоприятной гидроэкологической ситуации, особенно в условиях использования водных объектов для хозяйственно-питьевых и рекреационных целей или рыбной ловли.

Литература:

1. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Студеникина Е.И. Современная характеристика донных отложений Азовского моря по степени загрязненности комплексом наиболее опасных токсикантов // *Водные ресурсы*. – 2008. – Т. 35. – № 1. – С. 88–92.
2. *Российская газовая энциклопедия*. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2004. – 527 с.
3. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Корпакова И.Г. Характеристика нефтяного загрязнения Азовского моря и закономерности его динамики // *Водные ресурсы*. – 2007. – Т. 34. – № 6. – С. 731–736.
4. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Корпакова И.Г. Современная оценка нефтяного загрязнения юго-восточного района Азовского моря // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2007. – № 9. – С. 30–39.
5. Макаренко И.Ю. Сравнительный анализ экологического состояния водоемов, расположенных на территории нефтегазовых месторождений (2006 г.) // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2007. – № 1. – С. 16–19.
6. Гендель Г.Л., Клейменова И.Е., Донецкова А.А., Беликова Н.Г., Ивановская И.Б. Особенности проведения работ по очистке земель, нарушенных и загрязненных в результате аварии на конденсатопроводе // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2006. – № 6. – С. 66–69.
7. Кленкин А.А., Корпакова И.Г. Загрязнение приоритетными токсикантами промысловых рыб юго-восточной части Азовского моря // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2007. – № 9. – С. 39–46.
8. Сверлова Л.И., Воронина Н.В. Загрязнение природной среды и экологическая патология человека. – Хабаровск, 2001. – 216 с.
9. Гасангаджиева А.Г., Абдурахманов Г.М., Габибова П.И., Даниялова П.М. Загрязнение побережья Каспийского моря нефтяными углеводородами и тяжелыми металлами и заболеваемость населения Северного Дагестана злокачественными новообразованиями // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2006. – № 11. – С. 77–79.
10. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // *Водные ресурсы*. – 2007. – Т. 34. – № 3. – С. 337–344.
11. Виноградов Г.А., Березина Н.А., Лаптева Н.А. Оценка качества донных отложений водоемов по показателям бактерио- и зообентоса // *Водное хозяйство России*. – 2004. – Т. 6. – № 2. – С. 105–119.

Ключевые слова: водные экосистемы, донные отложения, углеводороды, нефть, газовый конденсат, критерии нормирования, предельно допустимая концентрация.