

Проблемы изучения, рационального использования и охраны ресурсов Белого моря.
Материалы IX международной конференции
11-14 октября 2004 г., Петрозаводск, Карелия, Россия
Петрозаводск, 2005. С. 244-248.

АНТРОПОГЕННЫЕ И ПРИРОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ЭКОСИСТЕМЕ БЕЛОГО МОРЯ

И.А. НЕМИРОВСКАЯ

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва

Приводятся новые данные по содержанию и составу углеводородов (УВ), алифатических и полициклических ароматических в воде, взвесьях, собранных сетью Джеди (с размером ячеек 50 мкм) и сепаратором и донных осадках Белого моря. Установлено, что уровень концентраций УВ в водах Белого моря (в среднем 18 мкг/л) остался практически неизменным в последние годы, и сопоставим с их средними концентрациями в шельфовых районах Мирового океана. В воде и донных осадках распределение УВ определяется разгрузкой маргинальных фильтров рек. Здесь происходит осаждение основной массы антропогенных УВ. Поэтому гранулометрический контролирующий фактор исчезает в зоне депоцентра рек (в частности Северной Двины). Этими же причинами, скорее всего, можно объяснить различия в степени геохимических связей между содержанием C_{org} и УВ во взвесьях и донных осадках. После прохождения маргинальных фильтров во всех формах миграции доминируют природные УВ.

I.A. Nemirovskaya. Anthropogenic and natural hydrocarbons in the ecosystem of the White Sea // The study, sustainable use and conservation of natural resources of the White Sea. Proceedings of the IXth International Conference, October, 11-14, 2004. Petrozavodsk, Karelia, Russia. Petrozavodsk, 2005. P. 244-248.

New data for content and composition of hydrocarbons (HC), aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended matter (collected by Jede net, 50 μm , and with the help of onboard separators) and bottom sediments of the White Sea are discussed. It is found that HC concentration in the White Sea waters (18 $\mu\text{g/l}$ on average) has remained virtually unchanged during the last years, and is comparable with their average concentration in shelf areas of the World Ocean. Marginal river filters govern HC distribution in water and bottom sediments. Great bulk of anthropogenic HC is deposited in this area. Therefore a factor of granulometric control disappears in river depocentre zones (in Northern Dvina River particularly). Most likely the same reasons can explain distinctions in a degree of geochemical couplings between C_{org} and HC contents in suspended matter and bottom sediments. Natural HC prevails in all migrating forms after marginal river filters passing through.

Углеводороды (УВ) в морской среде имеют как биогенную, так и антропогенную природу. В составе нефти и нефтепродуктов они и относятся наиболее распространенным и вредным загрязняющим веществам гидросферы. Загрязнение и природные формы элементов распространяются одновременно во всех сферах. Для установления современных концентраций и генезиса УВ, а также степени их трансформации при переходе из одной сферы в другую, проведено их изучение в аэрозолях, в воде, во взвесьях различных размеров (фильтрационных, выделенной на фильтры GF/F, сепарационных и собранных сетью Джеди) и в донных осадках Белого моря (август 2001 г., 49 рейс НИС «Профессор Штокман»; август 2003 г., 55 рейс НИС «Профессор Штокман»). Особое внимание уделено маргинальному фильтру Северной Двины – главной реки водосбора Белого моря.

В аэрозолях над Белым морем концентрации алифатических УВ (АУВ) - 0.08-0.19 нг/м^3 оказались ниже величин, определенных в морских аэрозолях над Юго-восточной Атлантикой весной-летом 2001–2003 гг. - 0.04-7.03 нг/м^3 (авторские неопубликованные данные), и значительно ниже концентраций алканов (фракции АУВ) в аэрозолях над Средиземным морем: 5-35 нг/м^3 (Gogou, Apostolaki, Stepha-

nou, 1998). Благодаря атмосферной циркуляции, в акваторию Белого моря могут попадать загрязнения из северо-восточной Европы и России, поэтому столь низкие концентрации оказались неожиданными. Возможно, это обусловлены тем, что из-за спада промышленного производства в России произошло уменьшение поступлений загрязняющих веществ в атмосферу Архангельской области. Кроме того, в гумидных областях потоки аэрозолей значительно ниже, чем в аридных (Лисицын, 2001), и в конце лета, с изменением траектории воздушных масс, уменьшается количество включенных в аэрозоли антропогенных УВ.

В поверхностных водах средние концентрации АУВ уменьшались в последовательности: Кандакшский залив (25 мкг/л; n=12) > Двинский залив (20 мкг/л; n=6) > Горло (18; n=4) > Бассейн (11 мкг/л; n=10), т.е. как было отмечено ранее (Лебедева, 2001) происходит уменьшение содержания АУВ с удалением от прибрежных промышленных районов в открытую часть моря. Однако, несмотря на то, что концентрации АУВ даже в Двинском и Кандакшском заливах не достигают величины ПДК для нефтяных УВ, их повышенное содержание в составе липидов, и состав алканов и полициклических ароматических

углеводородов (ПАУ) указывает на влияние антропогенных источников (нефтяных и пирогенных).

В области маргинального фильтра Северной Двины «потери» в концентрациях АУВ при переходе от речных к морским водам значительно ниже, чем для рек умеренных широт (Немировская, 2004), и для растворенной фракции (28-15 мкг/л) больше, чем для взвешенной (24-21 мкг/л). Характерная черта рек Арктики - повышенное содержание растворенных форм органических соединений и железа, так как они, протекают по гумусовым торфяным почвам тундры (Лисицын, 2001). Однако, несмотря на это, распределение АУВ на разрезе Северная Двина – Белое море соответствует трем областям работы маргинального фильтра. В первой - гравитационной области ($S=0.01-0.10\%$), происходит основное осаждение крупнодисперсных фракций, а с ними АУВ и ПАУ; здесь выводится из толщи воды основная часть антропогенных УВ. Во второй области физико-химической ($S=0.1-5.0\%$), при флокуляции и коагуляции происходят основные процессы сорбции и десорбции УВ. В третьей, внешней биологической области ($S=5-17\%$) наблюдается увеличение концентраций УВ.

Для ПАУ также характерна минимальная разница в концентрациях между устьевым и периферийным районами Двинского залива: для растворенной формы соответственно 12.0 нг/л и 11.2 нг/л. В устье Северной Двины зафиксировано максимальное содержание пирогенных полиаренов – пирена (П) и бенз(а)пирена (БП): 3.85 нг/л; 32% от ΣПАУ, при максимальных величинах отношения пирогенных полиаренов пирена и бенз(а)пирена к полиаренам геохимического фона – фенантрону (Ф) и хризену (ХР): $(П+БП)/(Ф+ХР)=0.86$. Изменение суммарной концентрации ПАУ в области маргинального фильтра происходит в большей степени за счет пирогенных полиаренов, которые сорбируются на взвеси и выпадают в зоне смешения.

Обогащение внешней зоны маргинального фильтра АУВ можно считать вполне закономерным, так как фитопланктон и микроорганизмы синтезируют именно этот класс УВ. Напротив, увеличение концентраций ПАУ оказалось неожиданным, так как в последнее время все больше склонялись к тому, что они не синтезируются морскими организмами. Однако рост содержания полиаренов в морской части маргинального фильтра был установлен также в устьевых областях Оби и Енисея (Fernandes, Sicre, 1999). Последнее наблюдение особенно ценно, так как получено не только в устьевых областях разных рек, но и в разных лабораториях и различными методами (ГХ-МС, ВЭЖХ).

В крупных взвесах, собранных сетью Джели (размер ячейки 50 μm) и сепаратором концентрации органических соединений значительно различались не только между собой, но даже в одном районе. В сепарационной взвеси, при сборе которой происходит гравитационное воздействие на вещество, кон-

центрации всех изучаемых соединений были ниже, по сравнению со взвесью, собранной сетью Джели, и в пересчете на сухую массу изменялось в интервале: 48.8–172 мг/г для $C_{орг}$, 2.56–40.45 мг/г для липидов и 1.43–9.18 мг/г для АУВ и 94–7687 нг/г для ПАУ. Среди изучаемых органических соединений в сепарационной взвеси наиболее резко изменялись концентрации и состав полиаренов. Их величины резко уменьшались при переходе от Двинского (6460-7686 нг/г) и Кандалакшского заливов (2147 нг/г) в открытую часть моря (94-103 нг/г). В составе ПАУ взвеси (Рис. 1), так же, как и в воде в районе Архангельска возрастала доля пирогенных соединений и отношение $(П+БП)/(Ф+ХР)>1$. Примечательно, что и в Балтийском море также происходило увеличение не только концентраций полиаренов во взвеси, но и в их составе периконденсированных гомологов.

Связь между источниками органических соединений в сепарационной взвеси отражают коэффициенты корреляции, которые уменьшались в последовательности: $r(C_{орг-липиды})=0.88 > r(липиды-АУВ)=0.86 > r(C_{орг-АУВ})=0.81 > r(АУВ-ПАУ)=0.40 > r(липиды-ПАУ)=0.27 > r(C_{орг-ПАУ})=0.18$. В результате естественных процессов синтеза и круговорота ОБ в морскую среду поступают в основном липиды и АУВ. ПАУ являются микрокомпонентами липидной фракции, и их содержание в растительных тканях незначительно. Нефтяные утечки (аварии, судоходство и т.д.) приводят к в большей степени увеличению концентраций АУВ, по сравнению с ПАУ, так как их содержание в нефтях мало: от 10^{-3} до $10^{-1}\%$, а бенз(а)пирена - от 250 до 8050 нг/г. Основным источником ПАУ считаются аэрозольные выпадения из атмосферы (Fernandes, Sicre, 1999; Немировская, 2001). Кроме того, на их состав оказывает влияние терригенное поступление, так как отношение $перилен/ΣПАУ$ имеет максимальную величину в устье Северной Двины. Видимо, поэтому наблюдается снижение коэффициентов корреляции между ПАУ и другими органическими соединениями.

В донных осадках содержание УВ варьировало также в широких пределах, что не может объясняться лишь процессами транспорта, распределения и седиментации органического материала, или различными условиями осадконакопления. Концентрации АУВ изменялись от 4.8 до 422 мкг/г, а ПАУ – от 1.2 до 140 нг/г. Коэффициент корреляции между $C_{орг}$ и АУВ для поверхностного слоя осадков Белого моря составил 0.53. Наличие общих черт в площадном распределении этих компонентов вызвано тяготением максимальных концентраций к тонкой фракции. В некоторых случаях станции находились на небольшом расстоянии одна от другой (в частности в Двинском заливе) и среда современного осадконакопления практически не менялась, однако содержание $C_{орг}$ различалось в 3.2 раз, а АУВ - в 2.5 раз. Поэтому флуктуации концентраций органических

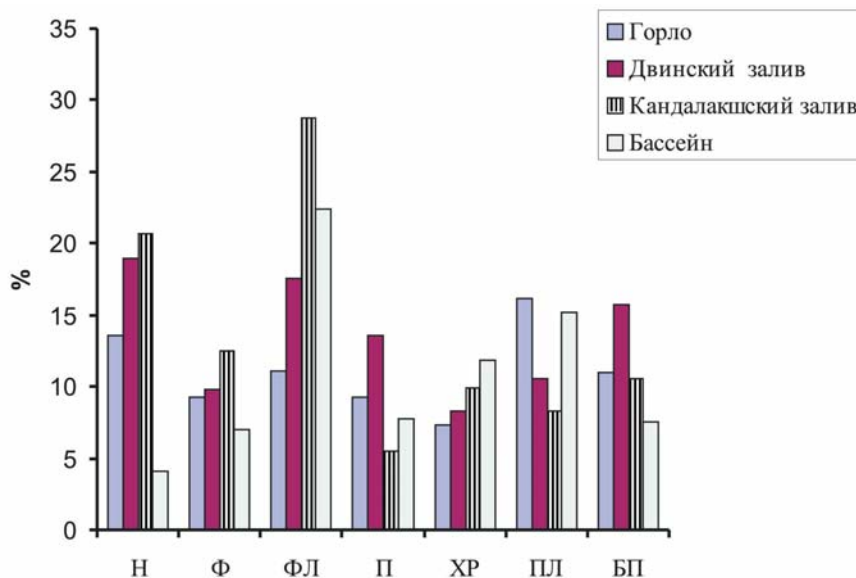


Рис. 1. Состав ПАУ во взвеси, собранной планктонной сетью

Н – нафталин, Ф – фенантрен, ФЛ – флуорантен, П – питрен, ХР – хризен, ПЛ – перилен, БП – бенз(а)пирен

соединений не могут быть связаны со слабыми литологическими изменениями донных отложений в пределах того же гранулометрического типа, а определяются различиями в массе или составе поступающего на дно ОВ, в частности с загрязнением.

В неактивных в сорбционном отношении отложениях осадках - тонкозернистых песчаных алевритах желтовато-серого или ржаво-бурого цвета, содержание было наиболее низким и практически не изменилось в течение двух лет: $C_{орг}$ – от 0.01 до 0.25%, АУВ - 5-35 мкг/г сухой массы (Рис. 2). В алевритово-пелитовых илах концентрации $C_{орг}$ (в среднем 1.6%) возрастали в большей степени, чем АУВ (в среднем 91 мкг/г). Глинистые минералы избирательно сорбируют компоненты ОВ, а восстановительные условия способствуют относительному накоплению более устойчивых АУВ, по сравнению с другими липидными фракциями. Максимальная концентрация АУВ в отличие от $C_{орг}$ наблюдалась в алеврито-пелитовом иле из Кандалакшского залива (в среднем 335 мкг/г) с максимальным количеством в составе ОВ (в среднем 1.76%). Довольно высокое содержание органических соединений установлено в песчано-илистом материале припортовой акватории Архангельска. В этом районе увеличение содержания $C_{орг}$ (в среднем 2.17%) происходит в большей степени, чем АУВ (в среднем 161 мкг/г; 0.74% от $C_{орг}$). Здесь в районе дноуглубительных работ (т.е. в месте разгрузки вод Северной Двины), очевидно, возникает депоцентр лавинной седиментации (Лисицын, 2001), где наряду с нефтепродуктами в осадки поступают неуглеводородные органические соединения от предприятий целлюлозной и бумажной промышленности Архангельска. Было установлено, что количество экстрагируемого органически связанного хлора в устьевой области Се-

верной Двины может достигать 70 мкг/г, и приурочено к осадкам с максимальным содержанием $C_{орг}$ (Троянская и др., 2002).

Концентрации алканов - $\Sigma(C_{15}-C_{40})$ в донных осадках колебались в интервале 0.8-12.3 мкг/г (2-17% от АУВ), что соответствуют их концентрациям в осадках других арктических районов (Немировская, 2004). Состав алканов как в заливах, так и в открытых районах моря указывал на преимущественно биогенный аллохтонный генезис АУВ. В большинстве проб преобладали высокомолекулярные нечетные соединения: отношение низкомолекулярных к высокомолекулярным гомологам изменялось в интервале 0.20-0.74, а значения СРІ в высокомолекулярной области - в интервале 0.8-4.7. Длинноцепочечные высокомолекулярные АУВ обладают большой устойчивостью и большей способностью к гидрофобному связыванию на границе раздела фаз вода - взвесь, по сравнению с короткоцепочечными. Эта группа алканов генетически связана с высшими травянистыми наземными растениями и водными макрофитами. Поэтому в составе алканов, выделенных из осадков станций в центральной части Двинского залива резко доминируют терригенные гомологи. Исключение представляют пробы, отобранные в устьевой части Северной Двины и в кутовой части Кандалакшского залива, где состав алканов наиболее близок к нефтяному. В глинистых осадках периферийной зоны Двинского залива в биологической области маргинального фильтра при довольно высоком содержании АУВ (86.5 мкг/г) вновь происходит увеличение доли автохтонных соединений. Видимо при сравнительно небольших глубинах происходит захоронение АУВ, состав алканов которых ближе к исходному, формирующемуся в результате биосинтеза ОВ.

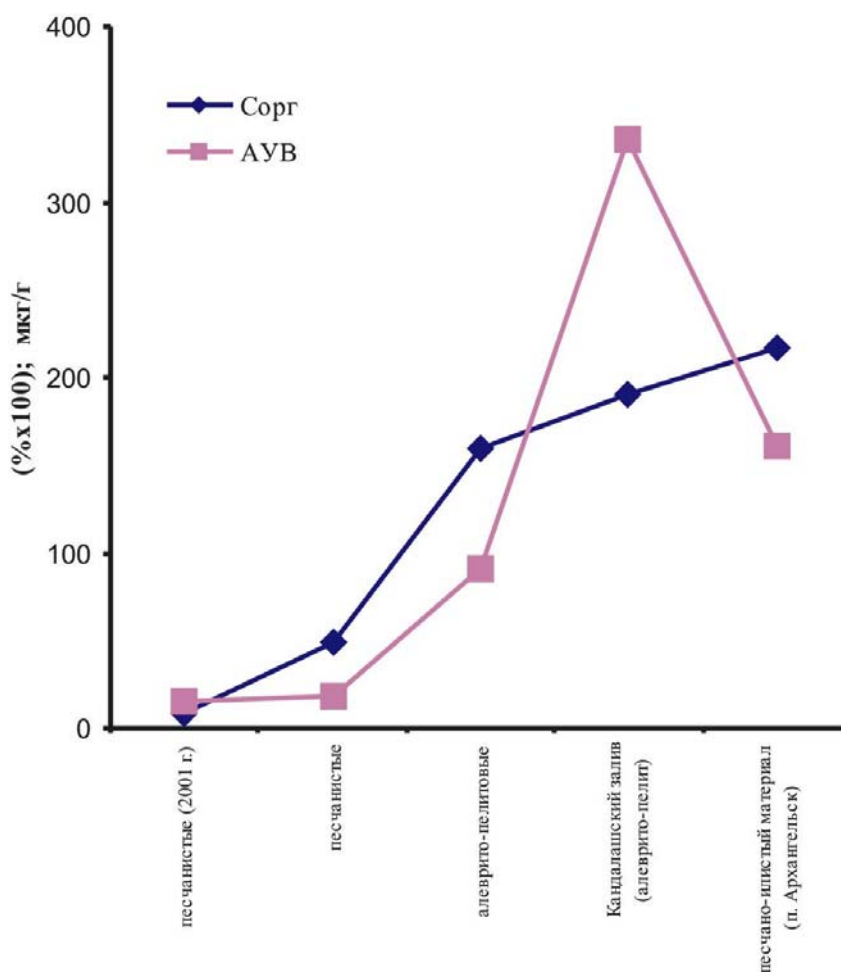


Рис. 2. Распределение Cорг (%) и АУВ (мкг/г) в поверхностном слое донных осадков

Сопоставление содержания и распределения молекулярных групп ПАУ в осадках также показало их вариабельность для различных районов Белого моря (6-140 нг/г). Наиболее высокие концентрации установлены в осадках Двинского залива, где в области разгрузки вод Северной Двины суммарная концентрация ПАУ составила 140 нг/г, а на периферии залива в биологической области маргинального фильтра - 114 нг/г. Несмотря на сравнительно высокое содержание, полиарены в осадках этих станций имеют преимущественно природный генезис и величина отношения (П+БП)/(Ф+ХР) низкая: 0.10-0.08. К доминирующим гомологам относятся перилен (ПЛ) и фенантрен. Из за повышенной доли перилена, отношение пирен/перилен имеет минимальную величину (0.19). Перилен образуется в осадках в восстановленных условиях при микробном преобразовании органических остатков, обогащенных терригенным растительным материалом. Кроме того высокие концентрации ПЛ (53% от ΣПАУ) в Двинском заливе могут быть также обусловлены накоплением в осадках древесных отходов, так как отношение C/N здесь (>14) выше, чем в среднем для морских осадков (≈ 6) (Savinov et al., 2000). Следо-

вательно, в этом районе значительно влияние биогенной терригенной компоненты.

При переходе от верхнего окисленного к подповерхностному восстановленному слою донных осадков содержание УВ обычно уменьшалось, причем быстрее, чем ОВ. При этом возрастала доля алканов в составе АУВ, а в самих алканах снижалось содержание лабильных низкомолекулярных гомологов. Содержание ПАУ так же, как АУВ традиционно уменьшается с глубиной захоронения. Однако, в устье Северной Двины при неизменном составе донных отложений в слое 1-3 см, их концентрации оказались в 2.6 раз выше, чем на поверхности. Подобные аномалии в распределении концентраций ПАУ были отмечены ранее в донных осадках Рижского залива, в устье Дуная и в Днепро-Бугском лимане (Немировская, 2004).

Резюмируя приведенные данные можно заключить, что, во всех сферах в Белом море преобладают природные терригенные УВ, что обусловлено их большей устойчивостью, по сравнению с автохтонными и нефтяными УВ. Средний уровень АУВ в водах Белого моря (18 мкг/л) с 1993 г. (Лебедева, 2001) остался практически неизменным и сопоставим с их средними концентрациями в шельфовых

районах Мирового океана (Немировская, 2004). Основное количество антропогенных УВ, поставляемых Северной Двиной, выводится в гравитационной части маргинального фильтра. В физико-химической области фиксируются преимущественно биогенные УВ.

Взвесь представляет собой чрезвычайно динамичную форму распространения УВ в море, что объясняется, во-первых, большим сходством его состава с живым ОВ и, во-вторых, существенно большей по сравнению с морской водой биоутилизируемостью. Распределение УВ во взвешях и их состав тесно связаны с процессами синтеза ОВ фитопланктоном, а транспорт и деградация взвешенного ОВ в седиментогенезе зависят, главным образом, от интенсивности переработки первично синтезированного ОВ зоопланктоном и микрофлорой (Лисицын, 2001). Поэтому состав УВ во взвешях и донных осадках имеет существенные различия.

В зоне лавинной седиментации маргинального фильтра в осадки депонируются основное количество органических соединений, выносимых рекой (Gogou, Apostolaki, Stephanou, 1998). Поэтому большая часть антропогенных соединений выпадает в мелководной зоне. Кроме того, накопление антропогенных АУВ вместе с терригенными, может быть объяснено плохой сортированностью песчано-илистого материала портовой акватории Архангельска и отложений в устьевой области Северной Двины. Видимо эти процессы играют значительную роль в наблюдаемых зависимостях между концентрациями $C_{орг}$ и УВ.

Наши данные совпали с полученными ранее (в 1992 и 1993 гг.), когда при исследовании загрязнения дельты Северной Двины и Двинского также было установлено мозаичное распределение АУВ в донных осадках (Мосеева и др., 1996). Высокое содержание АУВ было отмечено в устьевой зоне (101-126 мкг/г - гравитационная часть маргинального фильтра), в центральной части залива (120-164 мкг/г в области физико-химического осаждения органических соединений), и на границе с Бассейном (135 мкг/г - биологическая зона маргинального фильтра).

Разгрузка выносов реки, приводящая к снижению концентраций ПАУ в водной толще, сопровождается изменением их состава: повышается доля фенантрена на фоне снижения относительных концентраций пирена и флуорантена. Близкая картина распределения молекулярных масс полиаренов была отмечена в осадках Рижского и Финского заливов Балтийского моря (Немировская, 2004). Следовательно, после прохождения маргинального фильтра происходит стабилизация состава ПАУ в поверхно-

стном слое донных осадков вне зависимости от их первоначальных источников.

В области лавинной седиментации маргинального фильтра наблюдается увеличение концентраций полиаренов в подповерхностном слое донных осадков, что обусловлено повышенным потоком антропогенных ПАУ в донные осадки в 50-тые годы. К настоящему времени произошло снижение эмиссии ПАУ за счет мер, ограничивающих промышленные выбросы и открытое сжигание, а также из-за уменьшения использования угля. Примечательно, что наиболее резко в этих осадках увеличилось содержание бенз(а)пирена. Однако его концентрации (0.2-4.1 нг/г) значительно ниже величины ПДК (20 нг/г) и его доля в составе ПАУ не превысила 6.3%. В этих же пределах (0.3-4.2 нг/г) изменялось содержание бенз(а)пирена в донных осадках Двинского залива в 1993 г. (Мосеева, 1996).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 02-05-62080; 03-05-64505); НШ-1940.2003.5; проекты «Наночастицы во внутренних и внешних сферах Земли», «LOIRA».

Литература

- Лебедева Е.С. 2001. Загрязнение шельфа морей России нефтяными углеводородами и пестицидами // В кн.: Геоэкология шельфа и берегов морей России. М.: Ноосфера. С. 289-327.
- Лисицын А.П. 2001. Нерешенные проблемы океанологии Арктики. В кн.: Опыт системных исследований в Арктике. М.: Научный Мир. С. 31-74.
- Мосеева Д.П., Троянская А.Ф., Богданович Л.М. и др. 1996. Углеводороды в донных отложениях Двинского залива Белого моря // В кн.: Экологические проблемы Европейского Севера. Екатеринбург. С. 130-146.
- Немировская И.А. 2004. Углеводороды в океане (снег-лед-вода-донные осадки) М.: Научный Мир, 2004. 328 с.
- Троянская А.Ф., Рубцова Н.А., Пунанцева Е.А. и др. 2002. Состав и распределение устойчивых хлороорганических соединений в устьях Северных рек // Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз, ситуации, пути развития, решения. Архангельск: 2002. Т. 1. С. 572-575.
- Fernandes M.B., Sicre M.A. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic: Ob and Yenisei Estuaries and Kara Sea Shelf // Estuarine, Coastal and Shelf Science. V. 48. P. 725-737.
- Gogou A. I., Apostolaki M., Stephanou E.G. 1998. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis // J. Chromatography. V. 799. P. 215-231.
- Savinov V.M., Savinova T.M., Carrol J., Naes N., Matishov G.G. 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediments of the White Sea, Russia // Mar. Poll. Bull. V.40. № 10. P. 807-818.