

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



**Митрофанова Екатерина Сергеевна**

**«ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ РЕК И КАНАЛОВ  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ  
УГЛЕВОДОРОДАМИ»**

специальность 25.00.36 – Геоэкология

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата географических наук

Санкт-Петербург

2017

Работа выполнена на кафедре геоэкологии и природопользования Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: **Опекунов Анатолий Юрьевич**, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геоэкологии и природопользования Института наук о Земле ФГБОУ высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Официальные оппоненты:** **Геннадиев Александр Николаевич**, доктор географических наук, профессор, зав. лабораторией углеродистых веществ биосферы, зам. по научной работе зав. кафедрой геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета ФГБОУ высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

**Петрова Вера Игоревна**, доктор геолого-минералогических наук, зав. лабораторией органической геохимии отдела нефтегазоносности Арктики и Мирового океана ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов Мирового океана имени академика И.С. Грамберга»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 года.

Защита диссертации состоится

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Российского государственного гидрометеорологического университета.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор технических наук Истомин Е.П.



**Актуальность работы.** Среди загрязняющих городскую среду веществ особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Приоритетность исследования этих соединений связана не только с их неизбежным масштабным поступлением в окружающую среду, но и с их канцерогенными свойствами. Некоторые из многочисленных ПАУ являются доказанными канцерогенами не только для животных, но и для человека. В городскую среду эти соединения поступают преимущественно с выбросами от передвижных и стационарных источников в результате сжигания органического топлива и осаждаются или вымываются осадками на подстилающую поверхность. Оттуда они попадают в водные объекты, где накапливаются в донных отложениях и могут сохраняться в них в течение многих лет.

Санкт-Петербург является непрерывно развивающимся научным, экономическим, транспортным и культурным центром России. Строительство новых магистралей, портов, деятельность промышленных предприятий, освоение намывных площадей, а также рост автомобильного парка и активное судоходство создают антропогенную нагрузку на городскую среду и прилегающие территории, делая крайне актуальной геоэкологическую оценку их состояния (Донченко и др., 2008)..Под геоэкологической оценкой понимается параметрическое определение состояния антропогенно-трансформированных геосистем, обеспечивающего существование конкретных сообществ живых организмов и человека (общества), с целью выделения антропогенной составляющей и последствий этих изменений на фоне природных процессов (Дмитриев, Фруммин, 2004).

Многочисленные реки и каналы Петербурга, определяющие его уникальный архитектурный облик, являются транспортными и туристическими судоходными магистралями, а также конечными резервуарами для поступающих в окружающую среду загрязняющих веществ, принимая сточные воды предприятий и системы жилищно-коммунального хозяйства. Экологическое состояние рек и каналов Санкт-Петербурга в XX и XXI веке изучалось научными организациями города, а первые исследования по качеству вод Петербурга появились еще в XIX веке (Гигиеническая характеристика..., 1958; Иностранцев, 1910; Моисеев, 1934; Санитарное состояние..., 1967 и др.). В последние десятилетия в данной области опубликованы труды ВСЕГЕИ, ВНИИОкеангеология, ЛенморНИИпроект, ВНИГРИ и др. (Бутылин и др., 1991; Рыбалко, Федорова, 1996; Шейнерман и др., 1997; Опекунов и др., 2012; Митрофанова, Опекунов, 2016 и др.).

Несмотря на происходящее в последние 15 лет значительное усовершенствование системы водоотведения города за счет перевода стоков в городской коллектор, в донных отложениях рек и каналов сохраняются значительные объемы поллютантов, в том числе токсичных и канцерогенных, таких как тяжелые металлы, нефтяные углеводороды и полициклические ароматические соединения. Это не только разрушает биоценозы городских водных объектов и создает опасность вторичного загрязнения водотоков,

включая р. Нева, при перемещении донных осадков в процессе дноуглубления, строительства и судоходства, но и представляет опасность для экосистемы Невской губы и восточной части Финского залива.

**Целью** данного исследования является выявление особенностей распределения и накопления ПАУ в компонентах экосистем водотоков центральной части Санкт-Петербурга, идентификация источников и оценка степени загрязненности водотоков полициклическими ароматическими углеводородами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- анализ результатов исследований, выполненных научными организациями Санкт-Петербурга;
- установление особенностей процессов осадконакопления в водотоках центральной части Петербурга и характеристика донных осадков;
- выявление состава, пространственных и временных закономерностей распределения и накопления ПАУ в воде и донных отложениях водотоков Петербурга, а также уровней накопления ПАУ в гидробионтах;
- определение возможных источников поступления ПАУ в водотоки;
- оценка загрязнения ПАУ водотоков Санкт-Петербурга на основе расчета коэффициента канцерогенной опасности воды и донных отложений.

**Объектами исследования** являются водотоки центральной части Санкт-Петербурга: рукава и притоки реки Невы в пределах центральных районов города.

**Предметом исследования** являются особенности распределения и накопления ПАУ в компонентах экосистем водотоков центральной части Санкт-Петербурга.

**Материалом исследования** послужили образцы донных отложений, отобранные на одиннадцати водотоках Санкт-Петербурга в ходе исследований летом 2013 года, а также пробы поверхностных вод и гидробионтов, полученные весной 2015 года. Общий объем проб составил для донных отложений 148 образцов (в том числе 39 образцов из 13 колонок) с 119 станций пробоотбора; для поверхностных вод - 35 образцов; для гидробионтов – 30 образцов.

**Научная новизна** Выполнено комплексное исследование загрязнения водотоков Санкт-Петербурга полициклическими ароматическими соединениями:

- впервые проведено изучение индивидуального состава 15 ПАУ в компонентах экосистем 11 водотоков центральной части Санкт-Петербурга как в поверхностном слое, так и по разрезу техногенных илов;
- в воде и донных отложениях определены содержания приоритетных ПАУ (15 соединений), входящих в перечень Международного Агентства по изучению рака и Всемирной Организации Здравоохранения, а также рекомендованных Европейским Союзом;
- выявлены пространственные и временные особенности поступления и распределения ПАУ в водотоках Санкт-Петербурга на основе изучения донных отложений;

- установлены источники поступления ПАУ в водотоки на основании соотношения концентраций определенных соединений и анализа распределения поллютантов в разрезе.

**Практическая значимость.** Результаты исследования могут быть использованы при мониторинге и контроле состояния окружающей среды Санкт-Петербурга, а также при проведении исследований водотоков других урбанизированных территорий, особенно крупных городов со значительной транспортной нагрузкой.

Полученные результаты являются значимыми при планировании природоохранных мероприятий в акваториях города в ходе проведения гидротехнических работ, дноуглубления и дноочистки. Они раскрывают экологические риски загрязнения Невской губы, в акватории которой производится захоронение поднятых при дноочистных работах грунтов. Данные, полученные в ходе исследований, представляют практическую ценность при составлении безопасных схем утилизации извлекаемых из водотоков донных отложений.

**Области исследования** (в соответствии с паспортом специальности ВАК 25.00.36 Геоэкология):

1.8. Природная среда и геоиндикаторы ее изменения под влиянием урбанизации и хозяйственной деятельности человека: химическое и радиоактивное загрязнение почв, пород, поверхностных и подземных вод и сокращение их ресурсов, наведенные физические поля, изменение криолитозоны.

1.9. Оценка состояния, изменений и управление современными ландшафтами.

1.11. Геоэкологические аспекты функционирования природно-технических систем.

1.12. Геоэкологический мониторинг и обеспечение экологической безопасности.

1.13. Динамика, механизм, факторы и закономерности развития опасных природных и техноприродных процессов, прогноз их развития, оценка опасности и риска.

1.17. Геоэкологическая оценка территорий.

На защиту выносятся следующие **положения**:

1. Водотоки центральной части Санкт-Петербурга характеризуются повышенными концентрациями ПАУ в воде и аномально высокими содержаниями полиаренов в донных осадках. В воде преобладают 2-4-циклические полиарены при высокой вариабельности их относительных содержаний. В техногенных отложениях водотоков доминируют тяжелые соединения группы ПАУ. Основным источником поступления полиаренов в донные отложения является пирогенный (горение органического топлива). Значимое поступление ПАУ с нефтяными углеводородами установлено только для рр. Черная Речка и Екатерингофка. Из изученных соединений связь с

нефтяным загрязнением обнаруживается только для нафталина и дибензо/а,h/антрацена. Степень накопления ПАУ в нектоне коррелирует с концентрацией полиаренов в воде и донных осадках.

2. Изучение разреза техногенных илов показало, что накопление ПАУ в водотоках города началось в период интенсивного развития промышленности и транспорта в послевоенное время (в конце 50-х – начале 60-х). Этот период вплоть до начала 90-х годов характеризуется в донных осадках высокими концентрациями полиаренов. Существенный спад производства в конце XX века привел к уменьшению суммарного содержания ПАУ в водотоках. В последнее десятилетие, несмотря на снижение выбросов от стационарных источников и проведение водоохранных мероприятий, на многих водотоках отмечается увеличение концентрации суммы ПАУ и доли тяжелых полиаренов за счет выбросов автомобильного и водного транспорта.

3. Для оценки уровня загрязнения воды и донных осадков полиаренами использован коэффициент канцерогенной опасности, как бензпиреновый эквивалент изученных веществ группы ПАУ. Наиболее высоким уровнем канцерогенной опасности характеризуются воды рр. Екатеринбург, Пряжка и Охта, а также Обводного канала. По показателю загрязнения полиаренами поверхностного слоя донных осадков ряд водотоков можно представить следующей последовательностью снижения канцерогенной опасности: Екатеринбург>Мойка >Обводный канал>Смоленка>Карповка>Черная Речка>Ждановка>Пряжка>Фонтанка>Охта> канал Грибоедова. В разрезе осадков рр. Екатеринбург, Мойка, Черная Речка и канала Грибоедова отмечается рост коэффициента в верхнем слое при том, что суммарное содержание полиаренов ниже по сравнению с более глубокими слоями отложений.

**Личный вклад** автора заключается в формулировании совместно с научным руководителем цели и задач исследований, участии в полном цикле полевых работ, выполнении всего комплекса лабораторных исследований, осмыслении и анализе полученных результатов.

**Апробация работы:** материалы исследования представлены на всероссийских и международных конференциях «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Воронеж, 2013 г.), «Антропогенная трансформация геопространства: история и современность» (Волгоград, 2014 г.), «Индикация состояния окружающей среды: теория, практика, образование» (Москва, 2014 г.), «Экологические проблемы промышленных городов» (Саратов, 2015 г.), XVI Международный экологический форум «День Балтийского моря» (2015 г.), The 9th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems (Венеция – Стамбул, 2014 г.), «Экологическая безопасность и охрана окружающей среды в регионах России: теория и практика» (Волгоград, 2015), «Экологические проблемы. Взгляд в будущее» (Ростов-на-Дону, 2015), «Сергеевские чтения.

Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи» (Москва, 2016).

**Публикации в журналах из списка ВАК:** Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера, т. 6, № 3. 2014. стр. 250-256.

Опекунов А. Ю., Митрофанова Е. С., Санни С., Коммедал Р., Опекунова М. Г., Баги А. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2015. Вып. 4. стр. 97-108.

**Благодарности** Автор выражает глубокую признательность и искреннюю благодарность за неоценимую помощь на всех этапах подготовки диссертации научному руководителю д-ру г.-м. наук профессору А.Ю. Опекунову, а также благодарность заведующему кафедрой геоэкологии и природопользования СПбГУ д-ру биол. наук, профессору В. Н. Мовчану, заведующей учебной лабораторией физико-химического анализа СПбГУ Н. А. Шейнерман и всем сотрудникам кафедры геоэкологии и природопользования Института наук о Земле СПбГУ. Автор также благодарит В.И. Смирнова и О.В. Митрофанову за неоценимую помощь в сборе полевых материалов.

Лабораторные исследования выполнены при поддержке гранта «Nor-Russ Environment» кафедры геоэкологии и природопользования СПбГУ и Университета Ставангера (Норвегия). Автор выражает глубокую признательность сотрудникам и студентам Университета Ставангера, а также Международного Исследовательского центра IRIS.

## **ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАБОТЫ**

**Положение 1. Водотоки центральной части Санкт-Петербурга характеризуются повышенными концентрациями ПАУ в воде и аномально высокими содержаниями полиаренов в донных осадках. В воде преобладают 2-4-циклические полиарены при высокой вариабельности их относительных содержаний. В техногенных отложениях водотоков доминируют тяжелые соединения группы ПАУ. Основным источником поступления полиаренов в донные отложения является пирогенный (горение органического топлива). Значимое поступление ПАУ с нефтяными углеводородами установлено только для рр. Черная Речка и Екатерингофка. Из изученных соединений связь с нефтяным загрязнением обнаруживается только для нафталина и дибензо/a,h/антрацена. Степень накопления ПАУ в нектоне коррелирует с концентрацией полиаренов в воде и донных осадках.**

В воде изученных водотоков были обнаружены полиарены в концентрации от единиц до сотен нг/л (табл. 1). В составе смеси ПАУ почти

повсеместно доминирует фенантрен, достигая в некоторых водотоках более 50% от концентрации всех соединений. В целом в воде преобладают более легкие 2-4-циклические полиарены, обладающие сравнительно хорошей растворимостью.

Таблица 1. Содержание суммы веществ группы ПАУ и бенз/а/пирена в воде исследованных водотоков, нг/л

	Сумма ПАУ	Бенз/а/пирен
Р. Екатерингофка	469	44
Р. Ждановка	101 - 299	н/д - 33
Канал Грибоедова	167 - 432	2 - 4
Р. Карповка	178 - 423	5 - 20
Р. Мойка	180 - 332	2 - 4
Обводный канал	135 - 486	4 - 32
Р. Охта	167 - 715	12 - 46
Р. Пряжка	573	17
Р. Смоленка	150 - 809	3 - 16
Р. Фонтанка	234	3
Р. Черная Речка	190 - 510	н/д - 41

Изучение разреза донных осадков показало, что за голоценовое время в водотоках Санкт-Петербурга сформировался однотипный фациально-генетический комплекс отложений. Опорный разрез отложений представлен тремя литолого-стратиграфическими комплексами (ЛСК). В нижней части залегают мягкопластичные суглинки озерно-морского происхождения (ЛСК-1), характеризующие ранне- среднеголоценовый этап развития территории. На них сформировались аллювиальные осадки (ЛСК-2), состоящие преимущественно из гравийных средне- и мелкозернистых песков с включениями алевроитовых фракций и ракушечника. Вскрытая мощность ЛСК-2 достигает более 0,8 м. Этот комплекс отражает доиндустриальный период развития водотоков при сравнительно низких техногенных нагрузках, не превышающих самоочищающуюся способность водных объектов. Верхний – ЛСК-3 – отвечает индустриальному этапу развития района исследований.

На многих изученных водотоках (рр. Фонтанка, Екатерингофка, Обводный канал и др.) в нижней части ИГЭ 3 установлен слой отложений с ракушечником, насыщенный нефтепродуктами. Техногенное осадконакопление было вызвано послевоенным ростом промышленного производства и началом широкого использования мазута с начала 60-х годов прошлого века, в т. ч. на электростанциях города. В это время электростанции стали переходить на газ,



однако в зимнее время его не хватало, и предприятия использовали мазут. Сброс нефтепродуктов в составе сточных вод, приводил к формированию восстановительных условий и битумизации техногенного осадочного материала, способствующей его устойчивости к размыву и послужившей одной из причин накопления техногенных илов. До этого времени самоочищающая способность водотоков обеспечивала окисление и вынос осадочного материала антропогенного происхождения.

Комплекс техногенных отложений на территории исследования представлен текучими илами черного или темно-серого цвета с растительным детритом, запахом нефти и продуктов химических реакций. Мощность этих отложений в водотоках города достигает более 2 м.

Концентрация нефтяных углеводородов (НУ) в донных отложениях рек и каналов в 10-1000 раз превышает фоновое содержание, установленное в осадках среднего течения р. Нева (<0,1 мг/кг). На отдельных участках водотоков, подверженных максимальному загрязнению, содержание НУ достигает более 3,0% (р. Екатерингофка). Среднее содержание углеводородов в поверхностном слое осадков составляет от 0,2 до 1% от сухого вещества.

Концентрация ПАУ существенно варьируют в пределах одного водотока: от сотен мкг/кг до десятков мг/кг (табл. 2). Наибольшими значениями характеризуются отложения рр. Екатерингофка, Карповка, Мойка, а также Обводного канала; минимальные суммарные концентрации ПАУ установлены в канале Грибоедова.

Во всех водотоках в составе ПАУ доминируют 4-5-циклические соединения: флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, бенз/а/пирен. Доля каждого из них составляет от 8 до 15%. Сравнительно велико содержание бензо/г,х,и/перилена (6,4–11,3%). В то же время низкой долей в смеси ПАУ характеризуется фенантрен - соединение преимущественно природного генезиса (от 2,7% до 6,4%). Такое соотношение полиаренов указывает на приоритет техногенных источников их поступления в водные объекты. Относительное содержание индивидуальных веществ в осадках достаточно стабильно для всех водотоков. Общий ряд снижения концентраций полиаренов в составе ПАУ можно представить следующей последовательностью:

флуорантен>пирен>бензо/б/флуорантен>бенз/а/пирен>хризен>бензо(а)а  
нтрацен>бензо/г,х,и/перилена>индено/1,2,3с,д/пирен>  
антрацен>фенантрен >нафталин>дibenзо/а,х/антрацен>флуорен>аценафтилен=  
аценафтен.

Ведущую роль техногенных источников ПАУ показал также расчет коэффициентов соотношения изомеров в донных осадках. В первую очередь, это процессы сжигания топлива (отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена, флуорантена к сумме флуорантена и пирена во всех пробах составили 0,5 и более). В отдельных акваториях рр. Екатерингофка и Черная

Речка выявлен предположительно нефтяной источник поступления изомеров (отношение флуорантена к сумме флуорантена и пирена 0,16–0,21 и 0,44 соответственно), что согласуется с чрезвычайно высокой концентрацией нефтяных углеводородов в этих реках.

Таблица 2. Содержание суммы веществ группы ПАУ и бенз/а/пирена в поверхностных донных осадках рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Водоток	Суммарное содержание, мг/кг		Содержание бенз/а/пирена, мг/кг	
	среднее	диапазон	среднее	диапазон
Р. Екатерингофка	143	34,7-574,1	15,7	3,5-59,2
Р. Ждановка	38,6	4246-78,3	4,3	0,4-10
Канал Грибоедова	24,9	7,6-39,8	2,2	0,5-4
Р. Карповка	59,6	14,2-195,1	5,4	1,4-20,2
Р. Мойка	114,6	14,7-709,2	11,6	1,1-74,1
Обводный канал	74,4	16,8-170,3	7,9	1,1-20,1
Р. Охта	44,4	14,9-167,1	4	1-17,8
Р. Пряжка	46,9	20225-96,2	4,9	1,9-10,5
Р. Смоленка	52,5	15,6-97,4	5,6	2-13,6
Р. Фонтанка	49,8	4,7-186	4,1	0,3-15,8
Р. Черная Речка	48,8	6,3-100,3	4,9	0,6-10,1

Факторный анализ содержания полиаренов и нефтяных углеводородов в отложениях водотоков методом главных компонент выявил два ведущих фактора, фиксирующих 89% общей изменчивости системы (рис. 1). Первый фактор описывает 81% дисперсии исходных признаков. Он «отвечает» за концентрацию в осадках всей рассматриваемой группы полиаренов, выделяя по величине значений компоненты наиболее загрязненные водотоки (р. Екатерингофка и Обводный канал). Второй фактор (вклад в дисперсию 8%) отражает загрязнение поверхностного слоя осадков НУ. По значениям компоненты максимальное загрязнение выражено в рр. Екатерингофка, Черная Речка и Обводном канале. Из полиаренов самостоятельную позицию в структуре факторов занимают аценафтен (Af), дибензо(а,h)антрацен (DbA) и нафталин (Nf). Последние два имеют значимую нагрузку на «нефтяной» фактор.

В мышцах рыб были идентифицированы большинство исследуемых соединений группы ПАУ, в некоторых случаях – только качественно. Максимальное суммарное содержание полиаренов – 499 мкг/кг – установлено для пробы из р. Екатерингофка (табл. 3). Минимальная концентрация ПАУ (все

обнаруженные соединения качественно идентифицированы) получена для пробы из р. Фонтанка.

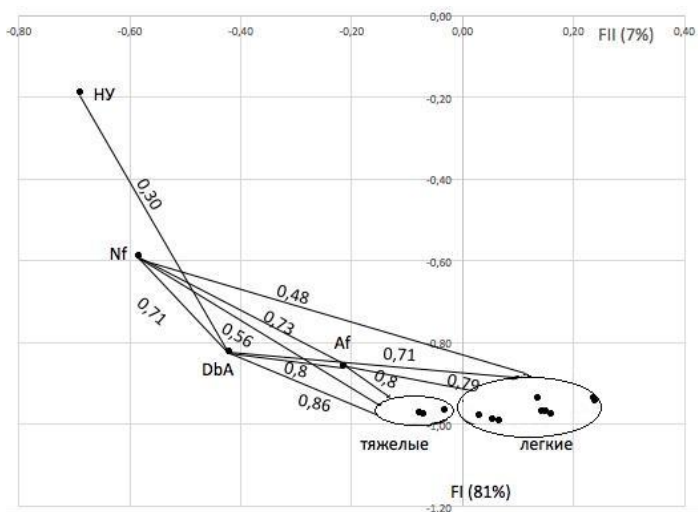


Рис. 1. Диаграмма нагрузок I и II факторов распределения концентрации полиаренов и НУ в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга

Таблица 3. Содержание ПАУ в мышцах рыб: уклейка *Alburnus alburnus* L., окунь *Perca fluviatilis* L., плотва *Rutilus rutilus* L., мкг/кг

	Р. Охта		Р. Фонтанка		Р. Екатерингофка	
	конц*	неконц*	конц	неконц	конц	неконц
Нафталин	204	111	42	н/д	171	64
2-метилнафталин	7	н/д	6	н/д	18	н/д
1-метилнафталин	7	н/д	6	н/д	18	н/д
Аценафтилен	н/д***	28	н/д	н/д	18	н/д
Аценафтен	н/д	28	н/д	н/д	37	н/д
Флуорен	3	н/д	12	н/д	23	н/д
Фенантрен	20	кач**	30	н/д	55	н/д
Антрацен	10	кач	18	кач	23	н/д
Флуорантен	3	28	6	н/д	23	н/д

Пирен	3	28	6	кач	23	кач
Бензо/а/антрацен	н/д	кач	н/д	н/д	кач	н/д
Хризен	н/д	28	н/д	н/д	9	кач
Бензо/б/флуорантен	н/д	н/д	н/д	н/д	н/д	32
Бензо/к/флуорантен	н/д	кач	н/д	н/д	14	н/д
Бенз/а/пирен	н/д	кач	н/д	кач	18	кач
Индено/1,2,3- сд/пирен	н/д	кач	н/д	н/д	14	н/д
Дибензо/а,в/антрац ен	н/д	кач	н/д	н/д	14	н/д
Бензо/г,д,е/перилен	н/д	28	н/д	н/д	18	н/д
Сумма	258	278	126	-	499	96

\* результаты приведены для образцов с этапом концентрирования при пробоподготовке и без него

\*\* соединение идентифицировано качественно

\*\*\* н/д – соединение не идентифицировано, концентрация <0,1 мкг/кг

Тяжелые полиарены не являются доминирующими в составе смеси ПАУ в мышцах рыб из-за малого содержания в воде, которая служит основным источником полиаренов для nekтона. В то же время, вследствие более высокого содержания легких соединений в воде, ткани рыб обогащаются веществами, накопление которых, исходя из степени липофильности, должно протекать менее интенсивно, нежели тяжелых ПАУ. По полученным результатам можно сделать вывод, что накопление полиаренов в nekтоне коррелирует с их концентрацией в воде и донных отложениях.

**Положение 2. Изучение разреза техногенных илов показало, что накопление ПАУ в водотоках города началось в период интенсивного развития промышленности и транспорта в послевоенное время (в конце 50-х – начале 60-х). Этот период вплоть до начала 90-х годов характеризуется в донных осадках высокими концентрациями полиаренов. Существенный спад производства в конце XX века привел к уменьшению суммарного содержания ПАУ в водотоках. В последнее десятилетие, несмотря на снижение выбросов от стационарных источников и проведение водоохраных мероприятий, на многих водотоках отмечается увеличение концентрации суммы ПАУ и доли тяжелых полиаренов за счет выбросов автомобильного и водного транспорта.**

В последние годы в Санкт-Петербурге ведутся активные работы по ликвидации прямых выпусков сточных вод в реки и каналы города. Однако, эти

мероприятия не привели к снижению поступления исследуемых веществ в водотоки, в отличие от тяжелых металлов и нефтяных углеводородов. Типичным для большинства рек и каналов является высокое содержание ПАУ в поверхностном слое донных осадков. Ниже в горизонте, сформированном в 90-х годах прошлого века наблюдается снижение содержания полиаренов, соответствующее спаду производства. Эти результаты хорошо соотносятся со статистическими данными по выбросам загрязняющих веществ в атмосферный воздух и динамике поступления нефтяных углеводородов со сбросами (Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2009–2013 гг.). Далее вниз по разрезу концентрация ПАУ снова растет, что отражает период с конца 1950-х по 1980-е гг., когда преимущественно сложились техногенные условия функционирования аквальных систем, вызванные, как отмечалось выше, интенсивным ростом производства, численности населения города и увеличением количества источников выбросов в атмосферный воздух и сбросов поллютантов в водотоки.

Таким образом временная динамика накопления полиаренов в донных осадках характеризуется двумя пиками: в период наиболее интенсивного развития промышленности с середины XX века и в настоящее время. Толща отложений, разделяющая горизонты указанных периодов, отражает спад промышленного производства в 90-е годы XX века и содержит более низкие концентрации ПАУ.

Существенно, что вниз по разрезу донных отложений снижается доля более тяжелых 5-6-циклических ПАУ. Повсеместно наблюдается рост содержания этих соединений в поверхностном горизонте и, как правило, увеличение суммарного содержания полиаренов (рис. 2)

Для оценки интенсивности накопления полиаренов в реках и каналах Санкт-Петербурга было выполнено сравнение полученных нами данных с результатами исследований 90-х годов XX века с целью выявления динамики изменения загрязненности водотоков этими соединениями в последние два десятилетия (Опекунов и др., 2015). Результаты сравнения с более ранними исследованиями показали, что за истекший период уровень загрязнения полиаренами рек и каналов центральной части города вырос. Вероятно, причиной этого стали 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.

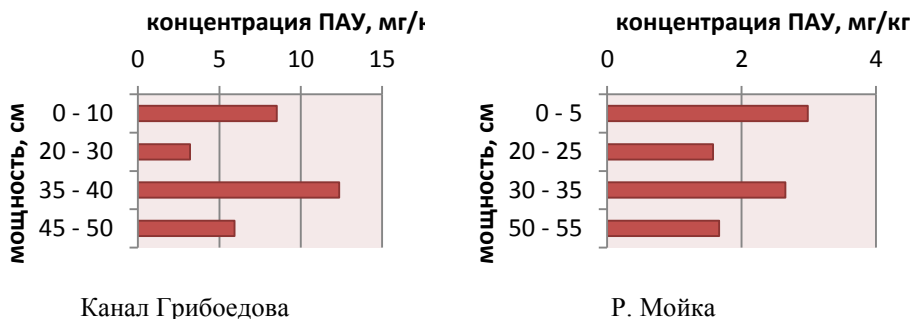


Рис. 2. Распределение концентраций 5-6-циклических ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга, мг/кг

Следует отметить, что в донных отложениях трех водотоков (рр. Смоленка, Карповка, Ждановка), напротив, обнаружено заметное снижение суммарного содержания ПАУ в верхнем горизонте, связанное со снижением интенсивности хозяйственной деятельности на берегах этих рек (закрытие предприятий, благоустройство береговой зоны, прекращение доступа автотранспорта).

В работе выполнено рассмотрение изменения соотношений ПАУ в разрезе донных осадков. В качестве основного показателя были выбраны соотношения флуорантен/флуорантен+пирен (Fl/Fl+Py) и процентное содержание бенз/а/пирена. В большинстве водотоков наблюдается динамика, подобная представленной для р. Смоленка (рис. 3): постепенный рост значения вниз по разрезу с поверхности до 20 см, затем уменьшение и снова незначительный рост в нижнем горизонте. Для р. Карповка и канала Грибоедова соотношение является противоположным: в поверхностном горизонте данный показатель увеличивается, что может являться следствием существенного роста транспортной нагрузки на эти водотоки. Необходимо отметить, что все изменения отношения флуорантен/202 находятся в пределах значений, указывающих на пирогенные источники поступления полиаренов, что позволяет говорить о значительном влиянии техногенеза на водотоки города во второй половине XX века.

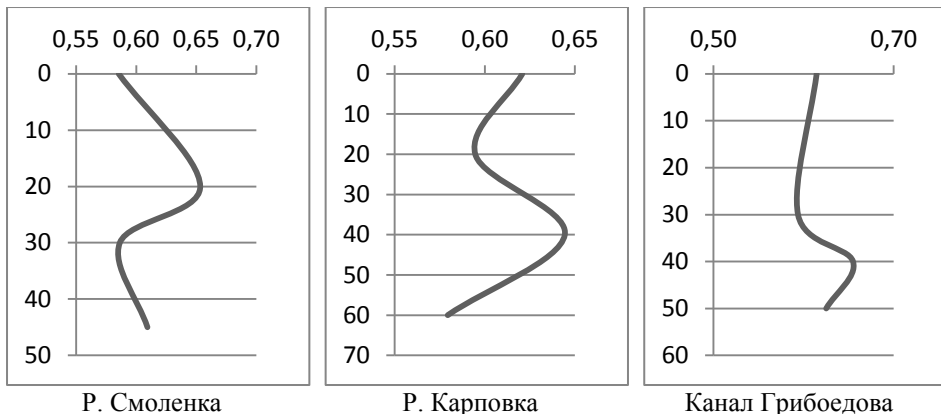
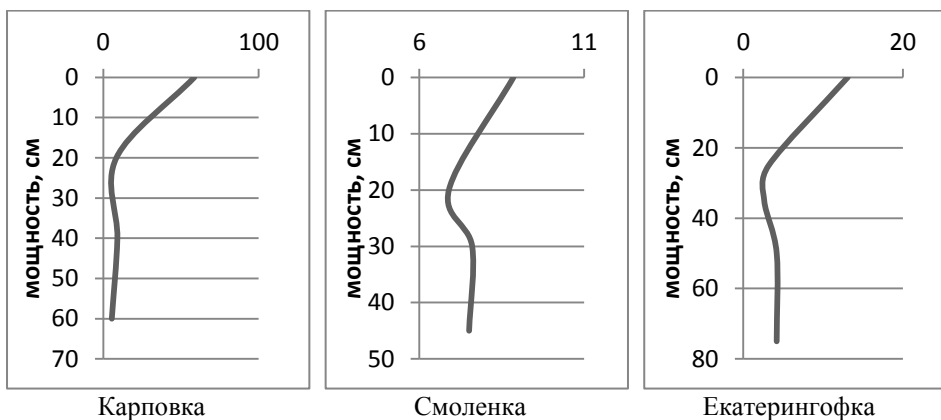


Рис. 3. Изменений соотношения FI/FI+Py в разрезе донных осадков

Процентное отношение бенз/а/пирена к сумме ПАУ в реках и каналах города изменяется в достаточно широких пределах. Во всех водотоках, кроме р. Охта, самые высокие значения соотношения обнаружены в поверхностном горизонте и достигают 13% и даже 59% (рис. 4). В нижележащих горизонтах происходит снижение доли бенз/а/пирена в сумме ПАУ и незначительное повышение в самых нижних горизонтах, относящихся приблизительно к 1960-м гг. Полученный результат демонстрирует увеличение не только поступления ПАУ в водотоки в последние годы, но также, наряду с другими показателями, отражает изменение соотношения источников поступления в пользу автотранспорта.



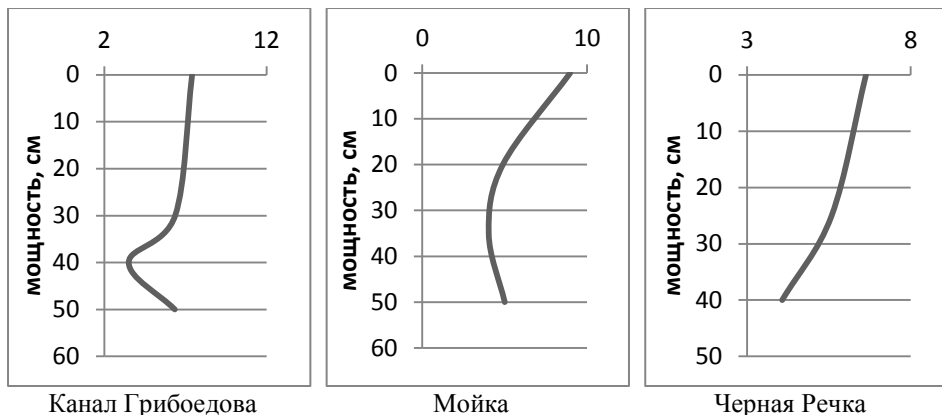


Рис. 4. Изменение доли бенз/а/пирена в сумме ПАУ (%) в разрезе донных осадков

Донные отложения р.Охта по показателю отношения бенз/а/пирена к сумме ПАУ отличаются от большинства водотоков города (рис. 5). Прежде всего здесь установлены наименьшие значения этого показателя, не превышающие фоновой величины показателя (3,6%). В среднем течении р. Ждановка наблюдается снижение соотношения с 6 до 3% в верхнем горизонте донных осадков. Таким образом, на этих водотоках на участках отбора проб отмечается снижение антропогенной нагрузки, связанное с наличием рекреационных зон и преимущественно жилой застройкой (среднее течение р. Ждановка); в р.Охта часть акватории, где производился отбор колонки, характеризуется отсутствием промышленных предприятий.

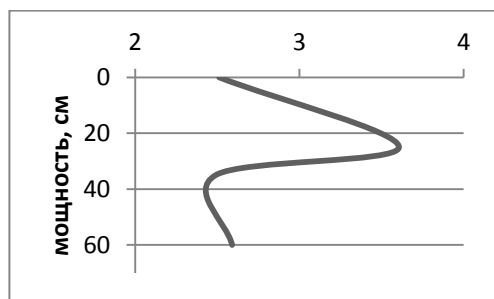


Рис. 5. Изменение доли бенз/а/пирена в сумме ПАУ (%) в разрезе донных осадков р. Охта

3. Для оценки уровня загрязнения воды и донных осадков полиаренами использован коэффициент канцерогенной опасности, как бензпиреновый эквивалент изученных веществ группы ПАУ. Наиболее



высоким уровнем канцерогенной опасности характеризуются воды рр. Екатеринбург, Пряжка и Охта, а также Обводного канала. По показателю загрязнения полиаренами поверхностного слоя донных осадков ряд водотоков можно представить следующей последовательностью снижения канцерогенной опасности: Екатеринбург > Мойка > Обводный канал > Смоленка > Карповка > Черная Речка > Ждановка > Пряжка > Фонтанка > Охта > канал Грибоедова. В разрезе осадков рр. Екатеринбург, Мойка, Черная Речка и канала Грибоедова отмечается рост коэффициента в верхнем слое при том, что суммарное содержание полиаренов ниже по сравнению с более глубокими слоями отложений.

На основании полученных концентраций полиаренов в поверхностном слое и колонках донных осадков, а также литературных данных о канцерогенной опасности исследуемых соединений был рассчитан коэффициент канцерогенной опасности воды и донных осадков водотоков ( $K_{\text{ПАУ}}$ ), как бенз/а/пиреновый эквивалент канцерогенности ПАУ:

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

где  $C_i$  – содержание индивидуального вещества, мкг/кг (нг/л – для воды);  
 $I_i$  – индекс токсичности полиаренов (Смола, 2013).

Результаты расчета коэффициента для речных вод показали, что наиболее высоким уровнем экологической опасности характеризуются рр. Екатеринбург, Пряжка и Охта, а также Обводный канал. Средние значения коэффициента получены для рр. Черной Речка и Карповка. Близкими по уровню экологической опасности оказались рр. Смоленка и Ждановка. Наименьшие значения  $K_{\text{ПАУ}}$  установлены для водотоков Центрального района: рр. Мойка, Фонтанка и канала Грибоедова. В р. Фонтанка расположение промышленных предприятий в самом нижнем течении реки приводит к интенсивному загрязнению этого участка водотока.

В целом, наиболее высокими значениями коэффициента характеризуются воды рек и каналов в пределах промышленных районов или в зоне воздействия крупных предприятий (рр. Охта, Екатеринбург), протекающих вдоль крупных автомобильных трасс (Обводный канал и р. Пряжка), а также являющиеся важными артериями для движения водного транспорта (рр. Екатеринбург, Охта). Минимальные значения  $K_{\text{ПАУ}}$  и наименьший разброс значений коэффициента в пределах водотока демонстрируют р. Мойка и канал Грибоедова, протекающие преимущественно в пределах жилой застройки (рис. 6).

В водотоках города уровень загрязнения поверхностного слоя донных осадков характеризуется диапазоном значений коэффициента опасности от 6199

(канал Грибоедова) до 38792 (р. Екатерингофка) (рис. 7). Высокая степень экологической опасности типична для осадков рр. Екатерингофка, Мойка (26196) и Обводного канала (19457). Остальные водотоки имеют более низкие значения коэффициента. Сравнительно низкий коэффициент опасности установлен, как и в случае с водой, в отложениях водотоков Центрального района города (канал Грибоедова, р. Фонтанка) и р. Охта. В целом же уровень опасности осадков городских водотоков чрезвычайно высок. Это заключение подтверждается величиной  $K_{\text{ПАУ}}$  в фоновой пробе из среднего течения р. Нева, равной 69. Для сравнения в водных объектах Башкирского Зауралья, находящихся в зоне комплексного воздействия горнопромышленных объектов и городской инфраструктуры, максимальное значение  $K_{\text{ПАУ}}$  в осадках составило 962 (Опекунов, Митрофанова, 2016), что существенно ниже величин, полученных в Санкт-Петербурге.

Необходимо отметить, что наибольшее внимание привлекает к себе р. Екатерингофка, где обнаружен резкий скачок значения  $K_{\text{ПАУ}}$  в поверхностном слое – в 5,5 раз по сравнению с нижележащим горизонтом. В остальных водотоках изменение значения коэффициента менее существенно. Также для перечисленных водотоков (за исключением Черной Речки) обнаружен незначительный рост  $K_{\text{ПАУ}}$  в самых нижних исследованных слоях, соответствующий как росту содержания суммы полиаренов, так и увеличению отношения бенз/а/пирена к сумме ПАУ. Полученные результаты подтверждают предположение об увеличении поступления наиболее канцерогенных соединений в водотоки в последние годы и повышении канцерогенной опасности донных осадков ряда водотоков города. Изменение показателя  $K_{\text{ПАУ}}$  в нижних горизонтах донных осадков имеет более сложный характер, зависящий, по-видимому, не только от источников и динамики поступления полиаренов в водотоки, но и от процессов деструкции этих соединений в толще осадков.

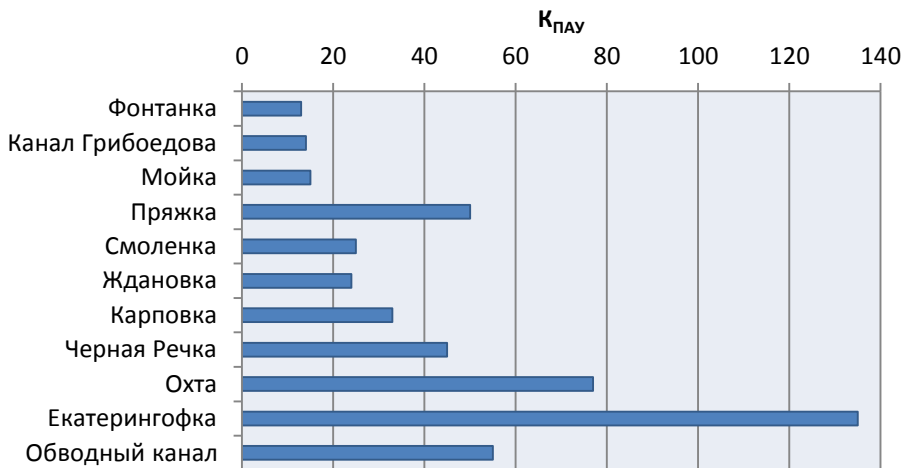


Рис. 6. Значения коэффициентов опасности для воды рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

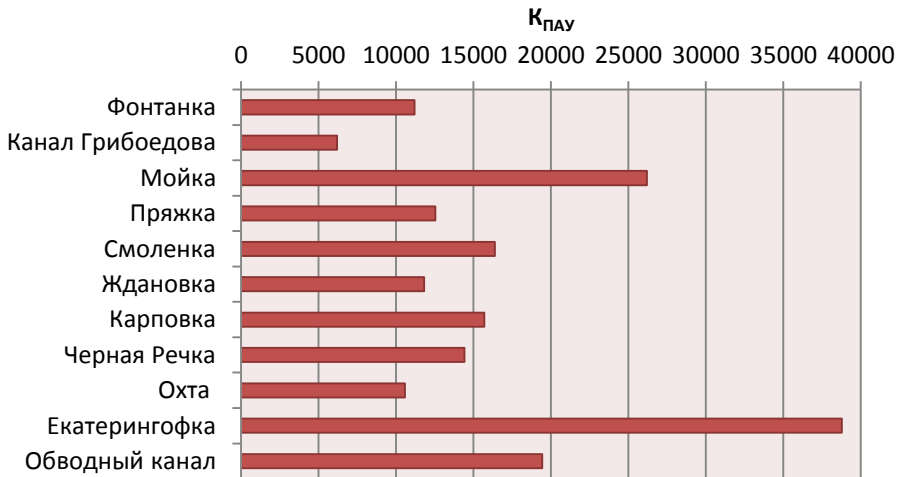


Рис. 7. Значения коэффициентов опасности для донных отложений рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Для ряда водотоков – рр. Екатерингофка, Мойка, Черная Речка и канал Грибоедова – выявлен рост коэффициента опасности в верхнем слое донных осадков (рис. 8). Это обусловлено увеличением поступления канцерогенных соединений с выбросами передвижных источников в последние годы.

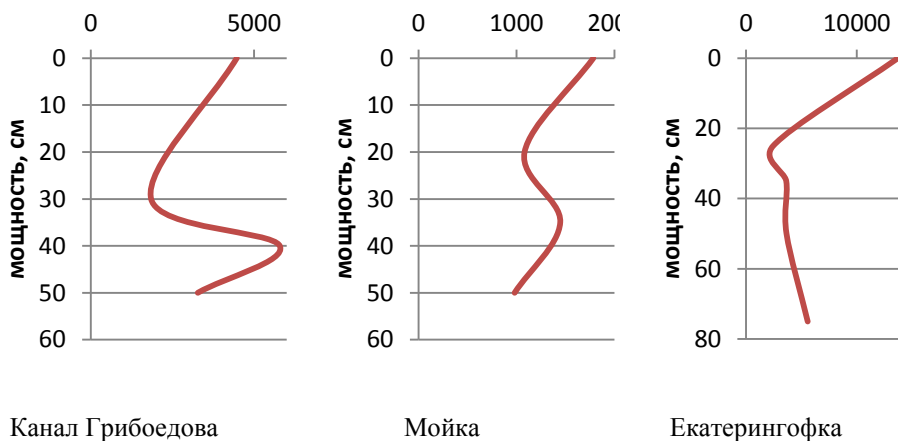


Рис. 8. Изменение коэффициента опасности ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга

Таким образом, все исследованные водотоки центральной части Санкт-Петербурга характеризуются крайне высоким уровнем загрязнения канцерогенными углеводородами, что является следствием интенсивной антропогенной нагрузки на водные объекты города в течение последних 60 лет. Содержание ПАУ как в поверхностном слое, так и в разрезе донных отложений повсеместно во много раз превышает фоновое значение, полученное в среднем течении р. Невы. Расчеты показали высокую степень канцерогенной опасности донных отложений рек и каналов, что негативно сказывается на развитии водных экосистем и состоянии гидробионтов. Живые раковины моллюсков были обнаружены только в верхнем течении р. Фонтанка. Содержание полиаренов в тканях рыб, обитающих в водотоках города, в целом коррелирует с содержанием этих соединений в воде и донных отложениях. Временная динамика изменения содержания ПАУ в донных осадках и канцерогенной опасности самих отложений на территории Санкт-Петербурга неоднородна. На некоторых водотоках, особенно подверженных воздействию автотранспорта и крупных промышленных объектов (рр. Екатерингофка, Мойка и Обводный канал), в последние годы экологическая опасность донных отложений увеличилась. В то же время, для таких водотоков как Ждановка и Смоленка обнаружено снижение канцерогенной опасности донных отложений, чему

способствовало изменение хозяйственной обстановки в районе, где протекают эти реки. Безусловным «лидером» по уровню загрязнения ПАУ и канцерогенной опасности является р. Екатеринбург, наименьшими показателями характеризуются реки и каналы исторической части города в тех частях, где нет интенсивного движения автотранспорта и отсутствуют промышленные предприятия.

## **ВЫВОДЫ**

1. В разрезе донных осадков изученных водотоков выделяется комплекс отложений, соответствующих индустриальному периоду развития города, представленный черными и темно-серыми илами, насыщенными нефтепродуктами. Литодинамические показатели водотоков позволили ранжировать реки и каналы по степени выраженности процессов техногенного осадконакопления. Р. Екатеринбург и Обводный канал характеризуются процессами техноседиментогенеза. Р. Охта и Мойка – пример переходного режима: от природно-техногенного к техногенному. Реки Фонтанка, Пряжка, Смоленка, Черная Речка, Карповка и канал Грибоедова можно отнести к водным объектам с природно-техногенным режимом осадконакопления.

2. Во второй половине XX века развитие промышленности, транспорта и рост населения Санкт-Петербурга привели к усилению нагрузок на водотоки города. В конце XX – начале XXI века существенно изменилось соотношение источников воздействия на водные объекты: со строительством городского коллектора в 8 раз сократились сбросы НУ в водотоки, снизились выбросы стационарных источников. По разрезу донных отложений наблюдается снижение концентрации НУ вверх, что является следствием уменьшения их сбросов.

3. Максимальные содержания ПАУ в воде были обнаружены в рр. Фонтанка, Смоленка, Охта, Пряжка, Черная Речка и в Обводном канале. К доминирующим в воде полиаренам относятся фенантрен, флуорантен, пирен и более тяжелые соединения. Концентрация 3,4-бенз/а/пирена в изученных водотоках почти повсеместно превышает ПДК.

4. Преобладающими соединениями в донных отложениях выступают 4-6-циклические ПАУ. В качестве основных источников поступления полиаренов в водотоки определены пирогенные, в основном автотранспорт.

5. Анализ пространственного распределения полиаренов в поверхностном слое донных осадков показал приуроченность наиболее высоких концентраций этих соединений к крупным и загруженным автотрассам, стоянкам водного транспорта, а также к промышленным зонам. Распределение ПАУ в разрезе осадков характеризуется пиками концентраций в горизонтах, соответствующих 1960-1970-м годам и современному периоду. Снижение поступления полиаренов отмечено в конце XX века и связано с сокращением объемов промышленного производства. В настоящее время самыми масштабными источниками поступления полиаренов в окружающую среду города стали передвижные источники. Сравнение полученных данных с

результатами исследований начала и середины 90-годов прошлого века, а также анализ колонок донных отложений показывает, что снижение выбросов стационарных источников и сбросов промышленных сточных вод за рассматриваемый период не компенсировали прирост объема полиаренов, за счет выбросов автомобильного и водного транспорта.

6. С помощью коэффициента канцерогенной опасности  $K_{\text{ПАУ}}$  показано, что по воде наибольшим уровнем опасности характеризуются пр. Екатеринбургфа, Пряжка и Охта, минимальным – водотоки центральной части города (Мойка, канал Грибоедова, Фонтанка). Определение  $K_{\text{ПАУ}}$  в донных отложениях выявило очень высокий уровень опасности (канцерогенности) донных осадков водотоков города, особенно рек Екатеринбургфа, Мойка и Обводного канала.

7. Несмотря на проводимые в Санкт-Петербурге природоохранные мероприятия, в последнее десятилетие уровень загрязнения водотоков города веществами группы ПАУ увеличился, выросла канцерогенная опасность донных осадков. Это делает необходимым принятие специальных мер при проведении гидротехнических и дноочистных работ для снижения вторичного загрязнения воды, а также ставит вопрос об экологической опасности захоронения поднятых грунтов в золошлакоотвале, расположенном в акватории Невской губы.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в журналах из перечня ВАК

1. *Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А.* Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера, т. 6, № 3. 2014. стр. 250-256.
2. *Опекунов А. Ю., Митрофанова Е. С., Санни С., Коммедал Р., Опекунова М. Г., Баги А.* Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2015. Вып. 4. стр. 97-108.

### Другие публикации

3. *Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Клоков Ю.И.* Техногенные илы рек и каналов Санкт-Петербурга // Сб. материалов XVI Международного экологического форума “День Балтийского моря” 18-20 марта 2015 г., Санкт-Петербург, СПб: Изд-во ООО “Свое издательство”, 2015. с. 18-21.
4. *Митрофанова Е.С., Опекунов А.Ю.* Особенности распределения нефтяных углеводородов в донных отложениях водотоков Санкт-Петербурга // Антропогенная трансформация геопространства: история и современность. Материалы Всеросс. Науч.-практ. конференции. г. Волгоград, 28-29 апреля 2014 г. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2014, с.125-130

5. **Митрофанова Е.С., Опекунов А.Ю.** Особенности распределения полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях водотоков центральной части Санкт-Петербурга // Экологическая безопасность и охрана окружающей среды в регионах России: теория и практика. Материалы Всеросс. Науч.-практ. конф., г. Волгоград, 12-13 окт. 2015г. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2015. с.339-344
6. **Митрофанова Е.С., Опекунов А.Ю.** Оценка загрязнения донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга нефтяными углеводородами // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Материалы третьей научно-практической конференции (Молодые в науке). г. Воронеж, 20-22 ноября 2013 г. — г. Воронеж, с.116-119
7. **Митрофанова Е.С., Опекунов А.Ю.** Пространственно-временное распределение полициклических ароматических углеводородов в водотоках Санкт-Петербурга // Сергеевские чтения. Инженерная геология и геоэкология. Фундаментальные проблемы и прикладные задачи. Вып.18. Материалы годичной сессии Научного совета РАН по проблемам геоэкологии, инженерной геологии и гидрогеологии (24-25 марта 2016г.). – Москва: РУДН, 2016, с.385-391
8. **Митрофанова Е.С., Опекунов А.Ю.** Результаты изучения ПАУ в поверхностном слое донных осадков рек и каналов Санкт-Петербурга // Экологические проблемы промышленных городов: сборник научных трудов 7-й Всероссийской научно-практической конференции с международным участием 8-10 апреля 2015 – Саратов: Изд-во СГТУ, 2015, с.141-143
9. **Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С.** Тяжелые металлы в современных донных осадках рек и каналов Санкт-Петербурга // Экологические проблемы. Взгляд в будущее. Сборник трудов VII Международной научно-практической конференции; Южный федеральный университет. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2015, с.250-254