

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «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

Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук

Научный руководитель:
доктор геолого-
минералогических наук,
профессор А.Ю. Опекунов

Санкт-Петербург

2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЗАГРЯЗНЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.....	9
1.1. Структура и свойства ПАУ.....	9
1.2. Источники поступления и особенности распределения ПАУ в окружающей среде.....	12
1.3. Канцерогенность ПАУ	15
2. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САНКТ- ПЕТЕРБУРГА.....	19
2.1. Геологическое строение и рельеф.....	19
2.2. Климат	21
2.3. Поверхностные воды.....	22
2.3.1. Общие сведения и история водопользования в Санкт-Петербурге	22
2.3.2. Характеристика рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга	29
2.3.3. Водохозяйственная обстановка в Санкт-Петербурге	31
2.3.4. Основные источники загрязнения исследованных водотоков	36
3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	52
3.1. Характеристика общего комплекса исследований.....	52
3.2. Анализ сопоставимости результатов использованных методов определения ПАУ.....	55
4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕК И КАНАЛОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА.....	73
4.1. Общая характеристика донных осадков водотоков	73
4.2. ПАУ в компонентах водных экосистем рек и каналов Санкт-Петербурга.....	79
4.2.1. Состав и содержание ПАУ в воде	79
4.2.1. Состав и содержание ПАУ в донных отложениях	84
4.2.1. Состав и содержание ПАУ в гидробионтах	88
5. ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ.....	92
5.1. Закономерности распределения и основные источники ПАУ в воде	92

5.2. Закономерности распределения и основные источники ПАУ в поверхностном слое донных осадков.....	99
5.3 Особенности распределения ПАУ по разрезу техногенных илов	109
5.4. Оценка экологической опасности загрязнения водотоков ПАУ	117
ВЫВОДЫ	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	126

ВВЕДЕНИЕ

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 Северо-Запада России. Строительство новых транспортных магистралей, портов, деятельность промышленных предприятий, освоение намывных территорий в Финском заливе, а также рост автомобильного парка, активное судоходство создают антропогенную нагрузку на городскую среду и прилегающие территории, делая крайне актуальной геоэкологическую оценку территории города [13]. 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, Фрумин, 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 [8, 19, 33, 71]. В последние десятилетия в данной области опубликованы труды ВСЕГЕИ, ВНИИОкеангеология, ЛенморНИИпроект, ВНИГРИ и др. [2, 44-49, 70, 82].

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 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 на акваториях города, проведении гидротехнических работ, дноуглубления и дноочистки. Они дают основание для сомнений в безопасности используемых схем захоронения поднятых при дноочистных работах грунтов в акватории Невской губы. 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.

Защищаемые 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. Екатерингофка, Пряжка и Охта, а также Обводного канала. По показателю загрязнения полиаренами поверхностного слоя донных осадков ряд водотоков можно представить следующей последовательностью снижения канцерогенной опасности: Екатерингофка > Мойка > Обводный канал > Смоленка > Карповка > Черная Речка > Ждановка > Пряжка > Фонтанка > Охта > канал Грибоедова. В разрезе осадков рр. Екатерингофка, 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 Института наук о Земле СПбГУ д-ру биол. наук, профессору В. Н. Мовчану, заведующей учебной лабораторией физико-химического анализа ЦТСОПиНИ ректората СПбГУ по направлениям география, геология, геоэкология и почвоведение 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.

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЗАГРЯЗНЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

1.1. Структура и свойства ПАУ

Полициклические ароматические углеводороды – это высокомолекулярные органические соединения, состоящие из двух и более бензольных колец. Основным структурный элемент ПАУ – бензольное кольцо, все углеродные связи в котором одинаковы и обладают наполовину характером простой, наполовину – двойной связи[69]. Электронные облака в бензольном кольце перпендикулярны плоскости молекулы и образуют электронное облако, общее для всех атомов углерода.

Все незамещенные ПАУ можно рассматривать как производные нафталина и дифенила[21] (рис. 1.1). ПАУ группы нафталина, в свою очередь, можно подразделить на соединения линейного и углового строения. К линейным ПАУ относятся нафталин и антрацен. К ПАУ углового строения, образованным путем углового присоединения бензольных колец к нафталиновой и антраценовой структурам, относятся фенантрен, хризен, дибензантрацены и др.

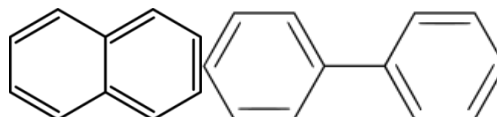


Рис. 1.1. Нафталин и дифенил

Принципы построения ПАУ группы дифенила повторяют принципы построения линейных и угловых соединений группы нафталина и могут комбинироваться, создавая более сложные структуры: перилен и бензперилены, пирен, бенз- и дибензпирены, флуорантен и углеводороды его ряда (рис. 1.2).



Флуорантен

Пирен

Бенз/а/пирен

Рис. 1.2. Некоторые ПАУ группы дифенила

ПАУ могут быть незамещенными или содержать в своей структуре различные функциональные группы, присоединенные к бензольным кольцам или боковым цепям: алкильные радикалы, атомы галогенов, нитро-, сульфо- и аминогруппы, гидроксильные, карбоксильные и альдегидные группы, а также атомы кислорода. Некоторые характеристики наиболее часто изучаемых незамещенных полициклических ароматических углеводородов приведены в табл. 1.1.

Полиарены являются кристаллическими соединениями, имеют высокие температуры плавления и кипения. ПАУ – неполярные соединения, вследствие чего они являются гидрофобными, однако растворимость их в воде колеблется в широких пределах [112, 118, 119] (табл. 1.1). Полиарены проявляют липофильные свойства, вследствие чего их концентрация в водных организмах может на 3-4 порядка превосходить содержание ПАУ в воде [58].

В целом, чем больше размер молекулы, тем менее она растворима. Ангулярные молекулы (например, фенантрен) более растворимы, чем линейные аналоги (антрацен): растворимость их в воде составляет 1050 и 73 мкг/л соответственно. Симметричные плоские молекулы, способные плотно прилегать друг к другу, плохо растворимы. Несимметричные ПАУ, имеющие в своей структуре крупных заместителей, например метильные группы, хорошо растворимы в органических растворителях [102]. С увеличением температуры и снижением солености растворимость полиаренов в воде повышается. В органических растворителях растворимость ПАУ растет с увеличением молекулярной массы, на что указывает постепенный рост коэффициента распределения вещества в системе «октанол – вода», характеризующий гидрофобность соединений. В присутствии нефтепродуктов, бензола и детергентов растворимость ПАУ в воде значительно повышается [69].

Полиарены с небольшой молекулярной массой (менее 202) достаточно летучи и могут находиться в воздухе в газообразном состоянии [102]. В светлое время суток такие соединения разлагаются в реакциях с присоединением гидроксильного радикала, в темноте – нитрогрупп. Более крупные молекулы в воздушной среде, как правило, сорбированы на аэрозолях.

Для ПАУ характерны несколько типов химических реакций. В реакциях электрофильного замещения образуются нитро-, сульфо-, галогенпроизводные, алкилированные ПАУ и кетоны. При окислении ПАУ образуются хиноны и карбоновые кислоты. В сложных условиях, например при наличии ультрафиолетового излучения и при высоких температурах, полиарены могут вступать в реакции присоединения, в которые, вследствие особенностей строения, в обычных условиях практически не вступают [6, 69].

Таблица 1.1. Характеристики наиболее часто изучаемых незамещенных полициклических ароматических углеводородов
[3, 20, 72, 95, 97, 98, 101, 102, 112]

Вещества группы ПАУ	Формула	Молек. масса (кол-во колец)	Темп. плав- ления, °С	Темп. кип- ения, °С	Растворимость в воде, мкг/л	Коэффициент распределения «октанол-вода»	Основные растворители	Давление насыщенного пара при 25°С, кПа
Нафталин	$C_{10}H_8$	128 (2)	80	218	31 500	3,33	-	$1,1 \times 10^{-2}$
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152 (3)	92	-	-	-	-	$3,9 \times 10^{-3}$
Аценафтен	$C_{12}H_{10}$	154 (3)	96	-	-	-	-	$2,1 \times 10^{-1}$
Флуорен	$C_{13}H_{10}$	166 (3)	116	293	-	-	-	$8,7 \times 10^{-4}$
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	100	340	1 050	4,57	Бензол, диэтиловый эфир, этанол, толуол	$2,3 \times 10^{-5}$
Антрацен	$C_{14}H_{10}$	178 (3)	218	342	73	-	Бензол, хлороформ, этанол, метанол, толуол	$3,6 \times 10^{-4}$
Флуорантен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	110	250	201	5,23	Уксусная к-та, бензол, хлороформ, этанол, диэтиловый эфир	$6,5 \times 10^{-7}$
Пирен	$C_{16}H_{10}$	202 (4)	156	399	132	5,8	Бензол, этанол, толуол, ацетон, петролейный и диэтиловый эфиры	$3,1 \times 10^{-4}$
Хризен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	255	448	1,9	5,81	-	$5,7 \times 10^{-10}$
Бензо/а/антрацен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	167	435	11	5,91	Ацетон, бензол, диэтиловый эфир	$1,5 \times 10^{-10}$
Бензо/б/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	168	-	-	-	Бензол, ацетон	$6,7 \times 10^{-10}$
Бензо/к/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	215	480	0,8	6,11	Уксусная к-та, бензол, этанол	$2,1 \times 10^{-4}$
Бенз/а/пирен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	178	310	1,6	6,13	Бензол, толуол, ксилол	$7,3 \times 10^{-10}$
Дибензо/а,h/антрацен	$C_{22}H_{14}$	278 (5)	267	-	0,6	6,75	Бензол, толуол, ксилол, органические растворители	$1,3 \times 10^{-11}$
Индено/1,2,3с,d/пирен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	164	-	2,6	7,0	-	1×10^{-11}
Бензо/g,h,i/перилен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	278	-	0,7	6,22	Бензол, ацетон	$1,3 \times 10^{-11}$

1.2. Источники поступления и особенности распределения ПАУ в окружающей среде

В окружающую среду ПАУ могут поступать как вследствие природных процессов, так и в результате деятельности человека. Как правило, состав и структура ПАУ природного и антропогенного происхождения существенно различаются, что позволяет идентифицировать основные источники поступления ПАУ в экосистемы [59, 60, 120].

К природным источникам ПАУ можно отнести лесные пожары, извержения вулканов, потоки углеводородов в пределах нефтегазоносных районов, преобразование биомолекул в осадочных породах, а также биогенный синтез ПАУ [37, 59, 62, 69, 77, 78].

Абиогенный природный синтез ПАУ включает в себя высокотемпературный (1000°C) и среднетемпературный ($400 - 500^{\circ}\text{C}$) синтез (пирогенные ПАУ) и формирование ПАУ в осадочных породах в результате превращения захороненного органического вещества (петрогенные ПАУ).

Высокотемпературный синтез протекает в вулканах, геотермальных источниках, при дегазации недр. Следствием этих процессов является образование и поступление в окружающую среду пирогенных ПАУ, аналогичных соединениям техногенного происхождения: незамещенных структур и алкилпроизводных, например бенз/а/пирена, флуорантена, нафталинов, фенантронов, пиренов, бензперилена [120].

ПАУ петрогенного происхождения (угля и нефти) могут поступать в окружающую среду при эманациях из продуктивных горизонтов. В сырой нефти ПАУ, преимущественно состоящие из двух и трех бензольных колец, содержатся от 0,2 до 7%, а по некоторым данным могут достигать более 30% [58, 62] (табл. 1.2). В большинстве случаев углеводороды от бензола до фенантрена составляют около 90% ароматических соединений нефти. Углеводороды угля и нефти, как правило, содержат в большем количестве алкилированные гомологи, чем незамещенные ПАУ, причем количество алкильных радикалов колеблется от 2 до 5.

Полиарены, поступающие в окружающую среду в результате деятельности человека, образуются преимущественно при работе промышленных предприятий, в двигателях внутреннего сгорания, при работе ТЭЦ и котельных. В выбросах коксохимических, металлургических, нефте- и сланцеперерабатывающих, алюминиевых и других предприятий обнаружен широкий спектр ПАУ, в том числе фенантрен, бенз/а/пирен и др. [3, 4, 20, 72]. Также источниками поступления ПАУ могут быть аварийные разливы нефти и выбросы водного транспорта. ПАУ антропогенного происхождения представлены преимущественно пирогенными соединениями, образующимися в результате горения органического сырья. Их

отличие от петрогенных полиаренов состоит как в количестве бензольных колец в молекулах, так и в строении самих молекул. Преобладающими в случае пирогенного происхождения являются 4 – 6-тичленные соединения, причем, в отличие от ПАУ нефтей, имеющие незамещенную структуру [5, 6, 12, 24, 114].

Таблица 1.2. Содержание некоторых ПАУ в сырой нефти и угле, мг/кг[112]

Вещества группы ПАУ	Сырая нефть	Уголь
Нафталин	1268	21
Аценафтилен	н/д	н/д
Аценафтен	47	н/д
Флуорен	267	1,8
Фенантрен	370	18
Антрацен	н/д	3,7
Флуорантен	14	3,2
Пирен	18	3,5
Хризен	32	3,2
Бензо/а/антрацен	2	4,4
Бензо/б/флуорантен	9	3,0
Бенз/а/пирен	н/д	3,1
Дибензо/а,h/антрацен	н/д	н/д
Индено/1,2,3с,d/пирен	н/д	0,53
Бензо/g,h,i/перилен	4	1,8

Органическое топливо содержит различное количество ПАУ: в бензине установлены в основном моноциклические углеводороды и нафталины, дизельное топливо включает полиарены от бензола до флуорантена. Выбросы карбюраторных и дизельных автомобильных двигателей могут содержать, по разным оценкам, от 16 до 2300 мг/кг полиаренов в составе твердой фракции выбросов. Основными составляющими выбросов дизельных двигателей являются флуорантен и пирен (от 46 до 88%), для карбюраторных двигателей их содержание колеблется в пределах 15 – 17%. В выбросах бензиновых двигателей также присутствуют в большом количестве бензофлуорантены, бенз/е/пирен и бензо/ghi/перилен [26, 112].

Основным источником поступления ПАУ в окружающую среду в городах служат выбросы в атмосферный воздух от передвижных и стационарных источников. В атмосфере полиарены могут сохраняться в газовой фазе, либо сорбироваться на твердых частицах. Более легкие ПАУ, содержащие в структуре менее 4 колец, в атмосферном воздухе находятся преимущественно в газовой фазе и разлагаются в течение суток в результате реакций окисления и фотоокисления. Более крупные молекулы полиаренов (4 и более колец) в атмосфере сорбируются частицами пыли и сажи, затем осаждаются на подстилающую поверхность или акваторию и вымываются атмосферными осадками. Промежуточное положение занимает хризен, который в атмосфере распределяется равномерно между твердой и газовой фазами. В

холодное время года адсорбции на аэрозолях подвергаются и соединения, содержащие от 2 до 4 колец. Такие соединения в большей степени устойчивы к разложению и могут переноситься на значительные расстояния. В целом период полураспада ПАУ в окружающей среде составляет от 5 до 10 лет [15, 102].

Основными процессами перехода полиаренов из атмосферы на поверхность суши и акваторий являются сухое осаждение, вымывание осадками и осаждение из газовой фазы. Первые два процесса имеют ведущее значение. Время нахождения ПАУ в атмосфере зависит от размера частиц, на которых они сорбированы, и метеорологических условий. Субмикронные частицы могут находиться в атмосфере в течение недель, а при поступлении в водные объекты такие частицы долгое время сохраняются во взвешенном состоянии. При выбросах автотранспорта почти все соединения, поступающие в атмосферу, осаждаются в пределах 50 метров от дороги и смываются с территории в водные объекты, где аккумулируются в донных осадках [76, 93, 109, 110].

В водной среде ПАУ, вследствие своей гидрофобности, стремятся к сорбции на поверхности частиц, особенно органического вещества. Способность неполярных органических соединений в водной среде к сорбции на взвешенные или осажденные частицы можно описать с помощью коэффициента распределения в системе «вода-донные отложения» [112]:

$$K_{oc} = \frac{K_p}{f_{oc}}$$

где K_p – соотношения содержания соединения в воде и донных отложениях;

f_{oc} – содержание органического углерода в донных отложениях.

Значение коэффициента K_{oc} связано с растворимостью в воде данного соединения и коэффициентом распределения соединения в системе «октанол - вода» (K_{ow}) (табл. 1.1). Это соотношение можно описать с помощью уравнения

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$$

Значение $\log K_{oc}$ увеличивается с ростом числа бензольных колец в молекуле и составляет от 2,94 для нафталина до 5,63 для бенз/а/пирена и 6,33 для коронена [101, 112]. Однако большая часть пирогенных 5 - 6-тичленных ПАУ бывает связанной с частицами сажи, что значительно уменьшает способность этих полиаренов к распределению между компонентами водных систем и обуславливает преимущественное осаждение и захоронение в донных осадках. Таким образом, значения коэффициентов распределения пирогенных ПАУ в системе «вода - донные отложения» в несколько раз больше, чем может быть предсказано уравнением. В то же время это уравнение точно описывает поведение ПАУ петрогенного происхождения, поступающих в водные объекты при разливах нефти.

Разложение полиаренов в окружающей среде происходит преимущественно в результате окисления и биodeградации, при этом скорость деструкции этих соединений сравнительно низкая, особенно для высокомолекулярных соединений, и может еще больше снижаться в условиях дефицита кислорода [6, 23, 104, 107].

1.3. Канцерогенность ПАУ

Канцерогенные свойства полиаренов (3,4-бенз/а/пирена, дибензо/а, h/антрацена и др.) были выявлены в 30-х годах 20 века. Впервые было обнаружено, что болезнь вызывалась не микроорганизмом, а достаточно простой органической молекулой [102]. Это положило начало развитию новой области исследований, направленных на обнаружение структурных свойств молекул, обуславливающих их канцерогенную активность.

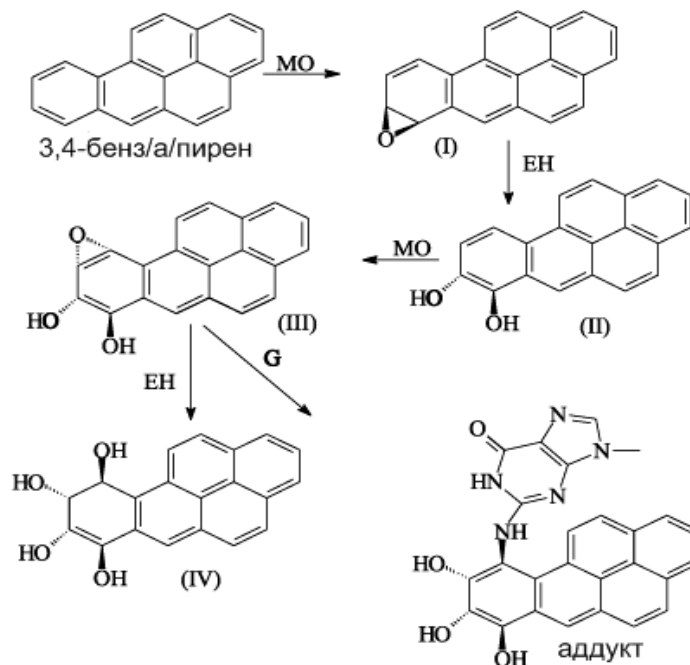
В настоящее время механизмы воздействия ПАУ на живые организмы и возникновения новообразований хорошо известны. Сами по себе ПАУ не являются токсичными веществами, но строение некоторых молекул полиаренов, а также особенности их метаболизма живыми организмами обуславливают их канцерогенные и мутагенные свойства [118, 119]. В результате трансформации в организме ПАУ могут превращаться в электрофильные соединения, внедряющиеся в структуру ДНК и вызывающие рост новообразований [90, 113].

В целом можно выделить несколько механизмов токсического воздействия ПАУ на живые организмы:

1. Кратковременное воздействие высоких концентраций наиболее растворимых соединений (например, нафталина) на нервную систему, выражающееся в дезориентации организма, потери подвижности, вплоть до смертельного исхода.
2. Гормональные нарушения, вызванные сходством некоторых молекул ПАУ со стероидными гормонами.
3. Биохимическая активация и последующее формирование аддуктов ДНК (рис. 1.3), которое может наблюдаться при хроническом воздействии молекул ПАУ, состоящих из 4 и более колец (бенз/а/пирен, индено/1,2,3-сд/пирен, бенз/ghi/перилен и др.).

Поступление и накопление полиаренов в живых организмах в водной среде прямо пропорционально значению K_{ow} . В то же время на эти процессы оказывают существенное влияние как физико-химические параметры внешней среды (температура, соленость воды, формы поллютантов), так и биотические факторы: активный метаболизм и выведение поллютантов, вид живого организма, количество липидов в организме, тип питания, поведение. Большое влияние на распределение и метаболизм ПАУ в живых организмах оказывает механизм поступления. При попадании с пищей у животных происходит активное разложение

ПАУ и последующее выведение продуктов метаболизма. Однако полиарены, поступающие из водной среды в организм рыб через жабры, могут накапливаться в тканях и органах, особенно в богатых липидами.

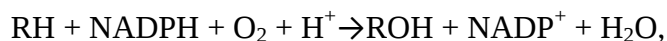


МО – монооксигеназа, *EH* – эпоксигидролаза, *G* - гуанин

Рис.1.3 Формирование аддуктов ДНК с гуанином при метаболизме бенз/а/пирена [99]

В организме ПАУ проходят 2 стадии трансформации: окисление и присоединение, основным результатом которых является превращение в полярные водорастворимые соединения. Последние могут быть легко выведены из организма [90].

На первой стадии трансформации в организмах животных происходит активация системы ферментов оксигеназ, которые выступают катализаторами присоединения к полиарену атомарного кислорода:



где RH – исходное органическое соединение, ROH – окисленный продукт.

На второй стадии окисленные ПАУ соединяются с ферментами трансферазами, что делает их растворимыми и позволяет вывести из организма с желчью или мочой.

Формирование аддуктов ДНК связано с синтезом в ходе описанных выше процессов электрофильных метаболитов ПАУ, способных образовывать ковалентные связи с молекулами ДНК [117].

Наиболее склонными к образованию аддуктов являются ПАУ с большим числом бензольных колец и так называемой Вау-областью в структуре молекулы (рис. 1.4).

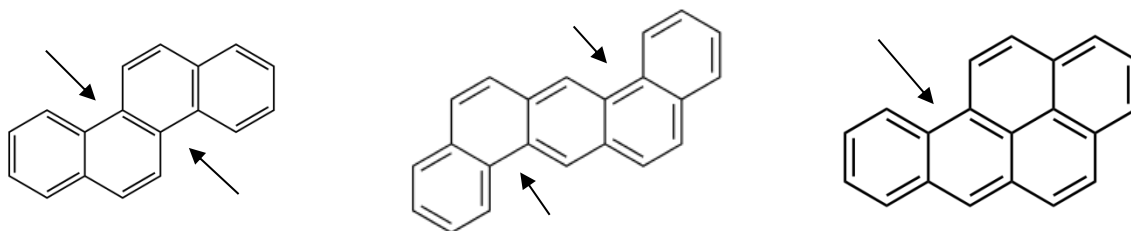


Рис. 1.4. Молекулы хризена, дибензо/аһ/антрацена и бенз/а/пирена (стрелками отмечены Вау-области)

По данным Международного Агентства по изучению рака канцерогенность для человека является доказанной для некоторых 5-ти и 6-ти циклических соединений (табл. 1.3). Для более легких ПАУ доказательства канцерогенности для человека неадекватны или недостаточны. Потенциально опасными для человека по данным МАИР являются бензо/а/антрацен, 3,4-бенз/а/пирен, бензо/б/флуорантен, бензо/к/флуорантен, бензо/ј/флуорантен, дибензо/а,һ/антрацен, дибензо/а,һ/акридин, дибензо/а,ј/акридин, дибензо/а,е/пирен, дибензо/а,к/пирен, дибензо/а,і/пирен, дибензо/а,л/пирен, 5-метилхризен, индено/1,2,3с,д/пирен[20]. К наиболее характерным для смесей ПАУ в окружающей среды относятся бенз/а/пирен и дибензо/а,һ/антрацен.

К типичным индикаторам ПАУ техногенного происхождения в природной среде относится бенз/а/пирен[15]. Это соединение используется для нормирования ПАУ в связи с его высокой стабильностью и канцерогенностью для человека. Кроме того, бенз/а/пирен содержится в смеси ПАУ всегда и отражает присутствие других полиаренов в исследуемом объекте. Предельно допустимые концентрации бенз/а/пирена составляют: в почве 0,02 мг/кг, в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 0,001 мкг/л[9, 10].

Таблица 1.3. Канцерогенные свойства ПАУ

[20, 72, 106, 115]

Вещества группы ПАУ	Формула	Молек. масса (кол-во 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	- « -

Продолжение табл. 1.3

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/1,2,3с, 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

Поскольку канцерогенными являются не только незамещенные ПАУ, но и их производные, стандартные методы Европы и США предлагают для анализа перечисленные в табл. 1.1 шестнадцать соединений, представляющих наибольший интерес с точки зрения загрязнения окружающей среды.

2. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ И ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

2.1. Геологическое строение и рельеф

Большая часть территории города расположена в пределах Приневской низины, представляющей собой долину шириной 30-50 км и глубиной от 50 до 100 м, спускающуюся ступенями к Финскому заливу [11]. Северная часть города расположена на территории Карельского перешейка, а южная – на отрогах Ижорского плато.

На глубине более 200 метров залегают кристаллические породы, представленные гранитами, гнейсами и диабазами архейско-раннепротерозойского возраста. Глубина залегания кровли кристаллического фундамента понижается в юго-восточном направлении с 125 до 280 метров [1]. В пределах города породы кристаллического фундамента на поверхность не выходят и повсеместно перекрыты осадочными отложениями.

В протерозое и раннем палеозое (нижний кембрий и ордовик) вся современная территория города была покрыта морем: на кристаллическом фундаменте залегает мощная толща отложений этого времени. На глубине 50 м вскрыты кембрийские пластинчатые синие глины и тонкослоистые ламинаритовые глины с прослойками песков и песчаников. В южной части города кембрийские отложения перекрыты ордовикскими известняками.

Верхний слой осадочного чехла представлен четвертичными отложениями, почти полностью покрывающими территорию города. Их мощность зависит от палеорельефа поверхности дочетвертичных пород и колеблется от 20–30 метров до 130 метров. В составе четвертичных отложений выделяют моренные образования, а также морские, озерные, водно-ледниковые и аллювиальные осадки. Они перекрыты морскими отложениями, отражающими различные стадии развития Балтийского моря, а также эоловыми, биогенными, аллювиальными и техногенными осадками голоцена. Техногенные отложения представлены насыпными и намывными грунтами, отходами, насыпями автомобильных и железных дорог мощностью от 2 до 15 метров [11].

Моренные отложения обычно разделены морскими, озерными, водно-ледниковыми, аллювиальными осадками. Водно-ледниковые (озерно-ледниковые и флювиогляциальные) отложения выходят на поверхность в основном в северной части города и представлены средне- и мелкозернистыми песками, суглинками и супесями, формирующими озово-камовый рельеф. Верхняя часть разреза неоплейстоцена сложена озерно-ледниковыми отложениями Балтийского ледникового озера (преимущественно суглинками и глинами, в том числе ленточными, реже -

тонкими и пылеватými песками). Эти отложения широко представлены на территории города и перекрывают морену и водно-ледниковые осадки; мощность их изменяется от 1 до 20 метров.

В четвертичное время под влиянием оледенения и связанной с ним эволюции послеледниковых водоемов сформировался современный рельеф территории Санкт-Петербурга. В валдайское оледенение эта территория была покрыта ледником мощностью до 1000 м. В результате постепенного понижения уровня возникших после таяния ледника водоемов образовались восемь террас.

Самый низкий уровень соответствует литориновой террасе, включающей все острова устья Невы и о. Котлин. В пределах Курортного района ширина террасы составляет до 1 км, в восточной части Санкт-Петербурга протягивается за границу города. Высота террасы изменяется от 1–2 м (в пределах Лахтинского разлива) до 12 м. Выше литориновой террасы расположены озерно-ледниковые террасы высотой до 65 метров, отделенные от нее уступом, далее – моренные возвышенности и равнины (Пулковские высоты, Щучье озеро, Парголово). Моренные возвышенности и равнины окаймляют Ижорское плато, ограниченное с севера и северо-востока Балтийско-Ладожским уступом (Красное село, Поповка) [1].

В послеледниковое время в результате поднятия суши и опускания уровня водоемов образовалась река Нева. Около 10 000 лет назад на территории современного Балтийского моря возникло Анциловое озеро. Ладожское озеро было обособленным водоемом и имело соединение с Анциловым озером по линии Приозерск – Выборг. В Анциловое озеро впадала река Тосна (в месте расположения современного Морского канала), река Мга впадала в Пraelадогу. Около 7,5 тысяч лет назад вследствие опускания суши Анциловое озеро заполнилось водой из Северного моря, что привело к образованию Литоринового моря, уровень которого был на 7–9 м выше современного Балтийского. Ладожское озеро стало заливом Литоринового моря, соединяясь с ним через широкий пролив на севере Карельского перешейка. Поднятие Фенно-Скандии и опускание уровня Мирового океана вследствие похолодания привели 4,5 тысячи лет назад к отступанию Литоринового моря и образованию Балтийского моря, а также к исчезновению связи между Литориновым морем и Ладогой. Ладожское озеро, превратившееся в замкнутый водоем, переполнялось водой, что привело к затоплению долины Мги, а затем прорыву водораздела рек Мги и Тосны (в районе Ивановских порогов). Таким образом, долина реки Нева образовалась из двух долин: рек Мга и Тосна.

Дальнейшая регрессия моря привела к тому, что мели Финского залива превратились в острова, а воды Невы углубили протоки между ними. Кроме того, при нагонах с моря при сильном западном ветре протоки дополнительно промывались морскими водами. Таким образом, сформировалась дельта Невы с многочисленными протоками, отличающаяся от дельт других рек тем, что сложена не речными наносами, а морскими отложениями, трудно

поддающимися размыву и хорошо сохраняющими конфигурацию. Современный вид дельта Невы приняла около 2,5 тысяч лет назад.

2.2. Климат

Климат Санкт-Петербурга – умеренный и влажный, переходный от морского к континентальному, характеризующийся активной циклонической деятельностью и неустойчивой погодой. Для территории города характерна сложная атмосферная циркуляция: с запада со стороны Балтийского моря поступает влажный морской воздух, оказывающий смягчающее влияние на климат; с севера и северо-востока – сухой и холодный арктический воздух; с отрогов Азиатского максимума поступают континентальные воздушные массы. Несмотря на частую смену воздушных масс, основное влияние на климат Петербурга оказывает Атлантический океан: ветры западных направлений являются преобладающими.

Небольшое, вследствие положения города в высоких широтах, количество солнечного излучения обуславливает слабое испарение, что способствует формированию высокой влажности воздуха и значительной облачности.

Средняя годовая температура воздуха на территории Санкт-Петербурга составляет 4,4°C. Самый холодный месяц - февраль (средняя суточная температура - 7,9°C), самый теплый – июль (17,8°C). Средняя годовая сумма осадков - 670 мм, количество осадков на 200–250 мм превышает испарение. Большая часть осадков выпадает с апреля по октябрь с максимумом в августе и минимумом в марте. Снежный покров держится в основном с начала декабря до конца марта, высота снежного покрова в среднем не более 33 см, редко до 0,5 метра[1].

Среднее значение влажности воздуха составляет 75%. Для Петербурга характерна высокая облачность (в течение года наблюдается около 30 безоблачных дней), туманы преобладают осенью и в начале зимы (до 27 дней) Частыми являются ветры преимущественно западных направлений, средняя годовая скорость ветра составляет 3 м/с[34].

Зима в Петербурге делится на два периода: первая половина зимы более мягкая, с частыми оттепелями, туманами и небольшим снежным покровом. Вторая половина зимы холоднее, погода более ясная, осадки реже, чем в первой половине. Устойчивый снежный покров в городе формируется в первой декаде декабря.

Весна затяжная, начинается в конце марта, температуры выше нуля устанавливаются в апреле, выше 10°C – в мае. Для весны характерны наименьшие в течение года количество осадков и скорость ветра. Весной в Санкт-Петербурге возможны заморозки; с прекращением весенних заморозков начинается лето.

Средняя продолжительность безморозного периода в городе составляет 157 дней[1]. Погода в летние месяцы сильно зависит от циклонической активности. При прохождении циклонов южнее города преобладают северные ветры и дождливая погода, при расположении центра циклона севернее устанавливается теплая погода с южными ветрами. Вторая половина лета обычно более холодная и дождливая.

Осень наступает с первыми заморозками, как правило, во второй половине сентября. Устанавливается прохладная ветреная погода с дождями, высокой облачностью и влажностью. В конце ноября средняя суточная температура опускается ниже нуля.

Для Санкт-Петербурга, как крупного города, характерно формирование городского микроклимата. Содержащиеся в воздухе аэрозоли сокращают приток солнечной радиации днем, ноодновременно замедляют охлаждение поверхности ночью. Здания летом накапливают тепло, зимой нагревают воздух за счет систем отопления. Таким образом на территории города наблюдается повышенная температура (на 2–3 градуса летом и на 10–12 градусов зимой) и пониженная влажность воздуха (на 15–20% летом, до 40% зимой). Городская многоэтажная застройка существенно влияет на ветровой режим, уменьшая скорости ветра на 1–1,5 м/с[34].

2.3. Поверхностные воды

2.3.1. Общие сведения и история водопользования в Санкт-Петербурге

Санкт-Петербург занимает одно из первых мест в мире по обилию вод: водоемы и водотоки занимают около 10% площади города. В Петербурге насчитывается 308 водных объектов, общая протяженность водотоков составляет 217,5 км, площадь водного зеркала около 2000 га.

Основным водным объектом Санкт-Петербурга является р. Нева, представляющая собой протоку между Ладожским озером и Финским заливом. Протяженность Невы от истока до устья составляет 45 км по прямой, 74 км по фарватеру. Перепад высот на протяжении реки – 26 метров. Ширина реки 400–600 м, глубина – от 8 до 11 м.

Площадь бассейна Невы составляет 281 000 км², часть его находится на территории Финляндии. В пределах бассейна реки Невы протекают около 60 000 рек, наиболее крупные из которых – Свирь, Вуокса и Волхов - формируют своими водосборам более 80% площади бассейна. Площадь водосбора собственно Невы между Ладогой и Финским заливом составляет только 2% площади (рис. 2.1).

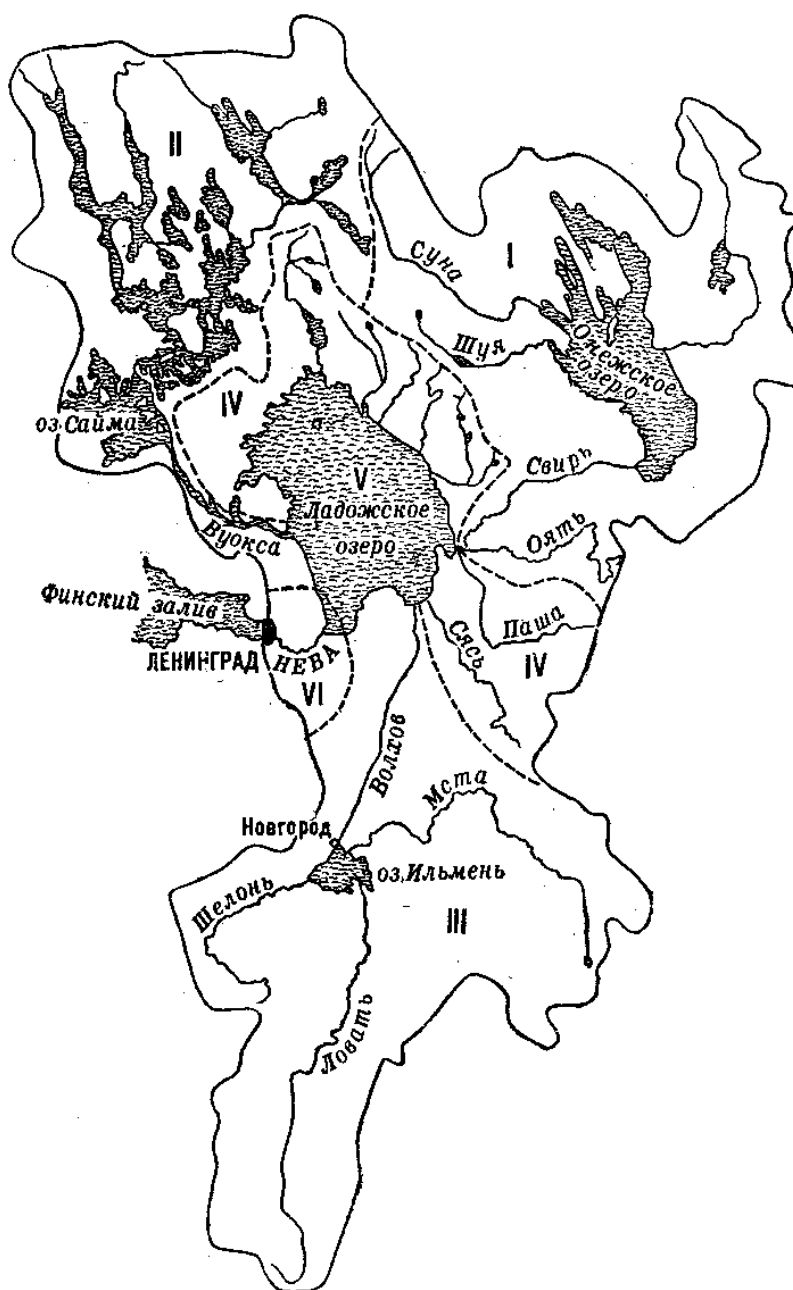


Рис.2.1. Бассейн реки Невы (в скобках указаны площади составных частей, км²)[35]

I – Онежско-Свирский бассейн (84 403), II – Сайма-Вуоксенский бассейн (68 700), III – Ильмень-Волховский бассейн (80 200), IV – бассейны средних и малых притоков Ладожского озера (24 670), V – Ладожское озеро (18 130), VI – частный бассейн реки Невы между истоком и устьем (5 000).

Водный режим Невы характеризуется значительной зарегулированностью, что обусловлено физико-географическими особенностями ее бассейна. В бассейне реки расположено большое количество озер, в том числе крупных: Ладожское, Онежское, Сайма, Ильмень, - регулирующих сток Невы в течение года. Холодный климат с высокой влажностью воздуха обеспечивает постоянное питание водоемов и водотоков в пределах бассейна Невы.

Кроме того, большая протяженность бассейна с севера на юг обуславливает поэтапное включение в питание реки различных территорий водосбора, растягивая и сглаживая весеннее половодье. Таким образом, река Нева получает равномерное и обильное питание в течение всего года.

Нева вытекает из Шлиссельбургской губы Ладожского озера (исток – створ против бывших пороховых заводов в г. Шлиссельбург) и впадает в Невскую губу Финского залива (устье - створ против Невских ворот Морского торгового порта у входа из Большой Невы в Гутуевский ковш). В Неву впадают 26 притоков. К наиболее крупным относятся реки Мга, Тосна, на территории Санкт-Петербурга - Ижора, Славянка, Охта. Ниже Литейного моста Нева образует дельту (псевдodelту) с общей протяженностью протоков 165 км, включающую около 44 водотоков и 42 островов (рис. 2.2).

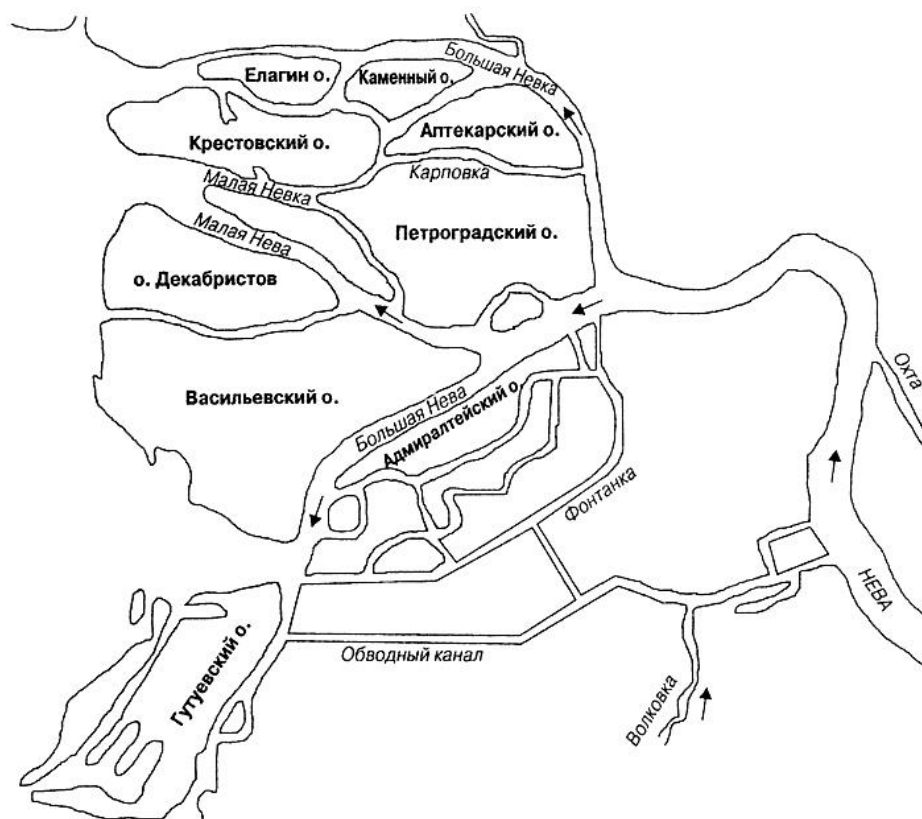


Рис. 2.2. Дельта р. Нева

Расход и уровень воды в Неве в истоке определяется расходом Ладожского озера. Максимальные годовые расходы воды наблюдаются в начале лета, но могут смещаться на летние и осенние месяцы в маловодные по весне годы с дождливым летом. Минимальные расходы (на 30-50% меньше среднегодовых) наблюдаются в начале зимы.

Расход воды в Неве распределяется между рукавами дельты в следующем соотношении: Обводный канал и Фонтанка – 2% воды, в Большую Невку – 19%, в Большую Неву – 60%, в

Малую Неву – 19%. Распределение расхода по водотокам дельты в пределах города приведено в табл.2.1.

Таблица 2.1. Распределение расхода воды в р. Нева по основным рукавам и каналам дельты[35, 84]

Водоток	Расход, м ³ /с	Расход, %
Р. Нева (пос. Новосаратовка)	2500	100
Обводный канал (исток)	15	0,6
Смоленка (исток)	3	0,12
Ждановка (исток)	15	0,6
Карповка (исток)	2	0,08
Фонтанка (исток)	34	1,36
Мойка (между Крюковым каналом и каналом Грибоедова)	12	0,48
Канал Грибоедова (выше Крюкова канала)	3,1	0,12
Пряжка (в устье)	4	0,16
Екатерингофка (выше Обводного канала)	15	0,6
Притоки		
Охта (в устье)	7,2	0,3
Черная речка (в устье)	0,1	0,004

Распределение воды по рукавам дельты непостоянно и зависит от расхода и уровня воды в Неве, толщины ледяного покрова и, преимущественно, от силы и направления ветра. В малых водотоках дельты при значительных нагонах воды западным ветром расходы уменьшаются вплоть до обратного течения.

Ледовый режим Невы и водотоков дельты различаются. Нева замерзает снизу вверх по течению. Процесс замерзания начинается с появления сала, затем в течение 30-40 дней происходит зимний ледоход, завершающийся в Большой Неве. Первые километры от устья замерзают как за счет своего, так и ладожского льда. В пределах города река замерзает от 2-3 до 15-20 суток, рукава и каналы дельты замерзают неодновременно, наиболее теплые встают на несколько дней позже и неоднократно покрываются льдом и освобождаются от него. Некоторые водотоки зимой почти не замерзают (р. Волковка, нижнее течение р. Охта). Остальные рукава, напротив, покрываются льдом на 2-3 дня раньше Невы.

Нева вскрывается сверху вниз по течению. После вскрытия в течение 3-5 дней река освобождается от собственного льда, затем вскрывается Ладожское озеро и происходит озерный ледоход. Продолжительность речного ледохода составляет 4-6 дней, озерного – сильно колеблется и составляет от 2 до 45 дней, в среднем 8-12 дней. Рукава дельты освобождаются на 4-6 дней раньше главной реки, лед в них тает на месте и речного ледохода не бывает.

В нижнем течении в пределах Санкт-Петербурга река Нева образует псевдodelьту, включающую более 40 водотоков (рис. 2.1). Границей дельты с севера служит р. Большая

Невка, с юга - Обводный канал, с юго-запада –р. Екатерингофка и Угольный мол. Длина дельты - 15,1 км, общая площадь - 83 км², из них 23 км² - водная поверхность.

Основные рукава дельты — реки Большая и Малая Нева, Большая, Средняя и Малая Невки, Фонтанка, Екатерингофка, каналы Морской и Обводный. Наибольшие острова - Васильевский, Петроградский, Декабристов. Многочисленные рукава и каналы по их взаимному расположению можно разделить на пять водных систем (табл. 2.2).

Таблица 2.2. Водные системы дельты Невы [35]

Водотоки системы реки Невы и Обводного канала	Нева Монастырка Обводный канал Кронверкский проток
Водотоки системы рек Большой и Малой Невы	Большая Нева Малая Нева Смоленка Ждановка
Водотоки системы Большой Невки	Большая, Средняя и Малая Невки Карповка Крестовка Гребной канал
Водотоки системы Фонтанки	Фонтанка Мойка Канал Грибоедова Зимняя канавка Лебяжий канал Крюков канал Ново-Адмиралтейский канал Пряжка Сальнобуянский канал
Водотоки системы реки Екатерингофки и морского канала	Екатерингофка Морской канал Емельяновка Таракановка Ольховка Бумажный канал
Реки, впадающие в Неву, Большую Неву, Обводный канал и их притоки	Утка Охта Лубья Оккервиль Черная речка Волковка

Характеристика невской дельты неразрывно связана с изменением и застройкой территории Санкт-Петербурга. До основания города его территорию пересекала густая сеть рек и ручьев, которые были полноводнее вследствие того, что протекали среди лесов и болот (рис. 2.3). При застройке города речная сеть претерпела значительные изменения. Более 50 мелких речек и проток были заключены в трубы и засыпаны, были прорыты каналы, некоторые из них

впоследствии засыпаны. Мелкие острова были соединены с ближайшими более крупными, созданы намывные территории[35].

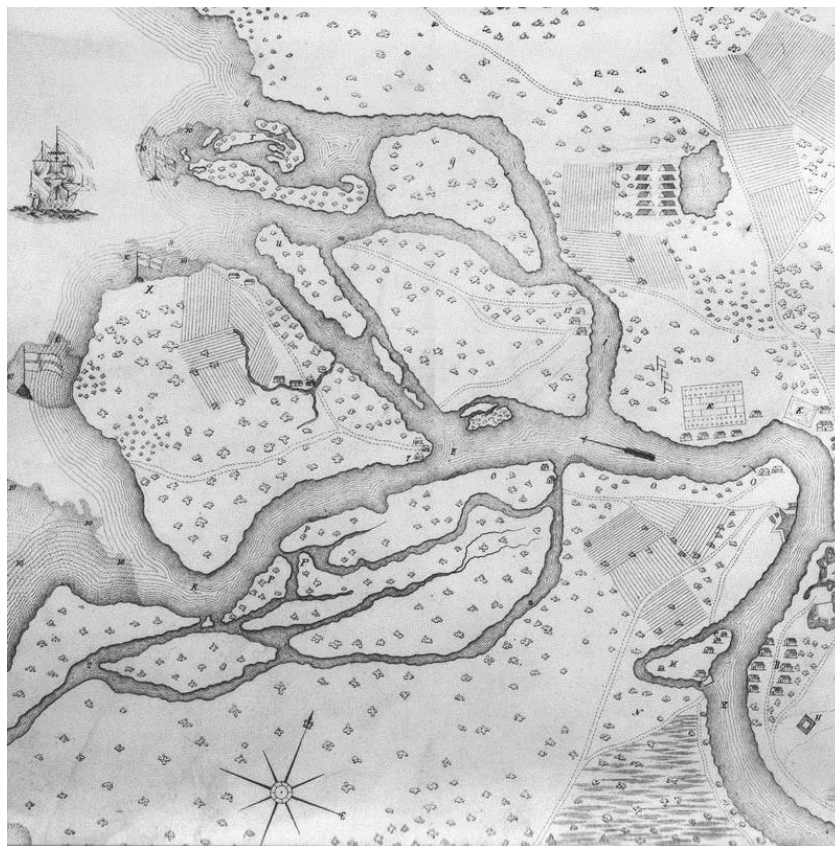


Рис.2.3. Город Ниен с окрестностями – шведская карта 1698 г.

Почти сразу после основания Петербурга началось переустройство водной сети [73]. Первым был построен Крепостной канал во всю длину Заячьего острова. В 1706 году был прорыт Кронверкский проток. Наиболее обширные работы по переустройству гидрографической сети города начались в 1711 году: был построен Лебяжий канал на месте речки Лебединки, Мойка и Фонтанка соединены у Летнего сада. К 1718 году были прорыты Красный канал (просуществовал до 1765 года) и Зимняя канавка. В 1717- 1719 из Невы в Мойку проложили Крюков канал. К 1722 году сооружена Галерная гавань на Васильевском острове, в 1718 – 1725 был проложен Лиговский канал. После смерти Петра I работы по благоустройству водотоков прекратились, реки и каналы пришли в запустение и сильно замусорились. В 1740 году работы были возобновлены: укреплен деревянная набережная и расчищена Фонтанка, в 80-х годах XVIII века деревянные набережные сменили гранитные. С 1769 по 1780 гг. был создан на месте реки Кривуши Екатерининский канал (Грибоедова). В 1782 – 1787 годах был продлен до Фонтанки Крюков канал, позже часть канала между Невой и пл. Труда была заключена в трубу при строительстве Благовещенского моста.

В 1769 году было начато строительство Обводного канала со стороны Екатерингофки, однако закончен он был лишь в 1832 году (рис. 2.4). Канал представлял важную магистраль для движения судов, даже зимой на нем не прекращалось судоходство. Для разгрузки Обводного канала был прорыт в Фонтанку Введенский канал (засыпан), напротив Александро-Невской лавры создан бассейн для стоянки судов.

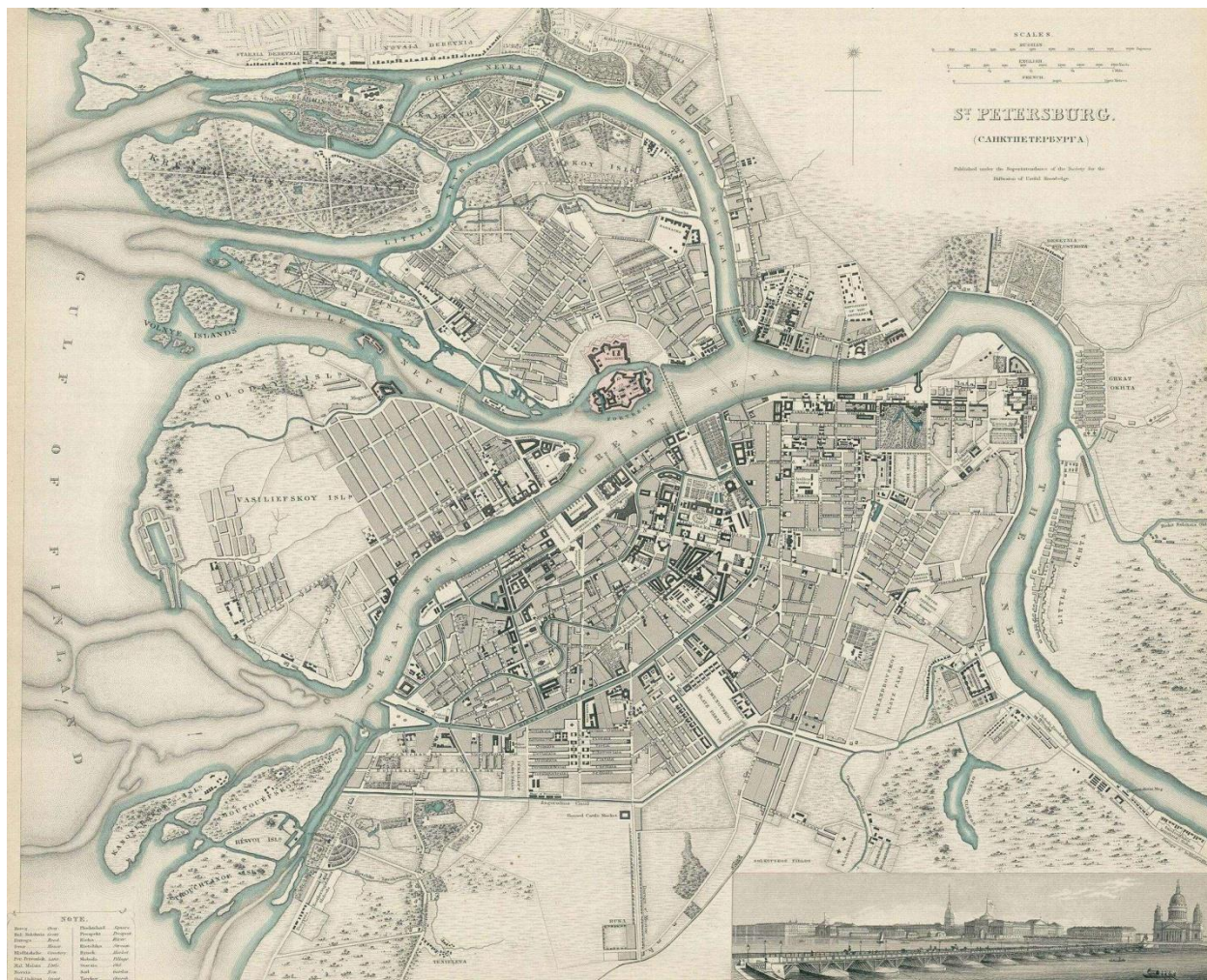


Рис.2.4. Карта Санкт-Петербурга (Общество распространения полезных знаний, 1834 г.)

В 1718–1722 году для снабжения города питьевой водой прорыт Лиговский канал: из Дудергофки вблизи деревни Горелово до пруда-бассейна на месте пересечения нынешних Греческого проспекта и улица Некрасова. Однако к концу XIX века канал пришел в запустение и с 1891 по 1969 год был постепенно засыпан.

Создание и засыпка водотоков на территории города изначально преследовали различные цели. Так некоторые каналы создавались как временные для осушения заболоченной территории: Косой канал от современного Литейного моста до Фонтанки, Церковный канал на месте современной Малой Садовой улицы. Многие водотоки были засыпаны и заключены в трубы для благоустройства территории: речка Таракановка, Шкиперский проток, ручьи,

впадавшие в Карповку, Межевой и Турухтанный каналы. В целом, протяженность утраченной гидрографической сети составляет более 35 км (55 рек, ручьев и каналов)[35].

2.3.2. Характеристика рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Обводный канал отходит от Невы в районе Александро-Невской лавры и впадает в Екатерингофку. Целью постройки канала было создание транспортного пути для перевозки грузов в обход центральных районов города. Первоначально в 1769 – 1780 гг. был прорыт канал с оборонительным валом от Екатерингофки до Лиговского канала (Лиговский проспект). В начале XIX века построенную часть канала соединили с Фонтанкой и Введенским каналом, который был засыпан в 1967 – 1971 годах. В то же время в 1805 году были начаты прокладка восточного участка канала, расширение и углубление старого русла. В 1833 году состоялось открытие канала для судоходства. Судоходство на канале прекратилось в начале XX века в связи с увеличением осадки судов. Со второй половины XIX века канал стал коллектором сточных вод для расположенных по его берегам предприятий.

Река Екатерингофка отходит от Большой Невы и впадает в Невскую губу на территории торгового порта. Она образовалась в результате отклонения Большой Невы и образования против ее устья Канонерской отмели, разделившей поток, выходящий из Большой Невы. Постепенно южная часть потока была обособлена островами от Невской губы и превратилась в реку Екатерингофку. В 700 м от истока в Екатерингофку впадает Обводный канал, ниже по течению – Бумажный канал, заключенная в трубу река Таракановка, огибающая сад «Екатерингоф», и реки Большая и Малая Ольховка. В результате спадов воды в устье Невы при южном ветре и более высоких уровней на территории порта Екатерингофка способна менять направление течения на противоположное.

Река Фонтанка - протока Невы - крупнейшая из внутренних водотоков города, до середины XVIII века – южная граница Петербурга. Фонтанка берет начало из Невы в 7 км от устья, впадает в Неву рядом с Екатерингофкой в 1,5 км от устья. В 80-е годы XVIII века на реке были сооружены гранитные набережные и спуски, спрямлено русло реки. С 1892 года на Фонтанке открыто экскурсионное пассажирское движение.

Река Мойка отходит от Фонтанки и впадает в Неву в 2,6 км от устья. На своем протяжении принимает в себя воды Лебяжьей и Зимней канавок, пересекается с каналом Грибоедова и Крюковым каналом и дает начало реке Пряжка. В начале XVIII века представляла собой застойную речку, вытекавшую из болота на месте нынешнего Марсова поля. В 1711 году была соединена с Фонтанкой. В 1720 году на реке сооружены первые деревянные набережные,

в 30-е годы XVIII века было углублено дно реки. В течение XIX века река была постепенно заключена в гранитную набережную.

Река Пряжка является левым рукавом Мойки и впадает в Большую Неву на расстоянии 1,9 км от устья. Первоначально проходила до Фонтанки, но в 1804 была выведена в Б. Неву двумя каналами: южным и северным (Сальнобуйанским). В начале XX века южный канал был превращен в замкнутый бассейн.

Канал Грибоедова проложен по руслу речки Кривуши, вытекавшей из болота. В 1739 году исток реки соединили с Мойкой, канал был вычищен, углублен, были укреплены берега и сооружена гранитная набережная.

Река Ждановка - протока, соединяющая Малую Неву и Малую Невку. В прошлом местность, по которой протекает река, была низменной и заболоченной. Первоначально река была длиннее, протекая по современному проспекту Добролюбова.

Река Карповка протекает между Большой и Малой Невками. Обустройство берегов началось только в 1960-е, в настоящее время берега почти на всем протяжении облицованы гранитом.

Река Смоленка ответвляется от Малой Невы и впадает в Невскую Губу. Первоначально впадала в Малую Неву, но после перестройки в 1970 – 1972 участка реки от пр. Кима до Невской губы (участок был спрямлен и канализован), стала проходить южнее. В связи с реконструкцией длина реки увеличилась, приустьевой участок был преобразован в прямолинейный широкий канал. В устье реки создан широкий прямоугольный бассейн, выходящий двумя протоками в Невскую губу.

Река Охта - крупнейший правый приток Невы. Берет начало на Лемболовских высотах, в пределах Санкт-Петербурга протекает по местности Ржевка и Пороховые на протяжении 17,5 км. Водосборный бассейн площадью 768 км² расположен в западной части Всеволожского района Ленинградской области. Длина реки около 90 км, ширина 30-40 м. Река судоходна на 8 км от устья до Охтинского разлива. Разлив образовался в начале 18 века после сооружения плотины для нужд Пороховых заводов. Площадь зеркала разлива составляет 1,3 км², глубина 3 – 8 м. Перепад уровней воды на плотине составляет 7 – 8 м.

Черная Речка берет начало с низменных участков в северо-западной части Петроградского района (Коломаги) и впадает в Большую Невку. В верхнем течении река заключена в трубу, сохранились только около 4 км русла. В истоке река представляет собой небольшой ручей, на нижнем участке имеет ширину до 18 м и укреплена банкетной набережной. Река мелководная и находится в подпоре Невы во время нагонов в Финском заливе. Осушение болот в связи со строительством, засыпка на территории озера Долгое и

ликвидация выпусков сточных вод значительно сократило питание реки. В настоящее время самостоятельное течение в Черной речке практически отсутствует.

2.3.3. Водохозяйственная обстановка в Санкт-Петербурге

Застройка и развитие Санкт-Петербурга, трансформация гидрографической сети города сопровождались изменением режимов водопользования, в частности водоотведения и очистки сточных вод. В 1770 году по указу Екатерины II началось строительство на главных улицах города дренажных канав для отведения ливневых вод. Стоки собирались в появившиеся позже подземные коллекторы и выводились к ближайшему водотоку. К середине XIX века общая протяженность коллекторов составила более 100 км, причем существовал запрет на сброс в нее бытовых сточных вод. Бытовые стоки собирались в дворовых выгребях, затем вывозились на ассенизационные свалки; снег с улиц подлежал вывозу за город и плавлению в специально оборудованных снеготайках. Несмотря на запрет, к существовавшей системе канализации незаконно подсоединялись дворовые выгребные колодцы, что привело к постепенному загрязнению внутренних водотоков города. Сложившаяся ситуация усугублялась наличием в городе водопровода. В 1854 году при городском самоуправлении была создана Комиссия по устройству мостовых и труб для отвода нечистот, которая в 1866 году объявила конкурс на проект системы канализации. Всего в период с 1866 по 1917 гг. различными комиссиями было рассмотрено более 60 проектов канализации, предусматривающих различное устройство канализационной сети (общесплавная и раздельная), различные способы очистки и расположение выпусков сточных вод, но ни один из проектов принят не был. Обустройство общегородской канализационной сети было начато в Ленинграде только в 1925 г. С 1925 по 1935 год была создана автономная канализация Васильевского острова (125 км дворовых и 125 км уличных сетей, а также Василеостровская насосная станция с механической очисткой стоков и выпуском в Невскую губу). В последующие годы эта сеть была дополнена уличной сетью для отведения промышленных стоков, неучтенных в проекте 1925 года. Система канализации в центральной части города вступила в эксплуатацию в 1958 г. [17, 52].

В настоящее время в городе действуют 13 комплексов канализационных очистных сооружений, 70% территории города имеет общесплавную канализацию, районы новостроек и пригороды – раздельную (дождевые и талые воды собираются отдельно). Общая протяженность канализационной сети составляет 8421,8 км. (www.vodokanal.spb/kanalizovanie). По данным ГУП «Водоканал Санкт-Петербурга» очистку проходят около 98% от общего количества сточных вод, поступающих в общесплавные и хозяйственно-бытовые системы канализации [57].

На 2009 г. по Санкт-Петербургу на государственном учете состояло 311 объектов-водопользователей. Общий забор свежей воды из водных объектов города составлял 1267,7 млн м³, а сброс (без учета ливневых стоков) - 1232,3 млн м³, из них загрязненных вод (без очистки и недостаточно очищенных) – 382,4 млн м³, то есть 31% (в 1999 г. эта величина составляла 36%). Сброс ливневых вод достигал 219,6 млн м³. В табл. 2.3 приведены некоторые показатели, характеризующие водопользование в Санкт-Петербурге в период с 1999 по 2009 г.[53-56, 84]. В течение всего рассматриваемого периода наблюдалась тенденция к снижению объемов использования природных вод: потребление сократилось на 13% (по сравнению с 1999 г.), сбросы сточных вод без очистки – на 5%. Необходимо отметить, что основной вклад как в забор природных вод, так и в сбросы вносит жилищно-коммунальное хозяйство (73 и 75% соответственно). Таким образом, снижение объема сточных вод происходило за счет уменьшения водоотведения ЖКХ в связи с вводом городского коллектора в эксплуатацию; кроме того, сокращались сбросы промышленных предприятий машиностроения и металлообработки (с 425,7 до 305,3 млн м³).

Таблица 2.3. Показатели водопользования в Санкт-Петербурге с 1980 по 2009 гг., млн м³ [53-56, 84]

Показатели	1980	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Забрано из поверхностных водных объектов,	1934	1446,4	1418,5	1411,3	1392,9	1404,8	1361,9	1386	1391,3	1353	1311,6	1267,7
в том числе ЖКХ		1206,6	1180,1	1167,2	1137,9	1148,5	1109,5	1094,6	1086,9	1033,7	980,9	924,8
Сброшено сточных вод,		1395,1	1344,2	1317,6	1267,4	1287,5	1262,5	1309,9	1306,3	1319,4	1314,3	1233,3
в том числе ЖКХ		1205,8	1155,3	1116,8	1051,4	1067,1	1044,2	1040,5	1027,4	1023,9	1010,8	927,9
Сброшено сточных вод без очистки,	979	505,8	459,66	444,8	424,5	433,3	400,3	435,3	468,8	432,4	443,3	382,4
в том числе ЖКХ		384,1	349,9	324,6	300,7	310,7	276,9	303,6	333,3	280,6	289,7	178,6
Сброшено ливневых стоков без очистки		80,08	127,9	122,5	102,4	125,8	-	100,2	82,9	79,6	95,4	92,4

По состоянию на 2014 г. в Санкт-Петербурге существуют 103 прямых выпуска хозяйственно-бытовых сточных вод (в 2001 году в городе было 125 общесплавных, 47 бытовых и 236 ведомственных выпусков), которые расположены на берегах рр. Охта и Карповка, а также на Адмиралтейской и Петроградской набережной [52, 57, 66].

Таблица 2.4. Водоотведение и очистка сточных вод в 2014 г.

Объем вод, поступивших в систему водоотведения, млн м ³	0,828
в том числе:	
хозяйственно-бытовых поверхностный сток	0,65
	0,178
Объем вод, прошедших очистку, млн м ³	0,763
в том числе:	
хозяйственно-бытовых поверхностный сток	0,64
	0,123

В табл. 2.4 приведены характеристики водоотведения в Санкт-Петербурге в 2014 г. [66]. Данные показатели демонстрируют сохраняющуюся тенденцию к снижению сбросов сточных вод по сравнению с предыдущими годами, а также преимущественный вклад ЖКХ в поступление сточных вод. Очистка сточных вод общесплавной канализации, как было указано выше, составляет 98,5%, но в то же время очистка поверхностного стока в тех случаях, когда применяется раздельная ливневая канализация, составляет только 1,85% [66]. Таким образом, дождевые стоки частично сбрасываются в водные объекты без очистки. Такая ситуация наблюдается в Выборгском, Калининском, Невском, Василеостровском, Фрунзенском и в южной части Московского районов. В целом, неочищенные ливневые стоки составляют около 5% всех сточных вод города.

Поскольку учет сбросов ПАУ в водные объекты не производится, наибольший интерес в рамках исследования представляют данные по сбросам в водные объекты нефтепродуктов (рис.2.5). Сброс нефтепродуктов в Санкт-Петербурге в течение всего рассматриваемого периода, за исключением 1993-94 годов, постоянно снижался и к 2009 году достиг 220 т. За 20 лет он уменьшился почти в 8 раз. В соответствии с приведенными данными основным источником поступления нефтяных углеводородов служит жилищно-коммунальное хозяйство: до 80% и более, причем это соотношение с небольшими колебаниями сохраняется на протяжении 30 лет (с 1980 года). Около половины (в разные годы от 30% до 55%) нефтепродуктов поступает в поверхностные воды с ливневыми стоками.

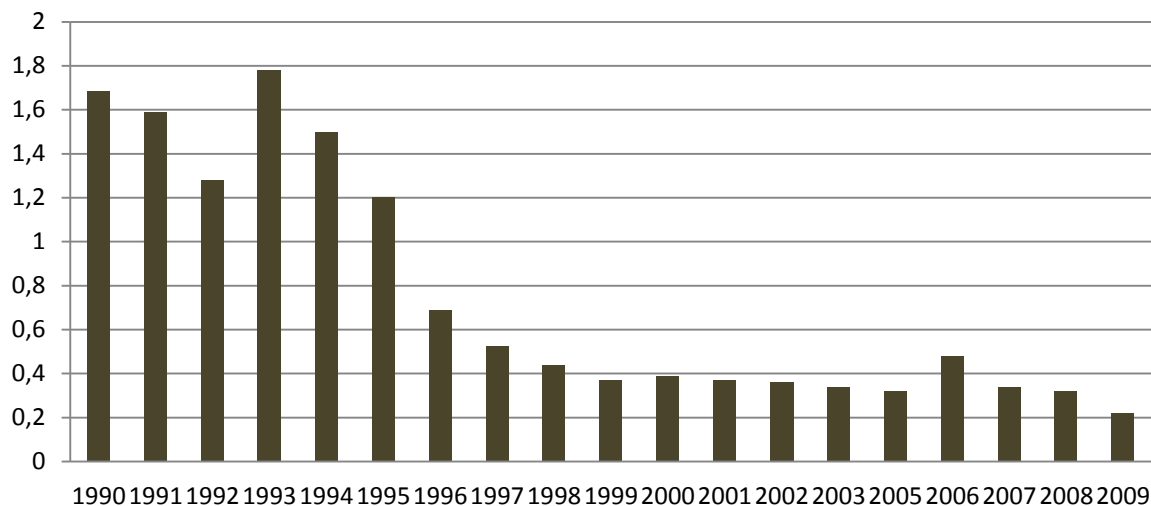


Рис. 2.5. Поступление нефтепродуктов со сточными водами в водные объекты Санкт-Петербурга, тыс. т

Основными источниками поступления ПАУ в окружающую среду в городах являются выбросы стационарных и передвижных источников. На диаграмме (рис. 2.6) приведена динамика выбросов загрязняющих веществ в Санкт-Петербурге за 30 лет (с 1992 г. по 2013 г.).

Для выбросов от стационарных источников характерно постепенное уменьшение от 295,8 тыс. тонн в 1982 году до 37,8 тыс. тонн в 2008 году и рост в следующие годы до 72,3 тыс. тонн. Существенное уменьшение поступления загрязняющих веществ связано со спадом производства (с начала 1990-х и 2008 гг.), а также с введением природоохранных технологий.

Основной вклад в поступление загрязняющих веществ в атмосферный воздух города вносит автотранспорт – в некоторые годы выбросы от автотранспорта в 10 и более раз превышали выбросы стационарных источников (2006–2008 гг.). С 2000 года наблюдается рост количества выбросов автотранспорта, который хорошо коррелирует с увеличением автомобильного парка города (рис. 2.7). Количество автомобилей в городе возросло с 1992 года в 4 раза – с 467 до 1983 тысяч единиц в 2013 году, что на 200 тысяч единиц превысило прогноз Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга, сделанный в 2004 году. При этом выбросы загрязняющих веществ от автотранспорта стали выше прогнозных уже в 2006 году. Спад выбросов в 2008 году на фоне продолжающегося роста автопарка связан, возможно, с переходом Российской Федерации на европейские стандарты топлива.

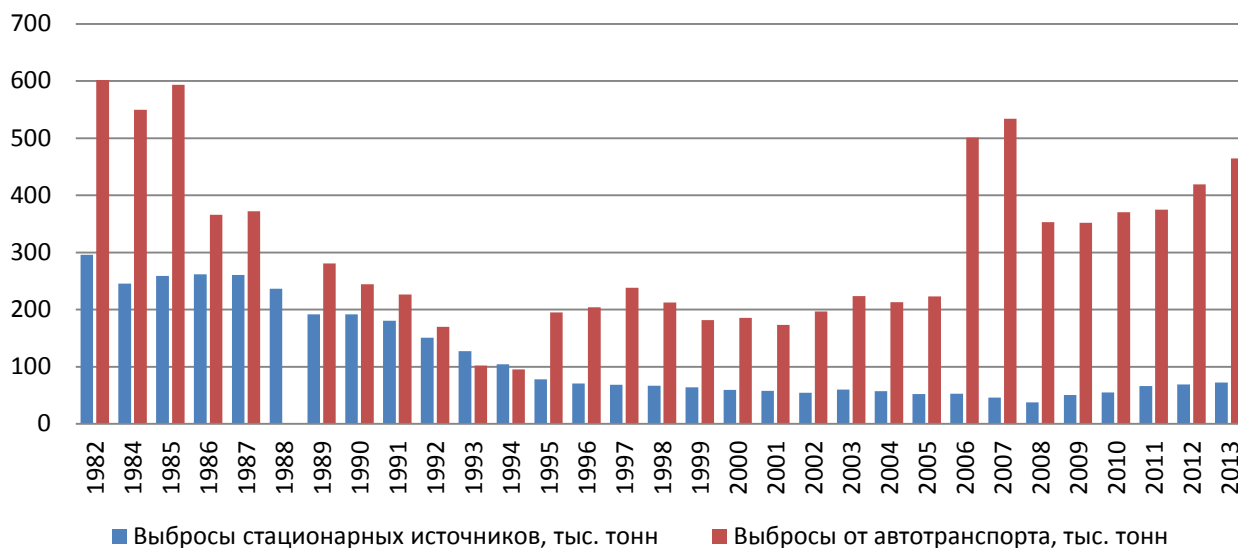


Рис. 2.6. Выбросы загрязняющих веществ (тыс. т) от стационарных и передвижных источников

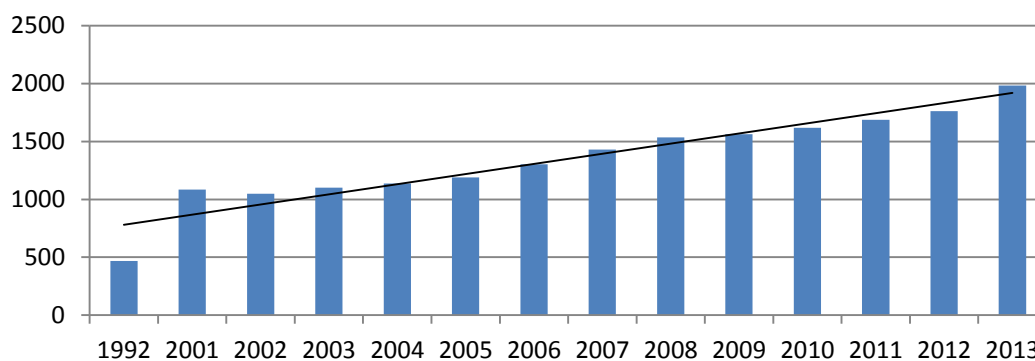


Рис. 2.7. Динамика численности автопарка Санкт-Петербурга, тыс. единиц

Содержание нормируемого в России ПАУ – бенз/а/пирена – в воздухе Санкт-Петербурга в последние годы превышало ПДКсс в 1,5 – 2 раза (рис. 2.8). Среднегодовые концентрации этого полиарена изменялись незначительно, в то время как для максимальных среднемесячных концентраций выделяется пик в 2010 году. Во все рассматриваемые годы максимальные концентрации бенз/а/пирена в воздухе наблюдались в Центральном районе, где протекает ряд исследованных водотоков. Годовой ход концентраций бенз/а/пирена имел максимумы в холодное время года (ноябрь – март), в 2010 году максимальные концентрации бенз/а/пирена были зафиксированы в летние месяцы.



Рис.2.8. Среднегодовые и максимальные среднеемесячные концентрации бенз/а/пирена в воздухе Санкт-Петербурга

Вследствие масштабного поступления в воздух города исследуемых соединений, крайне загрязненными полиаренами являются почвы Санкт-Петербурга. Суммарное содержание ПАУ в почвах, по данным исследований [81] составляет от 0,2 до 6 мг/кг. Основными соединениями группы ПАУ выступают флуорантен, пирен, хризен, бенз/а/пирен, бензо/б/флуорантен и бензо/г,х,и/перилен. При этом содержание бенз/а/пирена превышает ПДК до 35 раз.

2.3.4. Основные источники загрязнения исследованных водотоков

По берегам изученных водотоков расположено более 120 предприятий разной отраслевой принадлежности. В настоящее время часть этих предприятий не функционирует, однако в недавнем прошлом они оказывали значительное воздействие на состояние рек и каналов.

На берегах реки Фонтанки в ее нижнем течении расположены крупные предприятия судостроения, машиностроения и бумажной промышленности, одна автозаправочная станция, а также, в среднем течении – комплекс Центральной ТЭЦ Санкт-Петербурга (табл. 2.5, рис. 2.9). Воды Фонтанки по удельному комбинаторному индексу загрязнения (УКИЗВ) относятся к загрязненным и слабо загрязненным, что обусловлено ее расположением в районах жилой застройки, однако в нижнем течении, где по берегам реки находятся промышленные предприятия, в донных отложениях обнаруживаются более высокие по сравнению с другими частями водотока содержания тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Pb). Среднее содержание Cu в осадках составляет от 84 мг/кг (Рыбалко, Федорова, 1999) до 96 мг/кг, Pb – 127 – 164 мг/кг. Концентрации Ni и Zn составляют соответственно 37,6 - 46 мг/кг и 251 мг/кг – 367 мг/кг.

Таблица 2.5. Предприятия, расположенные на берегах реки Фонтанка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
1	ЭС-3 центральной ТЭЦ	энергетика	функционирует
2	Типография «Лениздат»	типография	не функционирует
3	ОАО «Адмиралтейский верфи»	судостроение	функционирует
4	Санкт-Петербургская бумажная фабрика филиал ФГУП «ГосЗнак»	производство бумажной продукции	функционирует

На берегах канала Грибоедова расположено предприятие легкой промышленности, а сам канал находится преимущественно в зоне жилой застройки (табл. 2.6, рис. 2.9). В наибольшей степени в донных отложениях канала Грибоедова накапливаются Cu - 106 мг/кг [70]; Zn – 486 мг/кг, Cd – 2 мг/кг, Pb – 248 мг/кг. Меньшие содержания свинца (71-117 мг/кг) были получены в более поздних исследованиях [41, 46].

Таблица 2.6. Предприятия, расположенные на берегах канала Грибоедова

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
5	ФГУП «Санкт-Петербургская фабрика ортопедической обуви»	производство обуви	функционирует
6	Завод «Металлпосуда»	производство эмалированной посуды	не функционирует
7	Завод «Фрегат»	машиностроение	не функционирует

Наиболее крупным предприятием в нижнем течении реки Мойка является ОАО «Адмиралтейские верфи» (табл. 2.7, рис.2.9). Также на реке Пряжке расположена одна АЗС. Как и Фонтанка, река Мойка протекает преимущественно по жилым кварталам и относится к слабо загрязненным водным объектам. В донных осадках Мойки и Пряжки накапливаются Cu (22 – 190 мг/кг), Zn (83 – 529 мг/кг) и Pb (17 – 152 мг/кг) [27, 41, 46].

Таблица 2.7. Предприятия, расположенные на берегах рек Мойка и Пряжка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
3	ОАО «Адмиралтейский верфи»	судостроение	функционирует
8	Военно-картографическая фабрика	типография	функционирует
9	Кондитерская фабрика им. Самойловой	пищевая промышленность	функционирует

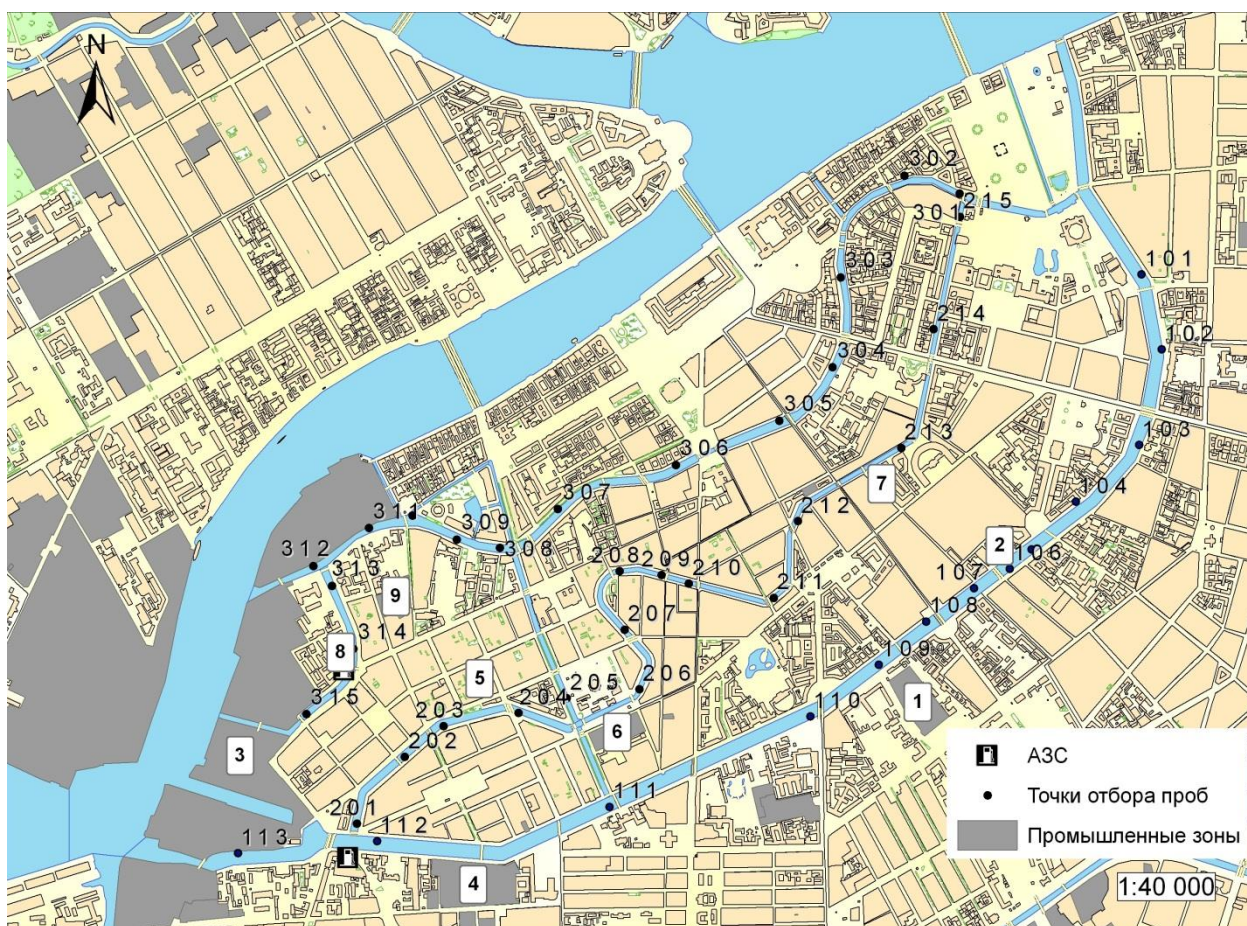


Рис. 2.9 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на рр. Фонтанка, Мойка, Пряжка, а также на канале Грибоедова

На реке Смоленка в верхнем и среднем течении расположены предприятия электронной промышленности, машиностроения и легкой промышленности, 3 автозаправочные станции (табл. 2.8, рис. 2.10). В донных осадках в высоких концентрациях содержатся Cu (256 мг/кг), Cd (6 мг/кг), Zn (1691 мг/кг), Pb (291 мг/кг) и Ni 181 мг/кг (Рыбалко, Федорова, 1999). Данные, полученные в 2014 – 2015 гг. демонстрируют снижение концентраций всех металлов в донных осадках, что может свидетельствовать об уменьшении антропогенной нагрузки на реку: Cu (178мг/кг), Cd (3,02 мг/кг), Zn (434 мг/кг), Pb (127 мг/кг) и Ni (57 мг/кг) (Опекунов и др., 2015).

Таблица 2.8. Предприятия, расположенные на берегах реки Смоленка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
10	Завод им. Козицкого	электронная промышленность	функционирует
11	Завод им. Калинина	продукция ВПК, металлообработка, станкостроение	функционирует
12	Полиграфоформление	типография	не функционирует

Продолжение табл. 2.8

13	Российский институт мощного радиостроения	радиоэлектроника	функционирует
15	Завод «Вперед»	производство оборудования для легкой промышленности	функционирует
16	Завод ЛАТРЭС	производство эскалаторов	функционирует

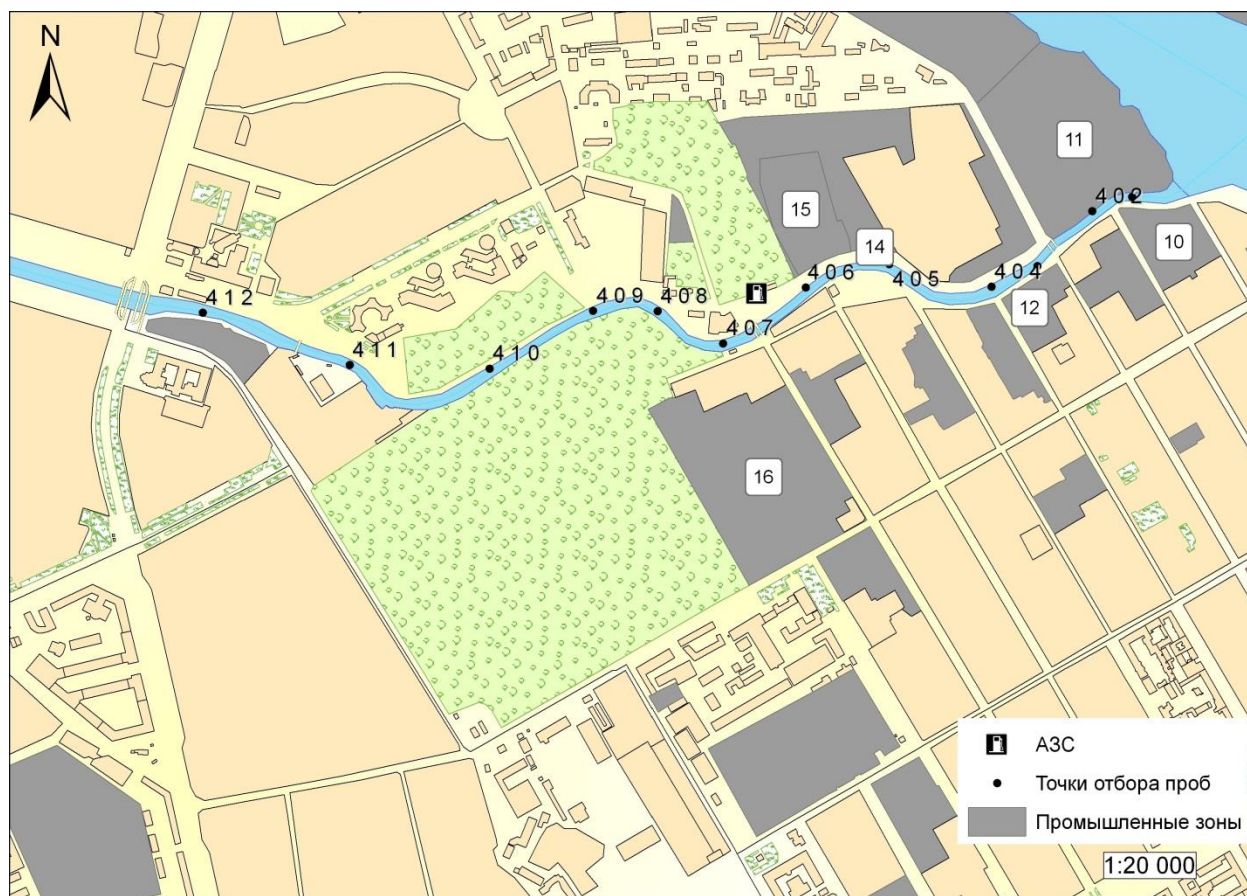


Рис. 2.10 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Смоленка

В настоящее время действующими предприятиями на берегах реки Ждановка являются предприятия радиоэлектроники и одно предприятие пищевой промышленности (табл. 2.9, рис. 2.11). Предприятия станкостроения, являвшиеся источниками загрязнения реки, в настоящее время не функционируют. На правом берегу реки также находятся две АЗС. Качество вод Ждановки по УКИЗВ – «слабо загрязненные», в донных осадках в наибольшем количестве содержатся Cr (126 мг/кг), Cd (2,71 мг/кг), Pb (91,3 мг/кг) и Zn (257 мг/кг).

Таблица 2.9. Предприятия, расположенные на берегах реки Ждановка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
17	Завод «Навигатор»	радиоэлектроника	функционирует
18	ЛЗСА	станкостроение	не функционирует
19	Завод «Энергия»	радиоэлектроника	функционирует
20	ЛПО «Красное Знамя»	текстильное производство	не функционирует
21	Пивоваренный завод «Бавария»	пищевая промышленность	функционирует
23	Дженерал Сателайт	радиоэлектроника	функционирует
24	ЗАО «Промэлектро»	радиоэлектроника	функционирует



Рис. 2.11 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Ждановка

Основными направлениями деятельности предприятий, находящихся на берегах реки Карповка (в нижнем течении), являются приборостроение и производство аккумуляторов (табл. 2.10, рис. 2.12). В среднем и верхнем течении река протекает по территории жилой застройки. Качество вод по УКИЗВ в последние годы менялось от «очень загрязненного» до «слабо загрязненного». Расположение на берегах Карповки предприятий по производству аккумуляторов способствовало накоплению в донных отложениях реки кадмия. Кроме того, в донных осадках в высокой концентрации содержатся Cu (431 мг/кг), Ni (340 мг/кг), Pb (390 мг/кг), Zn (634 мг/кг) и Cr (217 мг/кг) [70]. В поздних исследованиях получены более высокие содержания цинка – свыше 800 мг/кг [46].

Таблица 2.10. Предприятия, расположенные на берегах реки Карповка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
25	Ленполиграфмаш	производство станков, приборостроение	функционирует, производственные площади значительно сокращены
26	Мебельный завод №4	производство мебели	не функционирует
27	НИАИ «Источник»	производство аккумуляторов	функционирует
28	НПО «Электонприбор»	приборостроение	не функционирует
31	Завод «Измеритель»	приборостроение	функционирует
32	Хлебозавод «Дарница»	пищевая промышленность	функционирует
33	ЗАО «Стилкон»	производство лифтов	функционирует

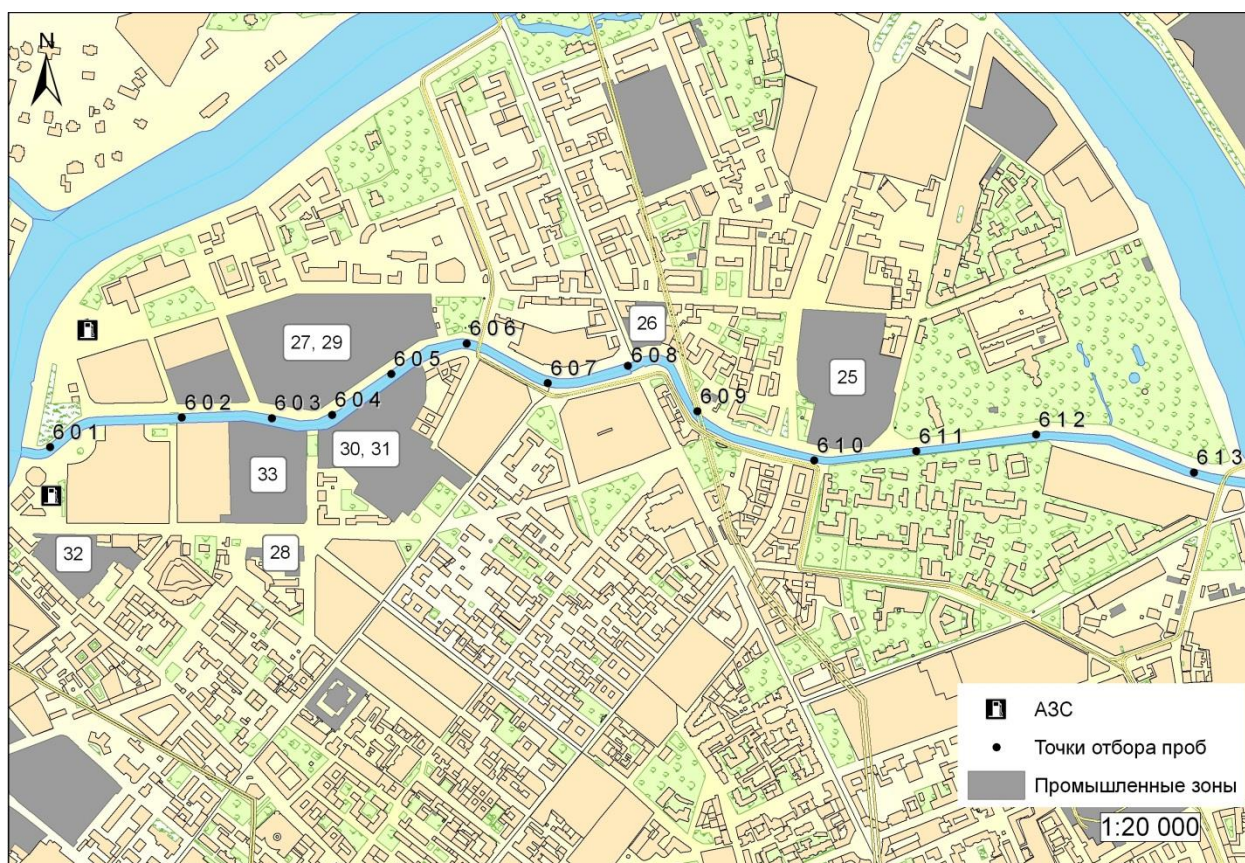


Рис. 2.12 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Карповка

На берегах Черной Речки размещаются предприятия радиоэлектроники и электротехники, металлообработки и станкостроения, производства красок и лакокрасочных материалов (табл. 2.11, рис. 2.13). Значения УКИЗВ для этой реки соответствуют классу «очень загрязненная», в донных отложениях содержатся Cd (20,2 мг/кг), Cu (248 мг/кг), Zn (594 мг/кг), Pb (120 мг/кг), Ni (63,9 мг/кг), поступление которых обусловлено сбросами предприятий металлообработки.

Таблица 2.11. Предприятия, расположенные на берегах Черной Речки

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
34	Ленгазппарат	производство газового нагревательного оборудования	не функционирует
35	ФГУП Ленинградский северный завод	металлообработка, продукция ВПК	функционирует
36	СКТБ «Биофизприбор» (бывш. Технохимический завод А.И. Шадрин.)	медицинское оборудование	функционирует
37	Лакокрасочный завод «Кронос»	производство лакокрасочных материалов	функционирует

39	Производственная база ФГУП «Радиотрансляционная сеть Санкт-Петербурга»	радиоэлектроника	функционирует
40	Производственная база ЗАО «Энерготехмонтаж»	производство паровых и водогрейных котлов	функционирует
41	ЛПТО «Прогресс»	радиоэлектроника	не функционирует
42	ЛПТО «Водотрансприбор»	приборостроение	не функционирует
43	ЗАО «Системы Контроля Доступа»	производство систем контроля доступа	функционирует
44	ЗАО «Невская палитра»	производство красок	функционирует
45	ЛНПО «Абразивный завод „Ильич”	производство абразивных материалов	функционирует
46	ЛСПО им. Ильича	завод станков- автоматов	функционирует
47	ОАО «Интелтех»	электротехника	функционирует

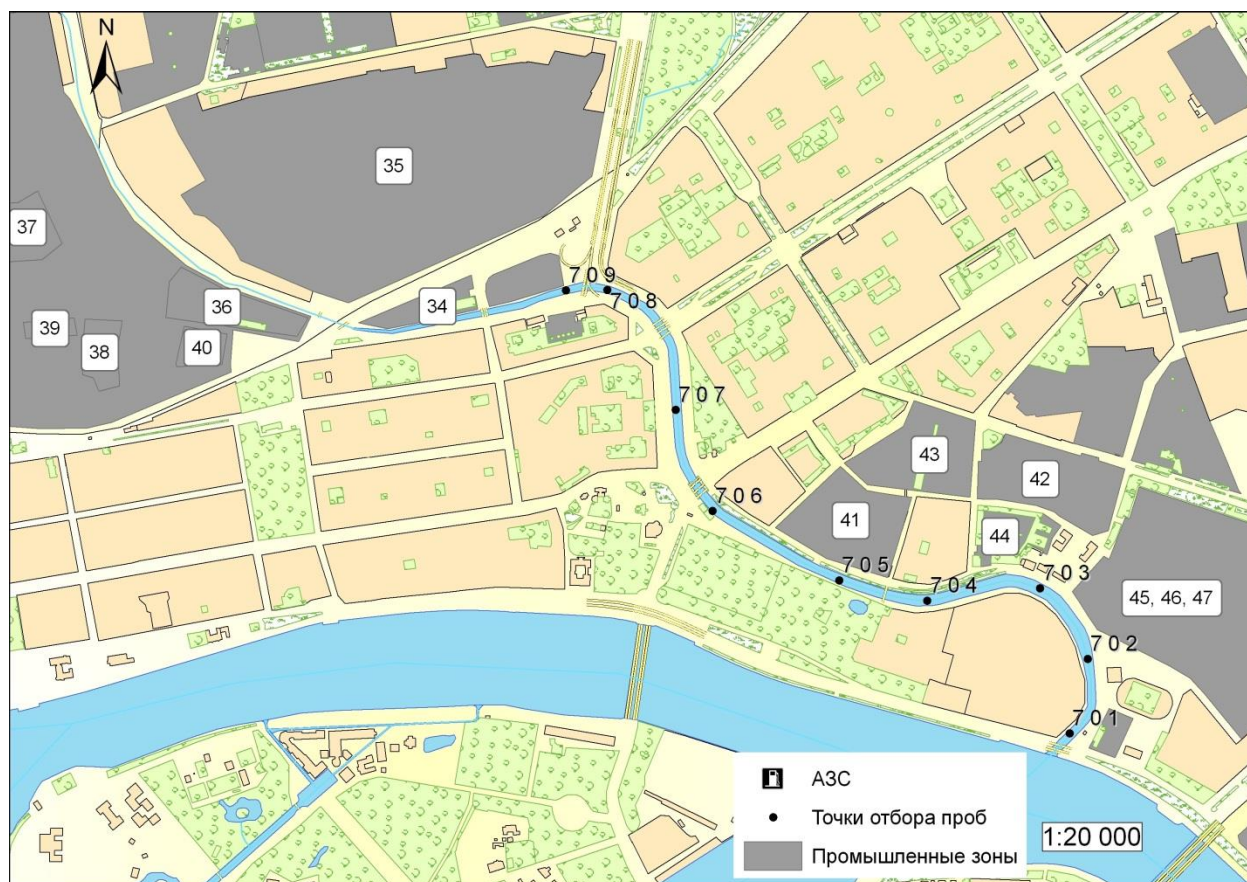


Рис. 2.13 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Черная Речка

На берегах нижнем течении реки Охта, протекающей преимущественно по территории промышленной зоны, расположено 23 предприятия различного профиля (производство строительных материалов, лакокрасочной продукции, металлообработка, электрооборудование, производство мебели и стекла, ювелирное производство) и 6 не функционирующих предприятий (табл. 2.12, рис. 2.14). От Охтинского разлива до устья на реке насчитывается 8 АЗС. По показателю УКИЗВ река Охта была отнесена в 2013 году к классу «очень/экстремально грязная». Расположение на берегах Охты лакокрасочных производств способствует накоплению в донных отложениях, помимо меди, цинка, свинца и кадмия, бария в концентрациях, превышающих 17 000 мг/кг. Среднее содержание Cu составляет 178 мг/кг, Cd - 3,02 мг/кг, Zn - 434 мг/кг, Pb - 127 мг/кг и Ni - 57 мг/кг.

Таблица 2.12. Предприятия, расположенные на берегах реки Охта

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
48	Ленинградский литопонный завод им. В.В.Воровского	полимерные строительные материалы	не функционирует
49	Трикотажное объединение «Ника»	производство трикотажной продукции	функционирует
50	Механический завод ЛВМБ	судовая металлическая мебель	функционирует
51	ООО «Пигмент»	лакокрасочные материалы	функционирует
52	Альтернатива СПб	стройматериалы	функционирует
53	ЗАО «Балтийское Стекло»	производство стекольной продукции	функционирует
54	ООО «Опытный завод»	лакокрасочные материалы	функционирует
55	ОХТАМЕХ	металлообработка	функционирует
56	ВЕЧНОЕ ДЕРЕВО	пиломатериалы	функционирует
57	ООО «Гамма Индустриальные Краски»	лакокрасочные материалы	функционирует
58	ООО «ВИРА»	металлообработка	функционирует
59	Бывш. ДОЗ №2 (ПО "Лендревпром")	пиломатериалы	не функционирует
60	ПОЛИХИМ-СТРОЙ	лакокрасочные материалы	функционирует
61	Текнос-Охтэк	производство порошковых красок	функционирует
62	Завод гидромеханического оборудования	энергетическое оборудование, оборудование гидросооружений	функционирует

Продолжение табл. 2.12

64	ООО «Тиккурила»	лакокрасочные материалы, строительные материалы	функционирует
65	Русские самоцветы	ювелирная продукция	функционирует
66	<i>ЛенТрубЛит</i>	<i>производство труб</i>	<i>не функционирует</i>
67	Производство ЗАО «ТК 122 ЭМЗ	производство емкостей и резервуаров для АЗС	функционирует
68	Ювелирный завод «Альфа»	ювелирная продукция	функционирует
69	<i>ПО «Металлопосуда»</i>	<i>производство посуды</i>	<i>не функционирует</i>
70	Охтинский деревообрабатывающий комбинат	производство пиломатериалов	функционирует
71	«Севзапмебель»	производство матрацев	функционирует
74	ОАО НПК «Северная Заря»	электрооборудование	функционирует
75	ЦКБ Машиностроения	атомное машиностроение	функционирует

На берегах реки Екатерингофки находятся крупнейшие предприятия: Кировский завод и ОАО «Адмиралтейские верфи», а также предприятия пищевой, химической промышленности и радиоэлектроники (табл. 2.13, рис. 2.15). На правом берегу Екатерингофки расположен Морской порт Санкт-Петербурга, реку пересекает западный скоростной диаметр. Разнообразная специализация находящихся на Екатерингофке производств обуславливает накопление в донных отложениях в высоких концентрациях широкого спектра металлов: Pb (789 - 2472 мг/кг), Cd (13 - 45,2 мг/кг), Cu (275 - 287 мг/кг), Zn (1410 мг/кг – 2441 мг/кг), Co (54,4 мг/кг), Ni (31,6 - 65 мг/кг), Cr (65 -194 мг/кг)) [44, 46, 70]. Аномальное содержание свинца и кадмия вызвано деятельностью завода по производству аккумуляторов.

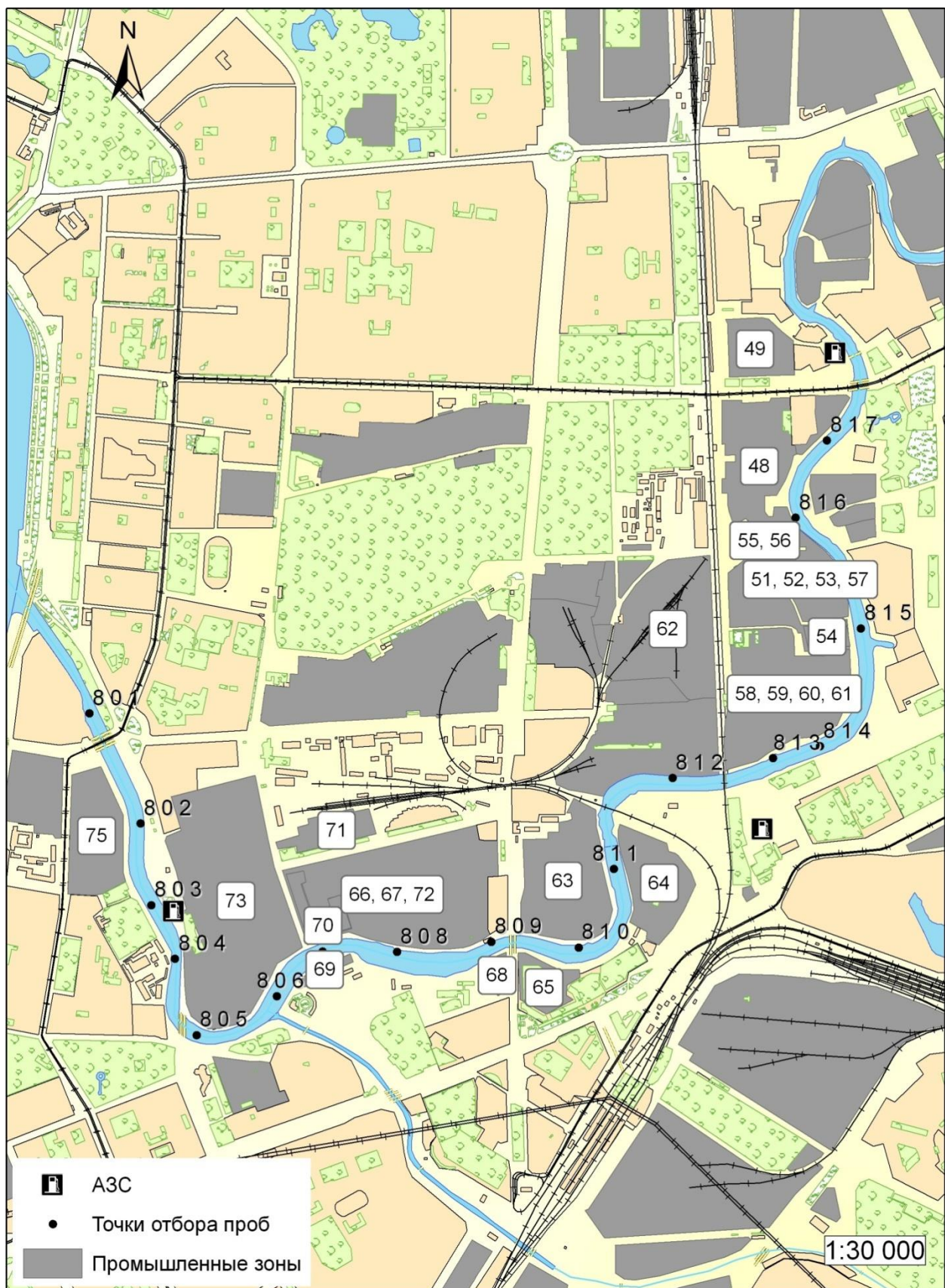


Рис. 2.14 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Охта

Таблица 2.13. Предприятия, расположенные на берегах реки Екатерингофка

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
76	Пивоваренный завод им.Степана Разина	пищевая промышленность	функционирует
2	ОАО «Адмиралтейские верфи»	судостроение	функционирует
77	Спиртоочистительный завод	химическая промышленность	функционирует
78	ОАО «Советская звезда»	производство тканей	функционирует
79	Ленинградский клеевой завод	производство клея	не функционирует
80	АО «Невская мануфактура»	красильно-отделочное производство	не функционирует
81	«Фасад-Колор»	окраска древесины	функционирует
82	НПО «Дальняя Связь»	радиоэлектроника	не функционирует
83	Петроспирт	химическая промышленность	функционирует
84	ГУП НПО «Прогресс-Равенство	радиотехника радиоэлектроника	функционирует
85	ЗАО «Балтэлектро» (бывш.Ленинградский аккумуляторный завод)	производство аккумуляторов	функционирует
86	Кировский завод	машиностроение	функционирует

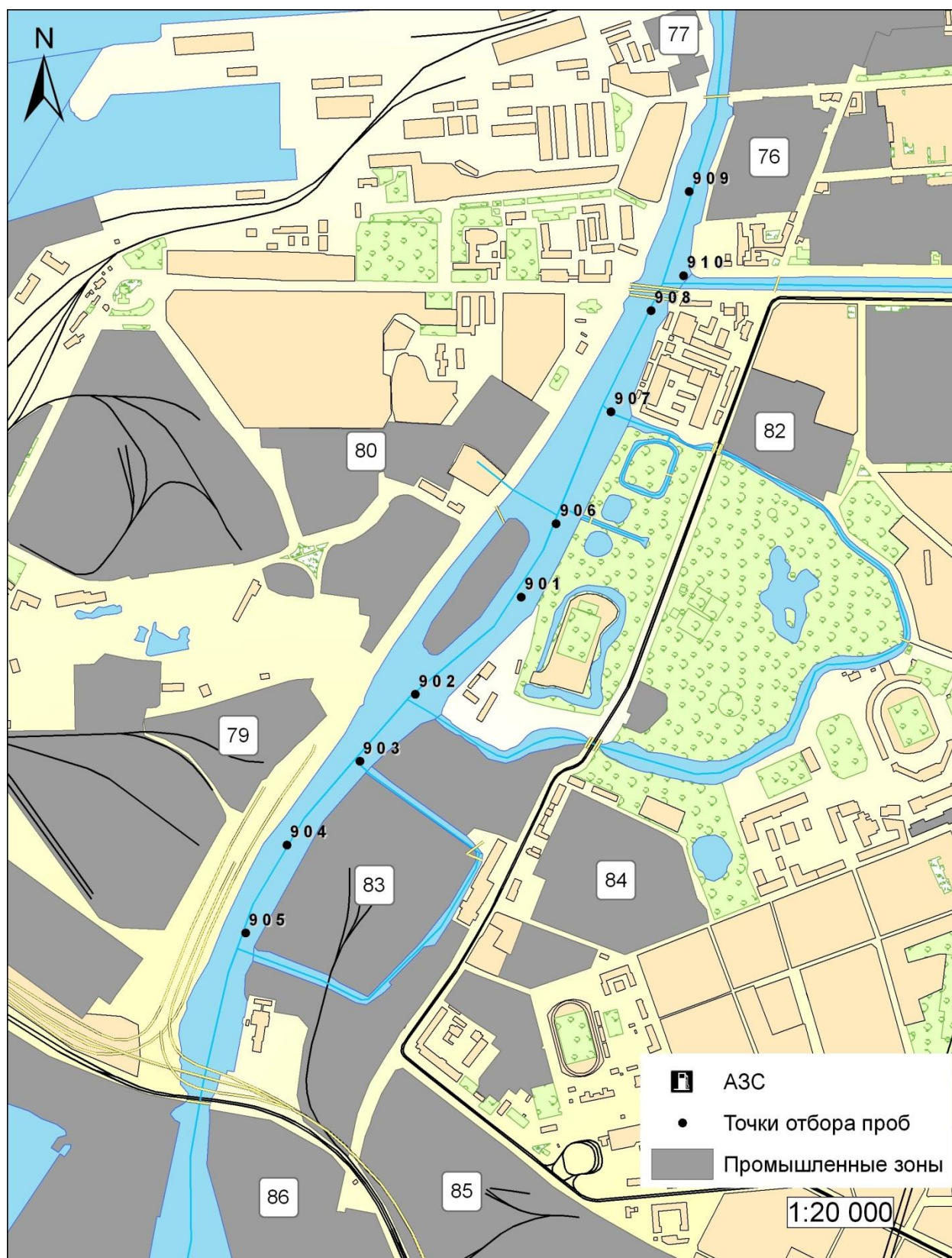


Рис. 2.15 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на р. Екатеринбург

На берегах Обводного канала расположено 25 действующих, 9 не функционирующих предприятий и 5 автозаправочных станций (табл. 2.14, рис. 2.16). Основными направлениями

производства выступают легкая промышленность, пищевая, машиностроение и металлообработка. По показателю УКИЗВ в последние годы воды Обводного канала относятся к категориям «очень загрязненные» и «загрязненные» [54-57], основными загрязнителями являются медь, цинк и нефтяные углеводороды. Высокие средние содержания в донных отложениях характерны для Cu, Pb, Cd и Zn. Концентрации меди в осадках составляют по оценкам разных лет [44, 46, 70, 83] от 89 мг/кг до 347 мг/кг; свинца – до 256 мг/кг. Концентрации кадмия составляют около 2 мг/кг, цинка – до 343 мг/кг. По данным [44] диапазон концентраций цинка в поверхностном слое донных осадков составлял 74 – 551 мг/кг.

Таблица 2.14 Предприятия, расположенные на берегах Обводного канала

№	Предприятие	Сфера деятельности	Состояние объекта
87	ОАО «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»	энергетическое машиностроение	функционирует
88	НПО «Ленинец»	электроника	функционирует
89	<i>Завод художественного стекла</i>	<i>производство художественной продукции</i>	<i>не функционирует</i>
90	280-е Центральное картографическое производство	типография	функционирует
92	Всерное депо	железнодорожная инфраструктура	функционирует
93	ЗАО ЗСК «Инкон»	столярные конструкции	функционирует
94	<i>Мебельная фабрика</i>	<i>производство мебели</i>	<i>не функционирует</i>
95	<i>Бумагопрядильная мануфактура</i>	<i>производство текстиля</i>	<i>не функционирует</i>
96	<i>Типография им. Ивана Федорова</i>	<i>типография</i>	<i>не функционирует</i>
97	ПЛАСТКОН	производство мягкой упаковочной тары,	функционирует
98	ЗАО НПО Завод Специальных Материалов	металлообработка	функционирует
99	Производственная компания «Монолит»	металлоизделия	функционирует
100	Госметр	электроника	функционирует
101	Большевичка	производство одежды	функционирует
102	ЭС-1 Центральной ТЭЦ	энергетика	функционирует
103	Завод «Редуктор»	машиностроение	функционирует
104	ЗАО «Завод «Композит»	металлоизделия	функционирует

Продолжение табл. 2.14

105	ОАО «Масложировой комбинат Санкт-Петербурга»	пищевая промышленность	функционирует
106	ОАО «Фацер»	пищевая промышленность	функционирует
107	ВНИИТВЧ им. В.П. Вологодина	производство оборудования с применением токов высокой частоты	функционирует
108	Бывший молочный комбинат № 1 «Петмол»,	пищевая промышленность	не функционирует
109	Ювелирный Дом Кахолонг	производство ювелирных изделий	функционирует
110	Завод ПТО имени С.М. Кирова, Подъёмтрансмаш	тяжелое машиностроение	не функционирует
111	ОАО «Завод радиотехнического оборудования»	радиоэлектроника, продукция ВПК	функционирует
112	«Красный треугольник»	химическая промышленность	не функционирует
113	Василеостровская пивоварня	пищевая промышленность	функционирует
114	«Комбинат пищевых продуктов» (прессованные хлебопекарные дрожжи)		функционирует
115	ЗАО «Элайнс»	производство окон и дверей	функционирует
116	Прядильная фабрика «Веретено»	производство тканей	функционирует
117	Завод «Металлист»	станкостроение	функционирует
118	ОАО «ГосНИИхиманалит»	производство аналитической аппаратуры	функционирует
82	НПО «Дальняя Связь»	радиоэлектроника	не функционирует

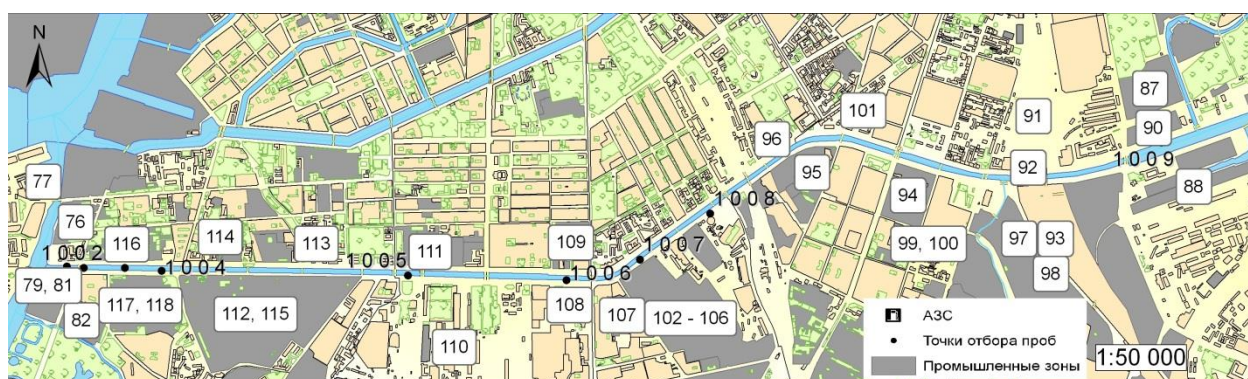


Рис. 2.16 Основные промышленные предприятия и точки отбора проб донных отложений на Обводном канале

Таким образом, по характеру промышленной инфраструктуры наибольшую экологическую нагрузку испытывают рр. Екатерингофка, Охта, Черная Речка, Карповка и

Обводный канал. Этот вывод подтверждается результатами изучения в донных отложениях водотоков тяжелых металлов[43, 44, 46, 49, 70]. Для водотоков, протекающих в промышленных зонах, наблюдается накопление в донных отложениях не только характерных для гетерогенного загрязнения крупных городов Cu, Zn и Pb, которые обнаруживаются в водотоках жилых районов (Мойка, Фонтанка, канал Грибоедова), но также типичных для определенных отраслей промышленности элементов: Ba в донных отложениях Охты, Cd, Ni в Карповке, Черной Речке и Екатерингофке.

3. Методы исследований

3.1. Характеристика общего комплекса исследований

В 2013 году сотрудниками кафедры геоэкологии и природопользования СПбГУ было проведено обследование донных отложений одиннадцати водотоков города (табл. 3.1). Общая протяженность изученных водотоков составила более 45 км.

Таблица 3.1. Характеристики изученных водотоков

№ п/п	Водоток (участок водотока)	Длина исследованного участка, м	Среднегодовой расход (Q), млн. м ³ /год	Объем сточных вод (V), тыс. м ³ /год	Степень разбавления (Q/V)	Количество проб
1.	Р. Екатерингоф-ка (от Рижского пр. до устья р. Ольховки)	2100	946,1	41340,0	22,9	14
2.	Р. Ждановка	2160	441,5	(2030)	(217,5)	6
3.	Канал Грибоедова	5000	104,1	н.д.	н.д.	20
4.	Р. Карповка	3000	78,8	(6070)	(13,0)	17
5.	Р. Мойка (с р. Пряжкой)	4670	346,9	470,0	738,1	15
6.	Обводный канал	8080	473,0	23170,0	20,4	10
7.	Р. Охта (от Ириновского пр. до устья)	5960	227,1	19408,3	11,7	20
8.	Р. Пряжка	1320	126,1	н.д.	н.д.	3
9.	Р. Смоленка (от истока до ул. Наличной)	2600	94,6	н.д.	н.д.	17
10.	Р. Фонтанка	6700	693,8	(180)	(3854)	15
11.	Р. Черная Речка (от Коломязского путепровода до устья)	1960	3,2	(938)	(3,8)	11

Пробы отложений отбирались с борта маломерного моторного судна сапропелевым буром. Привязка станций отбора проб производилась по GPS-навигатору (координаты в системе WGS-84), также в полевом дневнике фиксировались привязки на местности (улицы, мосты, здания). Отбор осуществлялся в поверхностном слое осадков (0-5 см). В дополнение к этому на каждом водотоке (кроме р. Пряжки и Обводного канала) были взяты 1-2 колонки мощностью до 0,8 м (рис. 3.1). Одновременно с отбором проб донных отложений определялась мощность аллювиальных отложений, а на отдельных станциях производилось измерение pH и окислительно-восстановительного потенциала.

Пробы донных отложений высушивались до воздушно-сухого состояния, измельчались в фарфоровой ступке и просеивались через сито с диаметром ячеек 1 мм. В дальнейшем подготовленные таким образом пробы использовались для определения содержания органического углерода, потерь при прокаливании, массовой доли нефтепродуктов и содержания полициклических ароматических углеводородов.



Рис. 3.1. Отбор проб донных отложений

Определение органического углерода, потерь при прокаливании и массовой доли нефтепродуктов производилось в Учебно-научной лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ. Органический углерод (C_{org}) измерялся методом И.В. Тюрина с разложением органического вещества хромовой смесью (бихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и серная кислота H_2SO_4) [50]. Определение массовой доли нефтепродуктов выполнено на приборе «ФЛЮОРАТ-02-Панорама» флуориметрическим методом [65] с экстракцией нефтепродуктов гексаном (C_6H_{14}) и последующим измерением концентрации нефтепродуктов в экстракте.

Анализ содержания ПАУ в 86 поверхностных пробах донных отложений проводился в лаборатории Университета Ставангера (Норвегия) методом газовой хроматографии с масс-

спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). ПАУ экстрагировались хлористым метиленом (CH_2Cl_2), затем экстракты проходили очистку и концентрировались.

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, бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,х/антрацен, бензо/г,х,и/перилен.

Определение ПАУ в колонках донных отложений (39 проб из 13 колонок) производилось в Учебно-научной лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ПАУ двукратно экстрагировались хлористым метиленом, затем экстракты проходили очистку, проводилась замена растворителя на смесь ацетонитрил - вода. Полученный раствор анализировался на жидкостном хроматографе «Люмахром» со спектрофлуориметрическим детектором.

Количественное определение ПАУ осуществлялось с помощью калибровочной смеси, содержащей 15 веществ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, бензо/к/флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,х/антрацен, бензо/г,х,и/перилен.

Весной 2015 года на исследуемых водотоках были отобраны 35 проб воды из поверхностного горизонта. Одновременно с отбором воды измерялись температура, pH и окислительно-восстановительный потенциал. Пробы отбирались для анализа содержания ПАУ в темную стеклянную посуду и фиксировались 30 мл хлористого метилена. Определение проводилось в Учебно-научной лаборатории геоэкологического мониторинга СПбГУ методом ВЭЖХ[63]. ПАУ трехкратно экстрагировались из воды хлористым метиленом (30 – 15 – 15 мл), затем экстракты упаривались 2 – 3 мл и элюировались на колонке с оксидом алюминия Al_2O_3 40 мл смеси гексан - хлористый метилен. Полученный элюат упаривался до 1 – 2 мл и производилась замена растворителя на 2 мл смеси ацетонитрил - вода 3:1. Полученный раствор анализировался на жидкостном хроматографе «Люмахром» со спектрофлуориметрическим детектором аналогично образцам донных отложений.

Весной 2015 года также были отобраны 30 проб гидробионтов: уклейка *Alburnus alburnus* L., окунь *Perca fluviatilis* L., плотва *Rutilus rutilus* L., - на 3 водотоках (Екатерингофка, Охта, Фонтанка). Анализ содержания ПАУ в мышцах гидробионтов выполнен в лаборатории Университета Ставангера (Норвегия) методом ГХ-МС. Из отобранных образцов были выделены мышцы и созданы три объединенные пробы, по одной для каждого водотока. Затем методом щелочного гидролиза (раствор гидроксида калия KOH в этаноле $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 5 г каждой пробы разлагались в течение 4 часов при нагревании и перемешивании[68]. Из полученных растворов пентаном C_5H_{12} экстрагировались ПАУ (рис. 3.2).

Определение ПАУ производилось в неконцентрированных и концентрированных экстрактах в режиме селективного ионного мониторинга. Количественное определение ПАУ осуществлялось с помощью калибровочной смеси, содержащей 18 веществ: нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, аценафтен, антрацен, фенантрен, флуорен, флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, бензо/к/флуорантен, бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с,д/пирен, дибензо/а,х/антрацен, бензо/г,х,и/перилен.

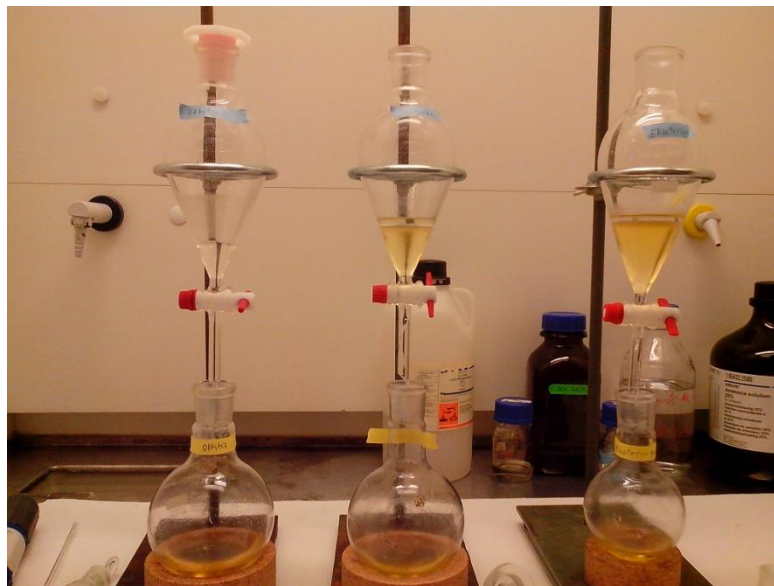


Рис. 3.2. Экстракция ПАУ из образцов гидробионтов

3.2. Анализ сопоставимости результатов использованных методов определения ПАУ

Как было указано выше, для качественного и количественного определения ПАУ в пробах донных отложений, воды и тканей рыб были применены методы газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Хроматография – процесс разделения смеси веществ, основанный на их распределении между двумя фазами: стационарной и подвижной. Стационарной фазой является твердый, пористый или поверхностно-активный материал, подвижная фаза – газ (газовая хроматография) или жидкость (жидкостная хроматография). Вещества, переносимые подвижной фазой, удерживаются стационарной фазой и появляются на хроматограмме в виде пиков, которые могут быть использованы для качественного и количественного определения исследуемых веществ. Качественной характеристикой при хроматографическом разделении является время удерживания вещества стационарной фазой, представляющее собой постоянную характеристику при соблюдении одинаковых условий разделения. Количественное определение основано на значениях высоты и площади пика на хроматограмме, которые пропорциональны

количеству вещества в пробе. В настоящее время хроматография используется в сочетании с различными типами детекторов. Для анализа содержания ПАУ в объектах окружающей среды существуют методики, предполагающие применение как ГХ-МС, так и ВЭЖХ с различными типами детекторов [14-16, 25, 26, 59, 111].

Использование в работе разных методов определения ПАУ привело к необходимости сопоставления результатов и выявления наиболее оптимальных в рамках данного исследования способов их использования при анализе. Для этого в 8 пробах донных отложений было выполнено параллельное определение ПАУ методами ГХ-МС и ВЭЖХ. В таблице 3.2 приведены характеристики исследованных образцов.

Таблица 3.2. Характеристики образцов, использованных для сравнения методов анализа

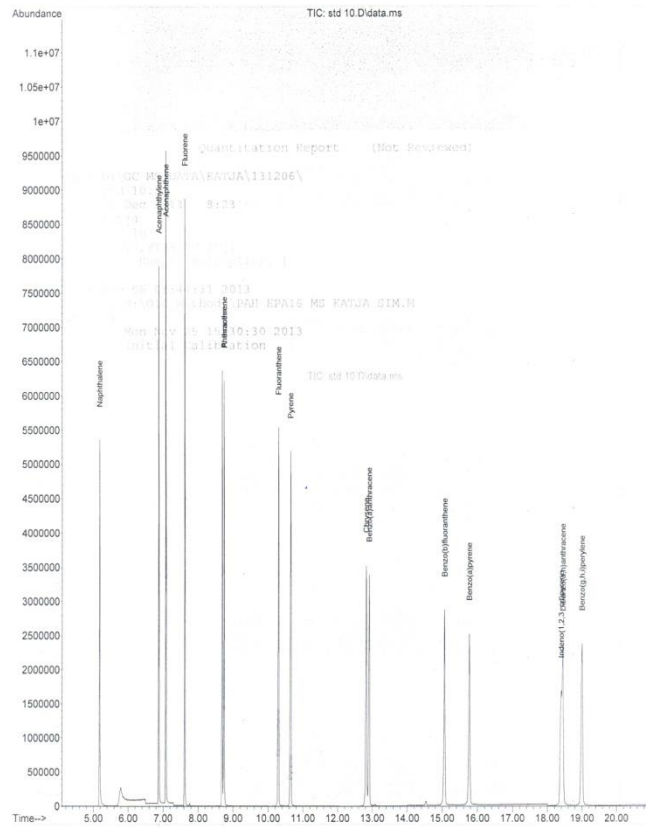
№	Водоток	Место отбора пробы	Характеристика образца	Конц. НУ, мг/кг
113	Фонтанка	Нижнее течение, вблизи АО «Адмиралтейские верфи»	Песчанистый ил темно-серого цвета с зеленовато-серым наилком и включениями гравия, древесины, ракушек	12 143
311	Мойка	Нижнее течение, вблизи АО «Адмиралтейские верфи»	Песчанистый ил черного цвета с запахом нефтепродуктов, постепенно уплотняющийся с глубиной, с включениями мусора, ракушек, остатков растительности	3 865
404	Смоленка	Верхнее течение, вблизи 10-й линии ВО	Насыщенный нефтепродуктами алевролитистый ил темно-серого цвета с включениями песка, ракушек, щепы	5 857
501	Ждановка	Около Ждановского моста и стадиона «Петровский»	Ил песчанистый темно-серого цвета с включениями органических остатков	787
606	Карповка	Среднее течение, вблизи Карповского моста (ул. Всеволода Вишневого). Рядом сброс фекальных вод	Алеврит черного цвета с выраженным запахом нефтепродуктов, включениями мусора, щепы, растительных остатков	5 942
709	Черная Речка	Вблизи Коломяжского проспекта	Ил с примесью песчаного материала, с включениями органических остатков, щепы, кирпича	10 444
810	Охта	100 м выше по течению от пр. Энергетиков	Ил черного цвета с запахом нефтепродуктов, постепенно уплотняющийся с глубиной, с включениями мусора, растительных остатков	8 573
910	Екатерин-гофка	Место впадения Обводного канала	Илистый песок с нефтепродуктами, химическим запахом, включениями фрагментов растительности и древесины	5 444

Для анализа были взяты образцы, полученные на восьми водотоках с различными характеристиками и уровнем антропогенной нагрузки. Это преимущественно илистые отложения с примесью песка, растительных остатков и мусора, в большинстве случаев насыщенные нефтепродуктами (концентрации нефтяных углеводородов, полученные флуориметрическим методом, достигают $n \cdot 10^{-3}\%$ сухого вещества).

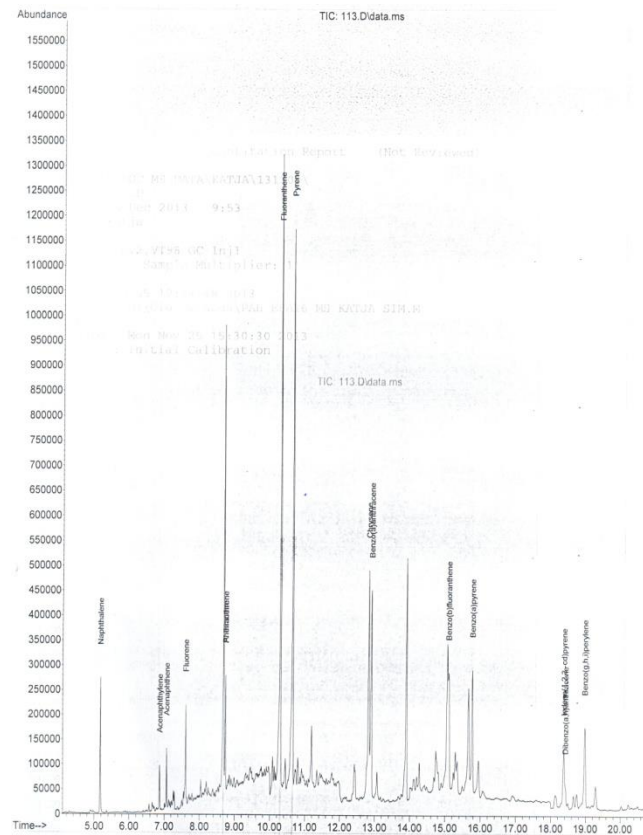
При анализе методом ГХ-МС[97, 98] экстракция ПАУ из донных отложений выполнялась в аппарате Soxhlet хлористым метиленом CH_2Cl_2 при температуре 110°C в течение 60 минут. Для каждой пробы экстракция делалась в трехкратной повторности (2,5 г образца и 50 мл хлористого метилена). Затем экстракты объединялись, очищались и концентрировались до объема 0,5 – 1,5 мл в ротационном испарителе при температуре 60°C и изменении давления от 560 до 250 мбар в течение 30 минут. Одновременно с анализом образцов процедура пробоподготовки была выполнена для стандартной смеси ПАУ с концентрацией каждого соединения 10 мг/л для определения возможных потерь исследуемых соединений при пробоподготовке.

Хроматографирование экстрактов производилось в режиме селективного ионного мониторинга. При идентификации соединений учитывались характеристические ионы и времена удерживания индивидуальных соединений (табл. 3.2), масс-спектры сопоставлялись с библиотечными данными. Хроматограммы калибровочной смеси и образцов приведены на рис. 3.3 и 3.4. Общее время анализа составило 20 минут. Данный метод обеспечивает хорошее разделение пиков ПАУ, за исключением индено/1,2,3-с,д/пирена и дибензо/а,х/антрацена, однако потери в результате пробоподготовки составляли для некоторых соединений более 50%. Кроме того, обнаружены не удаленные при очистке примеси, которые формируют высокий фон, особенно в области бензо/б/флуорантена и бенз/а/пирена. Анализ масс-спектров позволил сделать предположение о том, что некоторые из этих соединений являются метилированными гомологами голоядерных ПАУ.

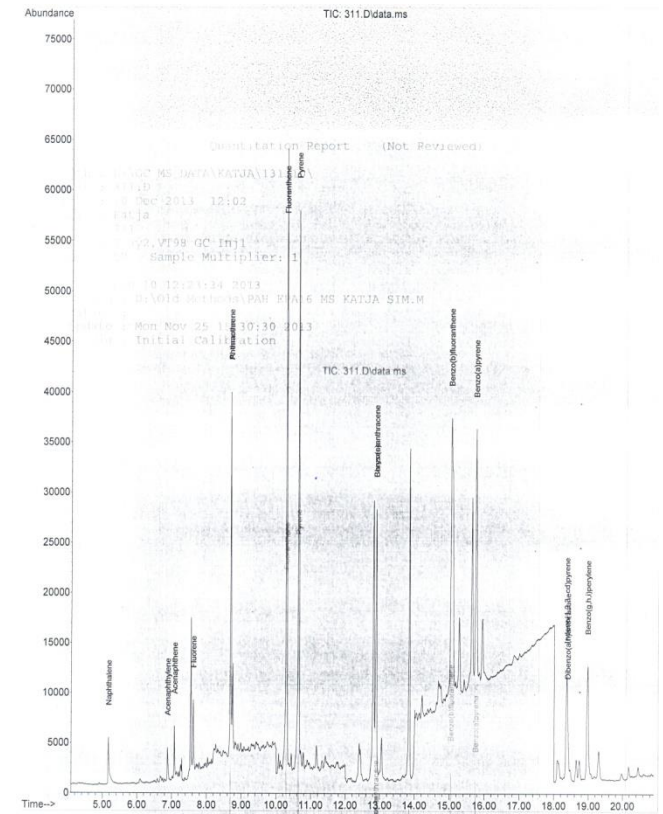
Для определения ПАУ методом ВЭЖХ была использована методика, аналогичная изложенной в руководстве[64] «Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовой доли бенз/а/пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений, осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». ПАУ экстрагировались из 1 г образца 15 мл хлористого метилена $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ в течение 30 минут на перемешивающем устройстве, затем экстракты переносились в колбы для отгонки растворителя, образцы дополнительно промывались 20 мл хлористого метилена, и объединенные экстракты переводились в гексан для последующей очистки.



Хроматограмма стандартной смеси ПАУ, 10 мг/л

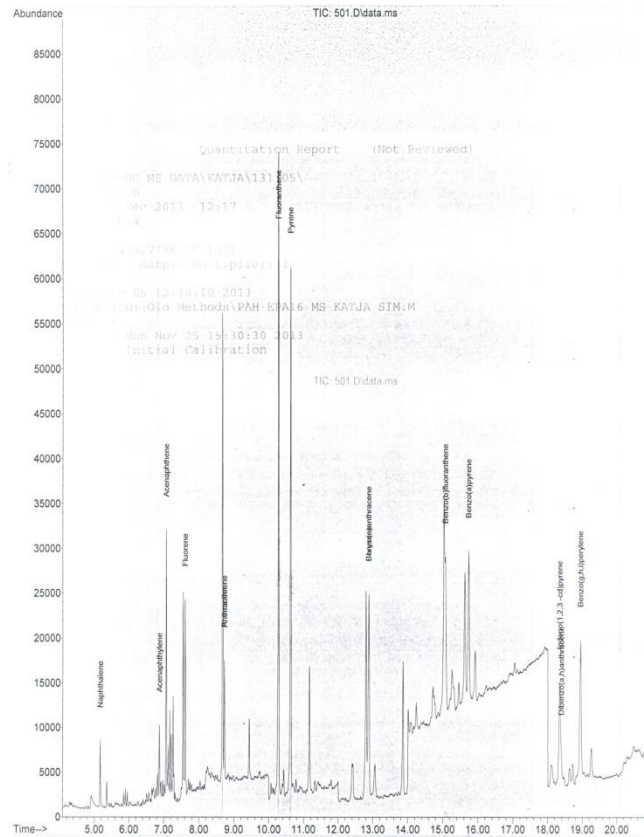


Хроматограмма образца из р. Фонтанка

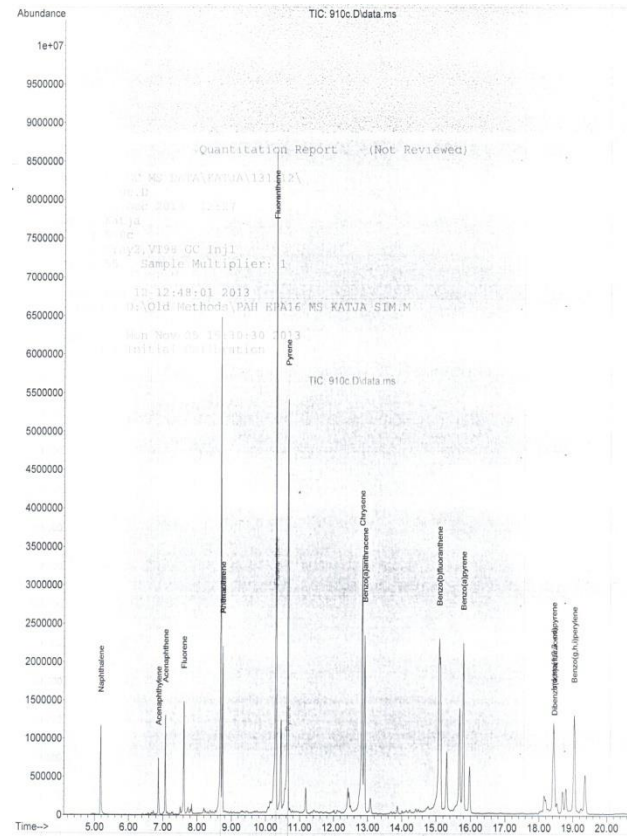


Хроматограмма образца из р. Мойка

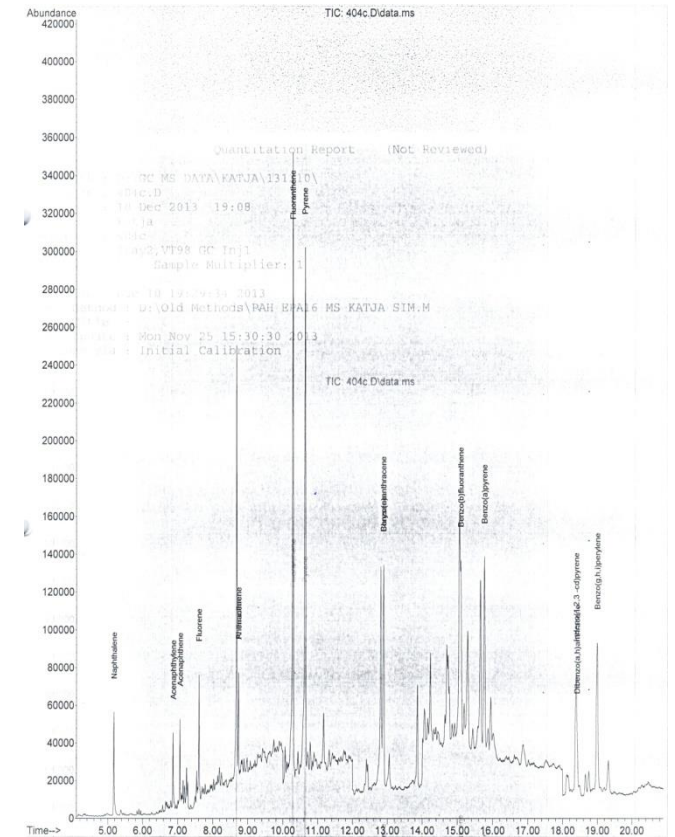
Рис. 3.3. Хроматограммы стандартной смеси ПАУ и образцов донных отложений



Хроматограмма образца из р. Ждановка



Хроматограмма образца из р. Екатеринбург



Хроматограмма образца из р. Смоленка

Рис. 3.4. Хроматограммы образцов донных отложений

Концентрированные экстракты очищались на колонке с оксидом алюминия Al_2O_3 30 мл смеси гексана и хлористого метилена в соотношении 8:2, затем производилось упаривание элюата и замена растворителя на смесь ацетонитрил-вода в соотношении 3:1. Полученный раствор при необходимости доводился до объема 2 мл, затем разбавлялся подвижной фазой в 10-40 раз перед проведением измерений.

Хроматографирование выполнялось в изократическом режиме в 2 этапа из-за совпадения времен выхода некоторых соединений (табл. 3.3). В качестве подвижной фазы использовалась смесь ацетонитрила и дистиллированной воды в соотношении 3:1. Идентификация ПАУ производилась по временам удерживания соединений и спектрам флуоресценции исследуемых веществ. На рис. 3.5 приведена хроматограмма и спектры для стандартной смеси ПАУ.

Таблица 3.3. Основные характеристики методов определения ПАУ (*-измерение методом ВЭЖХ проводилось в два этапа)

Соединение	ГХ-МС		ВЭЖХ		
			Длина волны, нм		Диапазон выхода, мин
	Характеристические ионы	Время удерживания, мин	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{рег}}$	
Нафталин (N)	128, 102, 51	5,175	270	330	0-8
Аценафтилен	152, 126, 76, 63	6,868	методом ВЭЖХ не определялся		
Аценафтен* (Ac)	153, 126	7,067	230	336	0-15
Флуорен	166, 139, 115, 81	7,609	методом ВЭЖХ не определялся		
Фенантрен (Ph)	178, 152, 126	8,683	250	370	8-13,5
Антрацен (An)		8,727			
Флуорантен (Fl)	202, 174, 150, 101, 88	10,272	285	450	13,5-15
Пирен (Py)		10,619	240	390	15-18
Хризен (Ch)	228, 226, 174, 150	11,508	260	360	18-25
Бензо(а)антрацен* (BaA)		11,555	285	415	15-25
Бензо(б)флуорантен (BaF)	252, 126, 253	15,015	245	440	25-32
Бензо(к)флуорантен (BkF)	методом ГХ-МС не определялся				
Бенз(а)пирен (BaP)	252, 126, 253	15,717	292	405	32-45
Индено/1,2,3-с,d/пирен*(IP)	276, 278	18,316	300	520	45-52
Дибензо/а,h/антрацен(DbA)		18,371	292	405	32-45
Бензо/g,h,i/перилен(BghiP)	276, 274	18,921	300	420	45-52

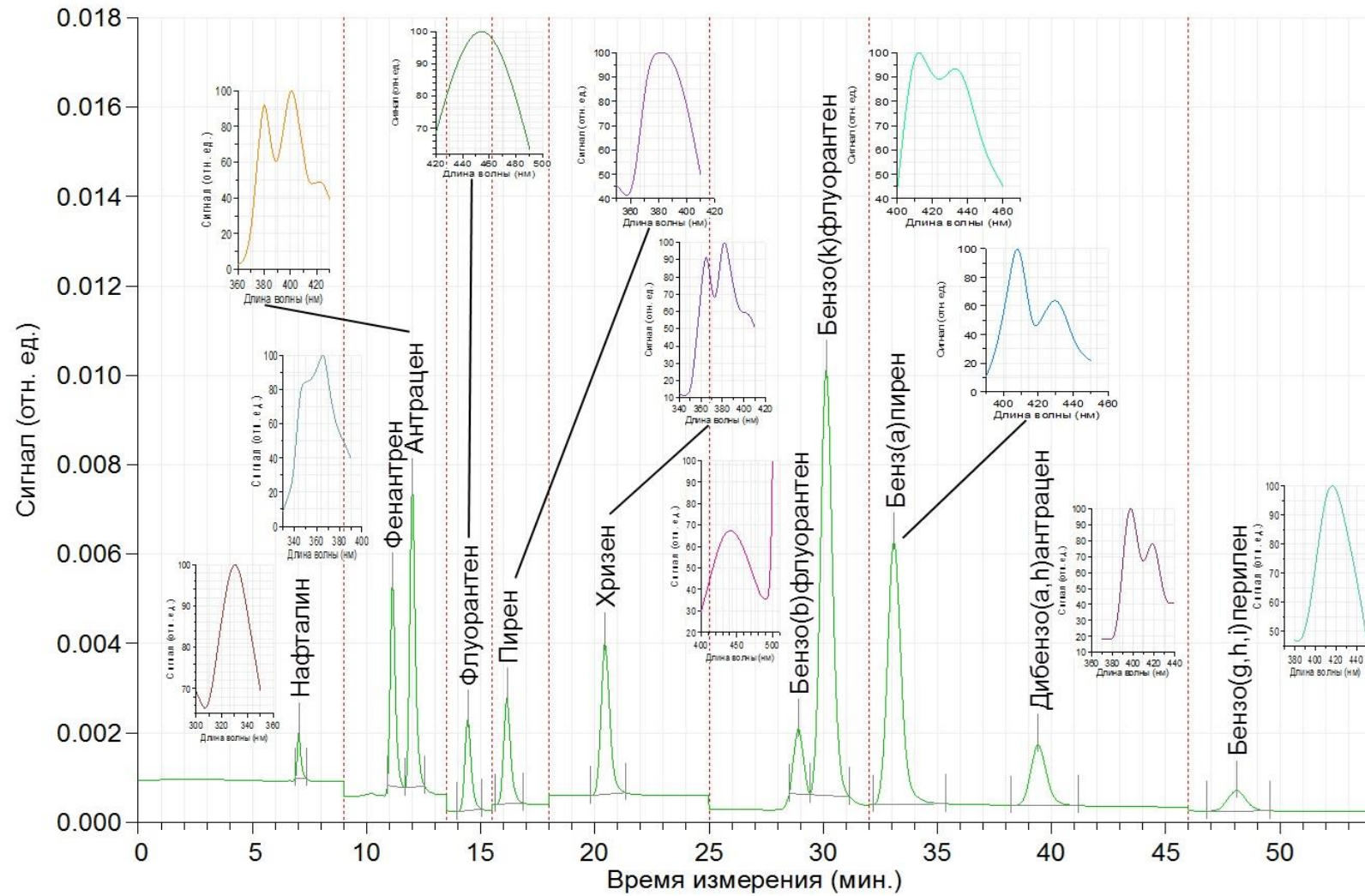


Рис. 3.5. Хроматограмма стандартной смеси ПАУ, концентрация 40 мг/л (дибензо/а,һ/антрацен, бензо/ɡ,һ,і/перилен – 20 мг/л)

Данная методика обеспечивает в стандартной смеси разделение 11 соединений, кроме того, 3 соединения (аценафтен, бензо/а/антрацен, индено/1,2,3-с,d/пирен) определяются отдельно (рис. 3.6). При этом в образцах донных отложений оказались плохо разделенными пики бензо/б/флуорантена и бензо/к/флуорантена (рис. 3.7–3.9). Кроме того, осложнилось определение пирена и хризена вследствие мешающих примесей в пробах, которые не удаляются при очистке. Однако использование спектров флуоресценции позволило идентифицировать пики хризена и пирена.

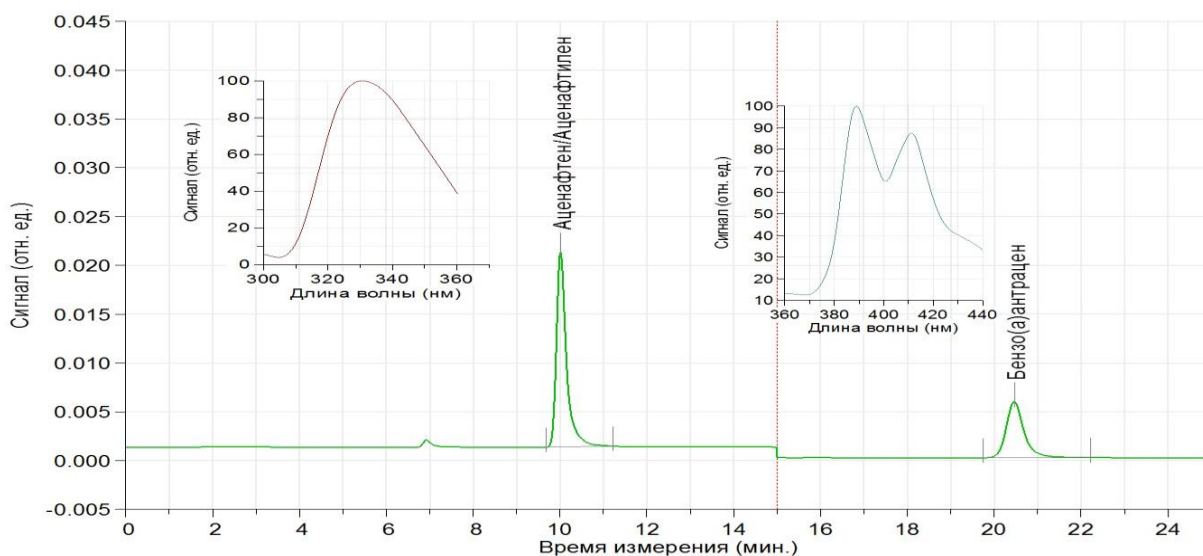


Рис. 3.6. Хроматограмма стандартной смеси ПАУ, концентрация 40 мг/л

Профиль концентраций индивидуальных ПАУ при анализе методом ГХ-МС и ВЭЖХ является относительно стабильным для всех исследованных образцов. При анализе методом газовой хроматографии высоким содержанием характеризуются флуорантен, пирен и хризен, а также для некоторых образцов - бензо/б/флуорантен, бенз/а/пирен и тяжелые ПАУ. Наименьшие концентрации обнаружены для легких ПАУ: аценафтен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, а также для дибензо/а,h/антрацена (рис. 3.10). При анализе содержания ПАУ методом ВЭЖХ получены несколько иные соотношения индивидуальных соединений. Максимальными концентрациями характеризуется флуорантен, также высоко содержание фенантрена, пирена, бензо/б/флуорантена и бенз/а/пирена. Наименьшие концентрации получены для антрацена и тяжелых ПАУ. Нафталин в пробах практически не обнаружен (рис. 3.11).

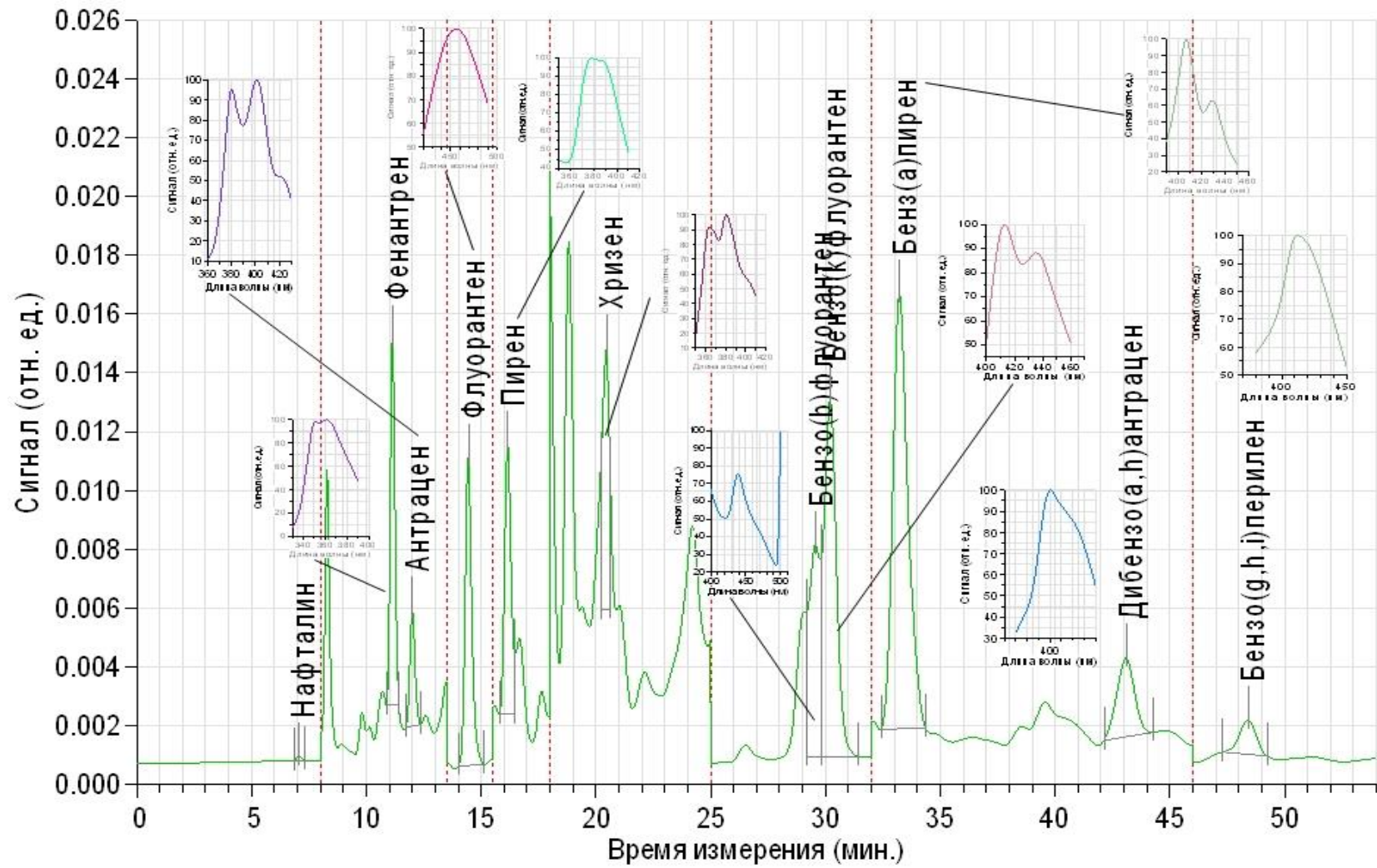


Рис. 3.7. Хроматограмма образца из р. Фонтанка

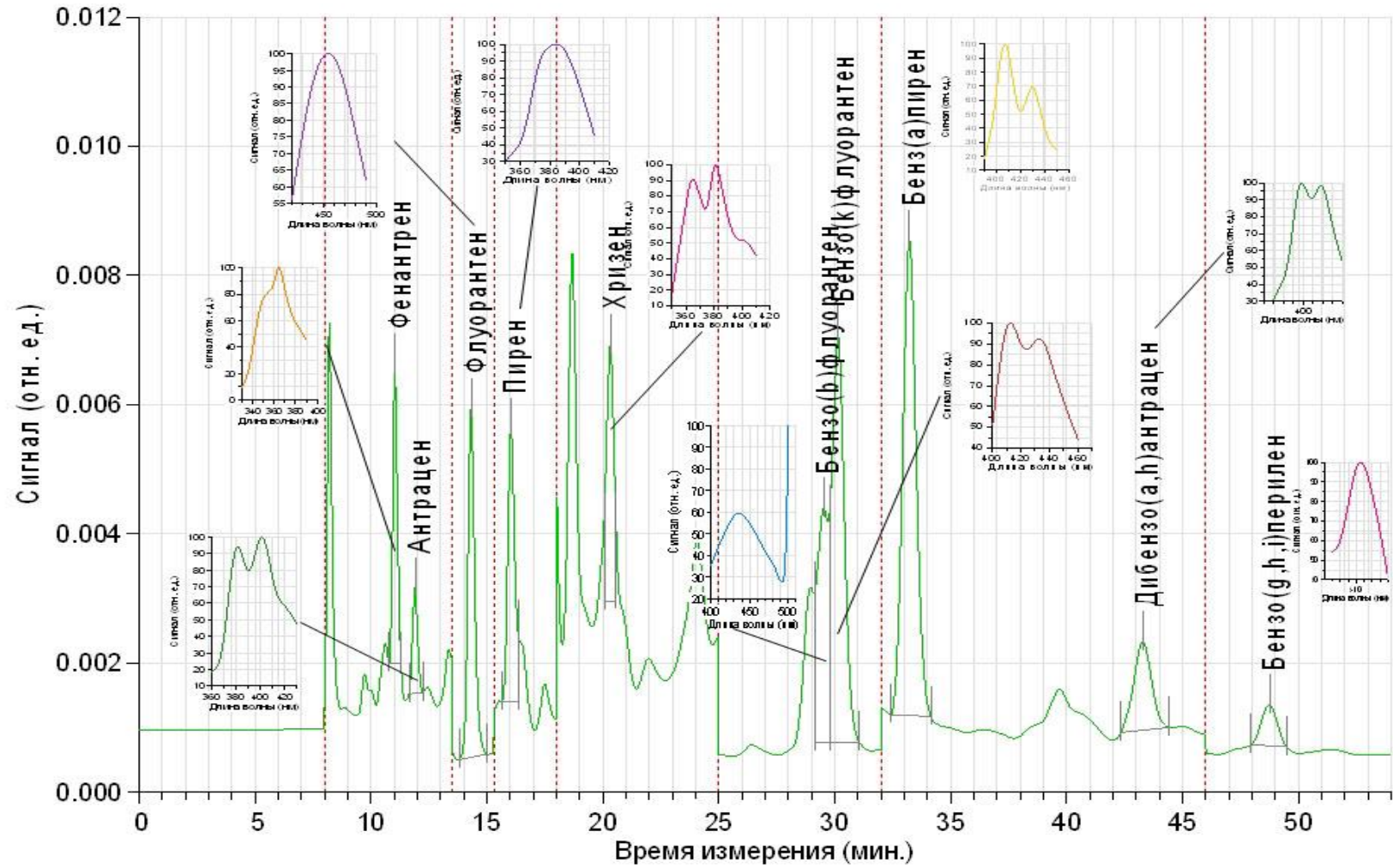


Рис. 3.8. Хроматограмма образца из р. Смоленка

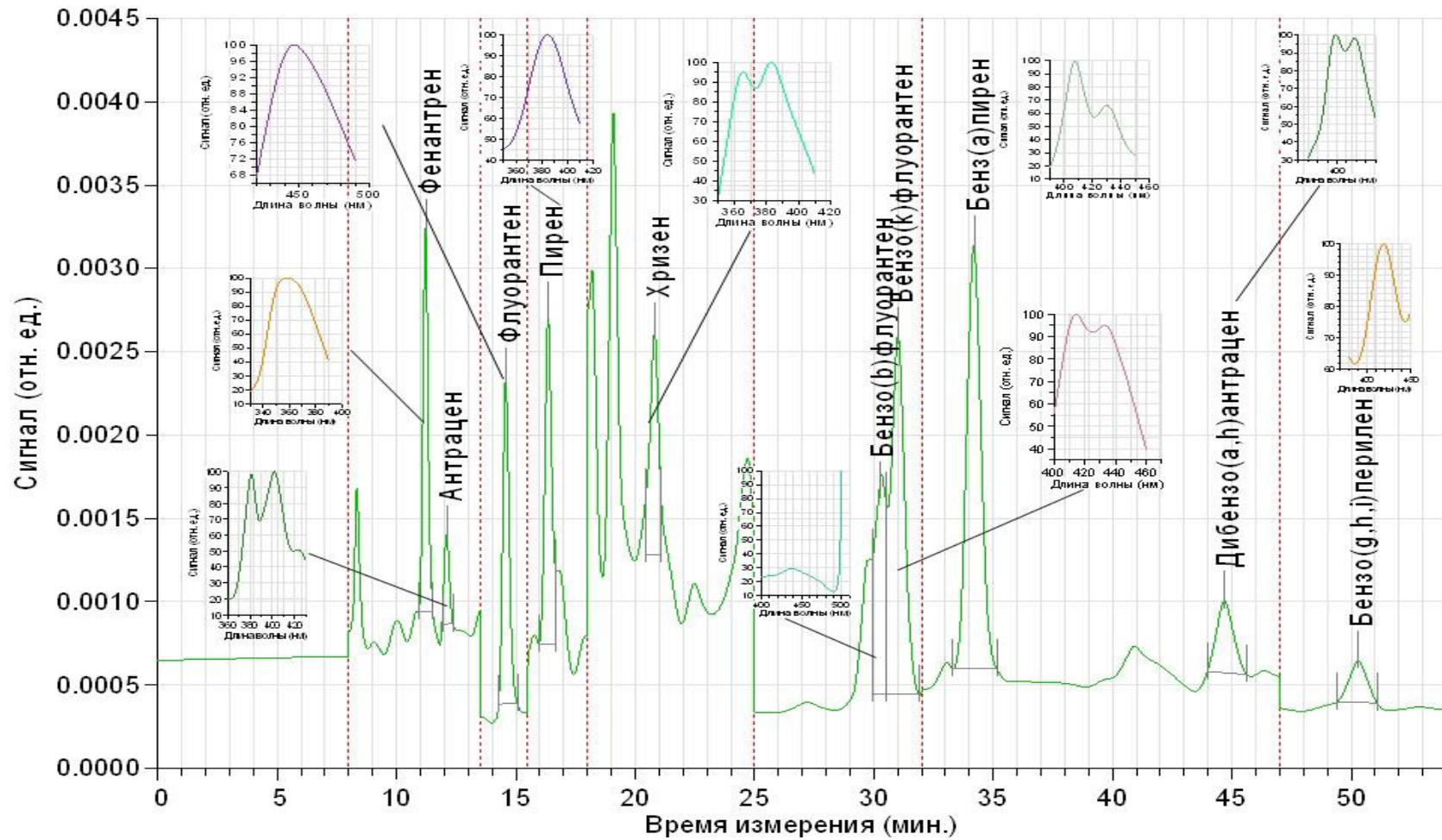


Рис. 3.9. Хроматограмма образца из р. Черная Речка

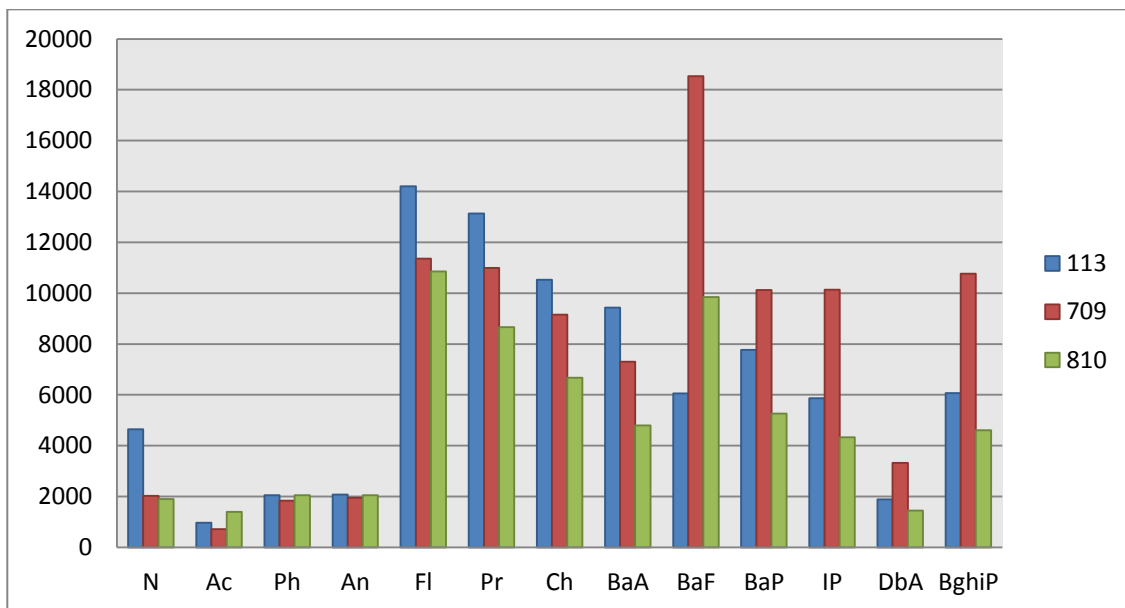


Рис. 3.10. Концентрации ПАУ в образцах методом ГХ-МС, мкг/кг

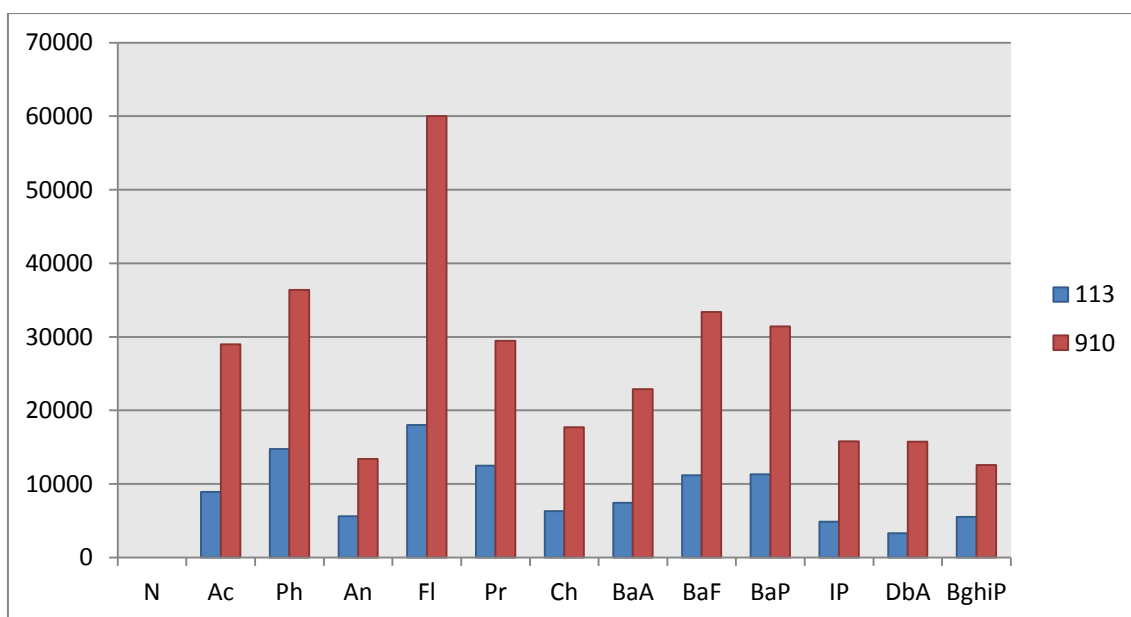


Рис. 3.11. Концентрации ПАУ в образцах методом ВЭЖХ, мкг/кг

Наиболее существенное влияние на результаты оказывает пробоподготовка, различная в использованных методах. При анализе методом ГХ-МС в большинстве образцов содержание легких соединений, характеризующихся низкими значениями давления насыщенного пара (аценафтен, фенантрен, антрацен и, в ряде случаев, флуорантена) оказалось ниже, чем при анализе методом ВЭЖХ, что может быть вызвано разложением этих соединений вследствие воздействия повышенной температуры (110°C) при экстракции. Содержание 5-6-тичленных соединений, прочно связанных с твердой фазой в образцах, при таком способе извлечения

оказывается выше, чем для ВЭЖХ. Таким образом, методика подготовки проб, использованная при анализе методом ГХ-МС, обеспечивает максимальное извлечение наиболее важных с точки зрения решения геоэкологических задач изомеров ПАУ, однако оказалась сопряженной с существенными потерями легких соединений. В то же время подготовка проб, использованная в анализе методом ВЭЖХ, не позволяет извлекать до конца большинство веществ, особенно тех, которые находятся в сорбированном состоянии и являются маркерами техногенного происхождения полиаренов в объектах окружающей среды.

Для разных водных объектов были установлены следующие соотношения индивидуальных соединений, полученные разными методами. В пробах из рек Мойка, Черная Речка, Охта и Екатерингофка более высокие концентрации ПАУ (за исключением фенантрена и аценафтена) были обнаружены при анализе методом газовой хроматографии, наибольший разброс значений выявлен для соединений от хризена до индено/1,2,3-с,д/пирена, наименьший – для антрацена и дибензо/а,х/антрацена (рис. 3.12-3.15).

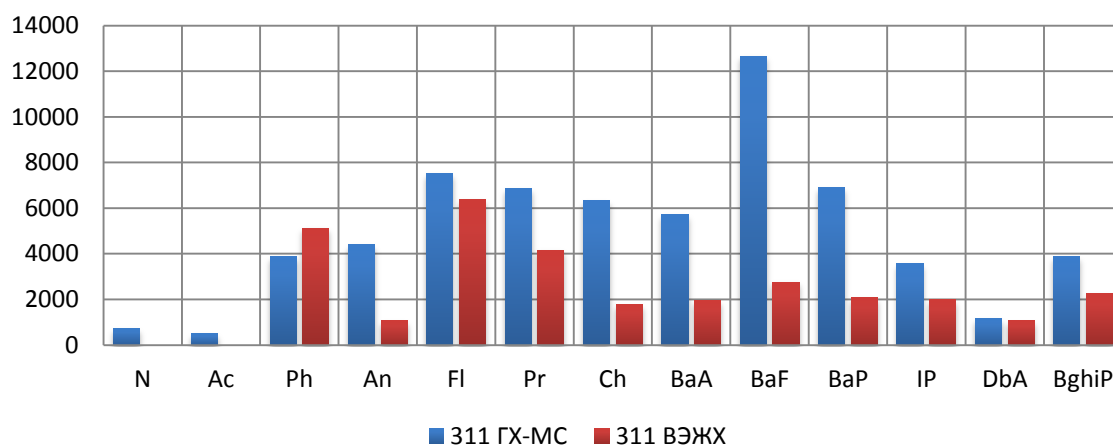


Рис. 3.12. Соотношения концентраций ПАУ в р. Мойка, мкг/кг

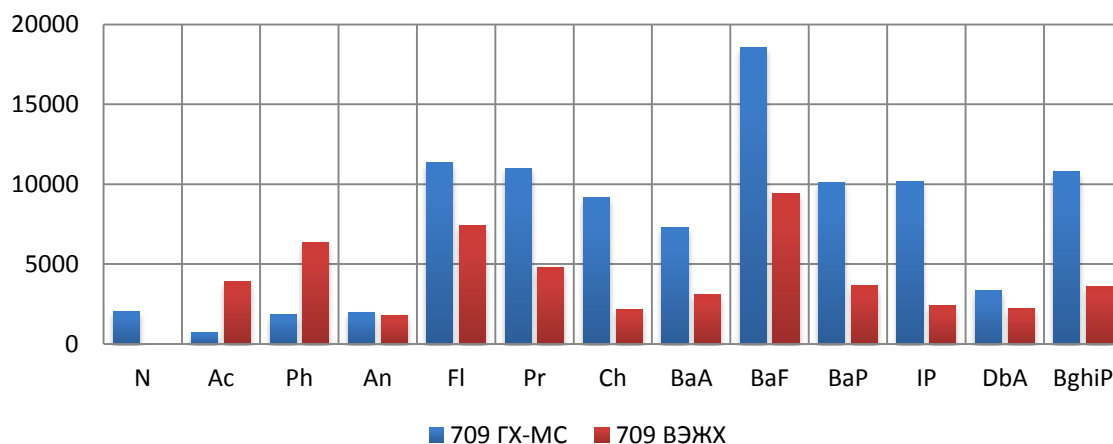


Рис. 3.13. Соотношения концентраций ПАУ в р. Черная Речка, мкг/кг

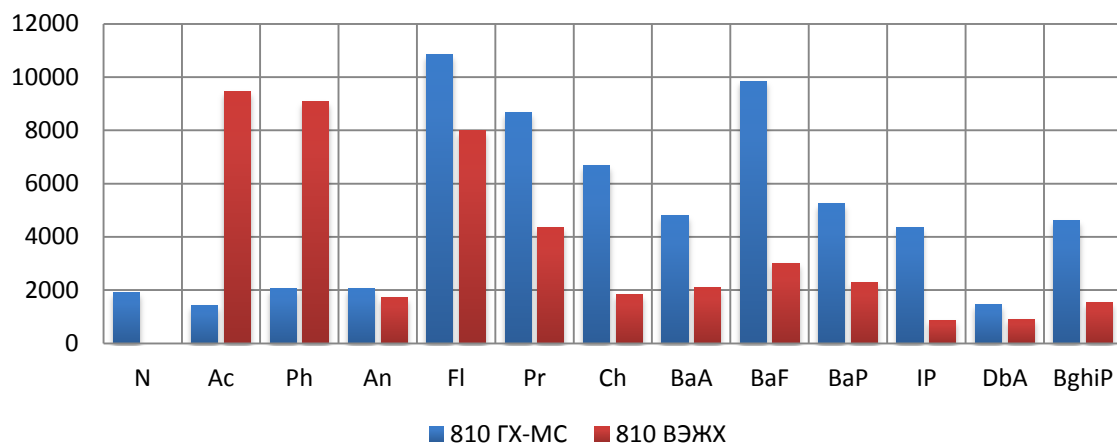


Рис. 3.14. Соотношения концентраций ПАУ в р. Охта, мкг/кг

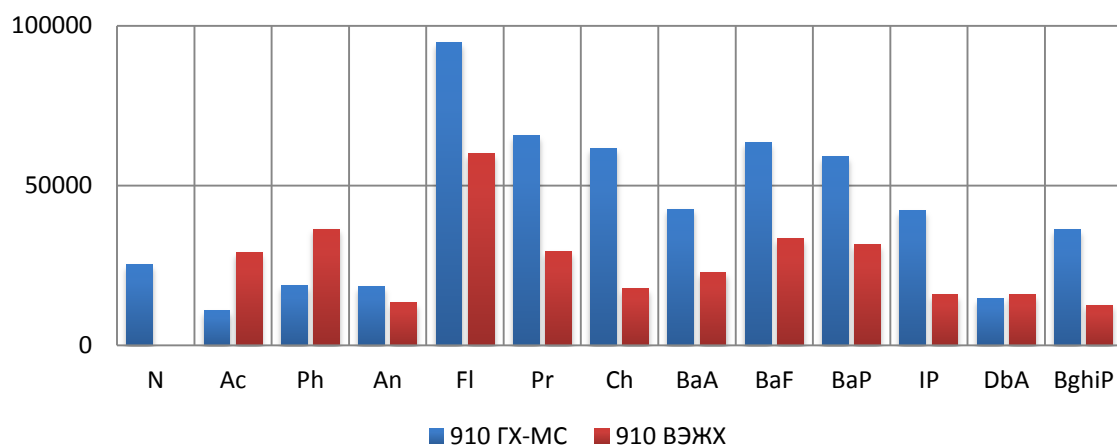


Рис. 3.15. Соотношения концентраций ПАУ в р. Екатерингофка, мкг/кг

Для остальных водотоков получены следующие соотношения результатов: для рек Фонтанка и Смоленка обнаружены незначительные различия в концентрациях индивидуальных полиаренов, исключения составляют аценафтен и фенантрен (рис. 3.16-3.19). Для рек Ждановка и Карповка выявлены существенно более высокие концентрации, полученные методом ВЭЖХ, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, бензо/б/флуорантена и бенз/а/пирена, для остальных соединений значимых различий не обнаружено.

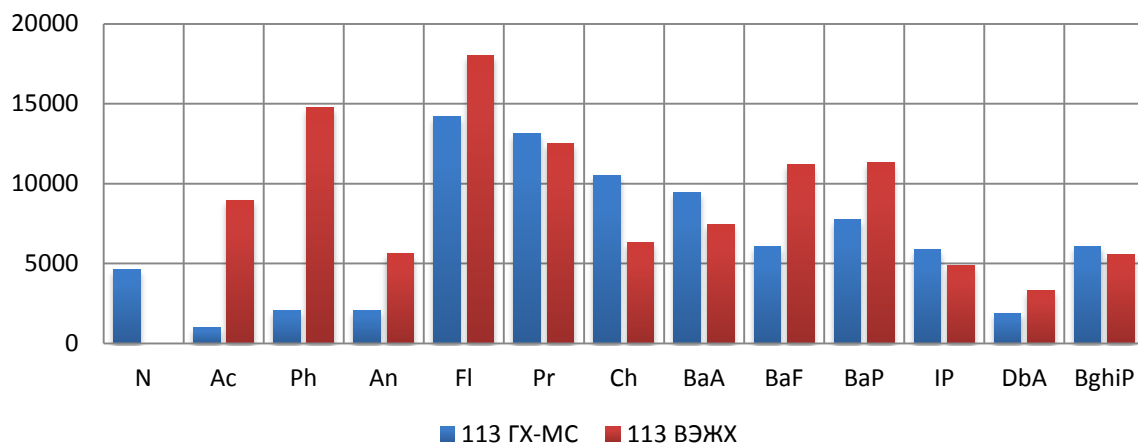


Рис. 3.16. Соотношения концентраций ПАУ в р. Фонтанка, мкг/кг

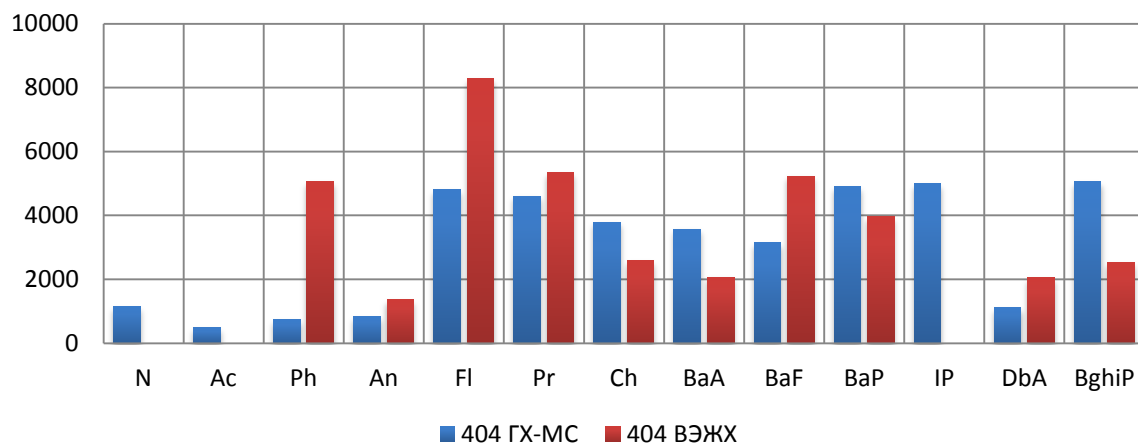


Рис. 3.17. Соотношения концентраций ПАУ в р. Смоленка, мкг/кг

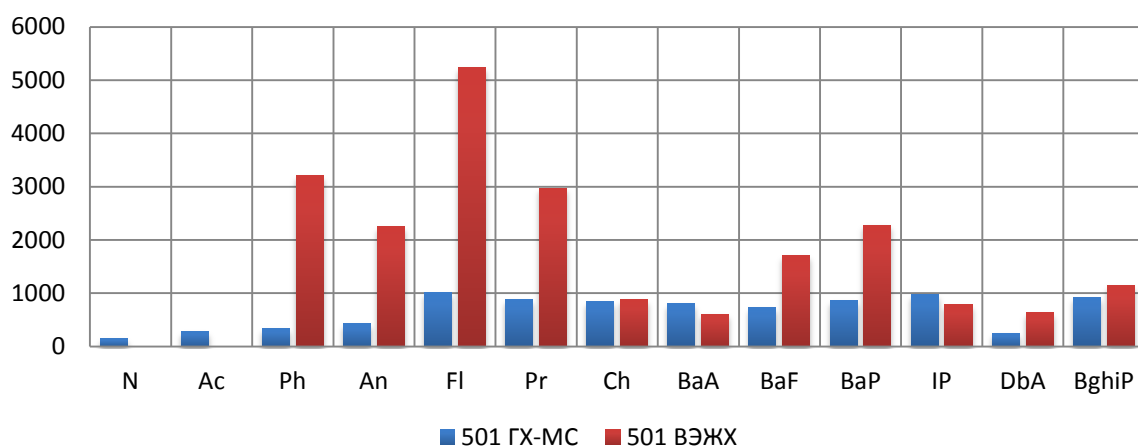


Рис. 3.18. Соотношения концентраций ПАУ в р. Ждановка, мкг/кг

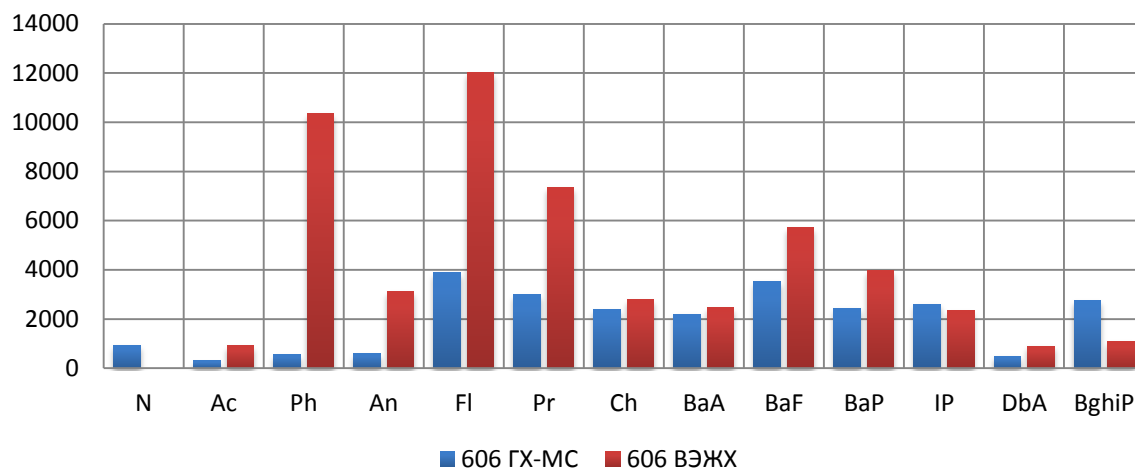


Рис. 3.19. Соотношения концентраций ПАУ в р. Карповка, мкг/кг

Устойчивого превышения концентраций индивидуальных соединений, полученных одним методом, над результатами другого обнаружено не было (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Соотношение суммы ПАУ в образцах

Сумма ПАУ, мкг/кг									
	113	311	404	501	606	709	810	910	r*
ГХ-МС	87474	65407	40342	8747	26570	100314	66767	574123	0,97
ВЭЖХ	109678	30628	38461	21676	53004	50780	45097	317703	
Разница, %	-22,5	72,4	4,8	-85,0	-66,4	65,6	38,7	57,5	

*r – коэффициент корреляции

Разница в концентрациях суммы полиаренов достигает для некоторых образцов 100% и более. При этом величина разброса между результатами для разных методов анализа не зависит от концентрации ПАУ в пробе. Таким образом, несмотря на устойчивую корреляцию между результатами разных методов, сумма ПАУ в образцах, проанализированных разными методами, не всегда отражает уровень техногенного воздействия.

Наиболее объективным способом сравнения применимости описанных методик для оценки экологического состояния водотоков является сопоставление соотношений природных и техногенных изомеров ПАУ. К группе природных относят термодинамические изомеры, имеющие ангулярную структуру колец и поэтому наиболее устойчивые в окружающей среде. Во вторую группу входят кинетические изомеры с линейной последовательностью, обладающие меньшей устойчивостью (табл. 3.5). В случае техногенного поступления полиаренов существенно снижается доля термодинамических изомеров в смеси ПАУ [24].

Наиболее часто применимыми являются соотношения антрацен/178 или An/An+Ph; флуорантен/202 или Fl/Fl+Py; бензо/а/антрацен/228 или BaA/BaA+Cr; индено/1,2,3-

c,d/пирен/276 или Ip/Ip+Bghi, а также отношение концентрации бенз/а/пирена к сумме ПАУ [59, 74, 75, 91, 94, 116, 120]. Перечисленные показатели позволяют выявить возможные источники поступления ПАУ в окружающую среду в зависимости от соотношения соединений различной структуры и устойчивости, а также выделить степень техногенной нагрузки на исследуемый объект. В табл. 3.4 и 3.6 приведены результаты расчета показателей для исследуемых образцов.

Таблица 3.5. Термодинамическая характеристика основных веществ группы ПАУ

Изомеры и их индексация	Тип изомера	Молекулярная масса
Фенантрен (Ph)	термодинамический	178
Антрацен (An)	кинетический	
Пирен (Pr)	термодинамический	202
Флуорантен (Fl)	кинетический	
Хризен (Chr)	термодинамический	228
Бенз/а/антрацен (BaA)	кинетический	
Бензо/е/пирен (BeP)	термодинамический	252
Бензо/а/пирен (BaP)	кинетический	
Бензо/б/флуорантен (BaF)	кинетический	
Бензо/к/флуорантен (BkF)	кинетический	
Бензо/ghi/перилен (BghiP)	термодинамический	276
Индено/123-cd/пирен (IP)	кинетический	
Дибенз(ah)антрацен (DbA)	кинетический	278

Таблица 3.6. Соотношения изомеров ПАУ в исследованных образцах

	113	311	404	501	606	709	810	910	r*
BaP/ΣПАУ									
ГХ-МС	8,9	10,5	12,1	9,8	9,2	10,1	7,9	10,3	0,49
ВЭЖХ	10,3	6,8	10,3	10,5	7,5	7,2	5,0	9,9	
Разница, %	-15,0	42,9	16,3	-6,5	20,5	33,4	44,1	4,2	
An/An+Ph									
ГХ-МС	0,50	0,53	0,53	0,56	0,52	0,52	0,50	0,49	0,54
ВЭЖХ	0,28	0,17	0,21	0,41	0,23	0,22	0,16	0,27	
Разница, %	58,4	101,7	85,6	30,7	76,4	80,3	103,0	58,9	
Fl/Fl+Py									
ГХ-МС	0,52	0,52	0,51	0,53	0,57	0,51	0,56	0,59	0,82
ВЭЖХ	0,59	0,60	0,61	0,64	0,62	0,61	0,65	0,67	
Разница, %	-12,8	-14,4	-17,3	-18,4	-9,3	-17,7	-15,3	-12,7	
BaA/BaA+Cr									
ГХ-МС	0,47	0,47	0,48	0,49	0,48	0,44	0,42	0,41	-0,72
ВЭЖХ	0,54	0,52	0,45	0,41	0,47	0,58	0,53	0,56	
Разница, %	-13,6	-9,1	8,5	18,1	1,7	-27,4	-23,8	-31,7	
Ip/Ip+Bghi									
ГХ-МС	0,49	0,48	0,50	0,51	0,49	0,49	0,48	0,54	0,08
ВЭЖХ	0,47	0,47	-	0,41	0,69	0,40	0,36	0,56	
Разница, %	5,0	2,1		23,0	-34,1	20,2	29,4	-3,5	

*r – коэффициент корреляции

В соотношении $An/An+Ph$ значение $>0,1$ служит индикатором образования ПАУ в результате горения дизельного топлива и мазута, в то время как $<0,1$ характеризует загрязнение углем и сырой нефтью. В соотношении $Fl/Fl+Py$ значения $<0,4$ определяют поступление нефти и нефтепродуктов, от 0,4 до 0,5 – продукты сгорания жидкого топлива, $>0,5$ – продукты сжигания травы, древесины, угля. Значения показателя $BaA/BaA+Cr>0,35$ – индикатор возможного пирогенного происхождения ПАУ. Соотношение $Ip/Ip+Bghi>0,5$ может характеризовать сжигание травы, древесины и угля, $<0,35$ – загрязнение нефтью и нефтепродуктами.

Для исследованных образцов все соотношения ПАУ, кроме $An/An+Ph$, различаются не более чем на 0,1 и находятся в пределах одного характерного диапазона значений, определяющего преимущественно пирогенное происхождение ПАУ. Результаты расчета соотношения $An/An+Ph$ показали существенную (до 2-х раз и более) разницу в значении, но аналогично остальным, также находятся в одном диапазоне. Необходимо отметить, что наиболее информативное для выявления источников соотношение ПАУ – флуорантен/202 – характеризуется наименьшей разницей в результатах для разных методов определения ПАУ. Кроме того, результаты расчета коэффициентов корреляции рассмотренных показателей для разных методов позволили выявить устойчивую связь только для $Fl/Fl+Py$ (0,82). Отношение бенз/а/пирена к сумме полиаренов для всех образцов составляет 5 и более процентов и достигает 10-12% в большинстве образцов вне зависимости от метода анализа. Для этого показателя разница в результатах для ВЭЖХ и ГХ-МС превышает 30% (по модулю) для трех водотоков: р. Мойка, Черная Речка и р. Охта, в остальных образцах разница составляет от 4,2% (р. Екатерингофка) до 20,5% (Карповка). Необходимо отметить, что, несмотря на полученную разницу в соотношении $BaP/\Sigma PAU$, все значения соответствуют высокому и чрезвычайно высокому уровню загрязнения донных осадков [43].

Сравнение между собой абсолютных содержаний, полученных разными методами, может привести к неправильной интерпретации результатов. Наиболее рациональным в рамках данного исследования представляется сопоставление уровней загрязнения, основанное на применении соотношения изомеров ПАУ, при этом наиболее показательными являются отношение флуорантена к сумме флуорантена и пирена, а также отношение бенз/а/пирена к сумме ПАУ. Необходимо отметить, что в работе не производится сопоставление между собой результатов, полученных разными методами, а лишь внутри массива данных, полученных одним методом. Пространственное распределение ПАУ, выявленное на основании данных ГХ-МС оценивается на основе абсолютных содержаний полиаренов, временная динамика накопления этих соединений – также по изменению соотношений изомеров.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕК И КАНАЛОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

4.1. Общая характеристика донных осадков водотоков

За голоценовое время в водотоках Санкт-Петербурга сформировался однотипный фациально-генетический комплекс осадков. Опорный разрез отложений представлен тремя литолого-стратиграфическими комплексами (ЛСК) [44]. 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 алевроито-пелитовых 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 комплекс (ЛСК-3) отвечает индустриальному этапу развития района исследований, в период которого ассимиляционная емкость водотоков оказалась ниже уровня техногенного воздействия. С использованием литолого-стратиграфического метода показано [44, 86, 87], что начало формирования техногенного слоя современных аллювиальных осадков в промышленно развитых районах относится к началу 50-х – 60-х годов прошлого века, что обусловлено резким ростом промышленного производства после окончания II Мировой войны. Сам комплекс на территории исследования представлен текучими илами черного или темно-серого цвета с растительным детритом, запахом нефти и продуктов химических реакций [30, 44, 48]. Мощность этих отложений на водотоках Санкт-Петербурга достигает более 2 м.

Современный комплекс осадков в изученных водотоках неоднороден и зависит от характера источников загрязнения и степени техногенной нагрузки. В водных объектах, принимающих промышленные стоки, в современном комплексе, как правило, выделяется два слоя [48]. Оба представлены миктитамы – смесью пелитовых, алевроитовых и песчаных частиц. В реках Мойка и Фонтанка, а также в каналах Грибоедова и Обводном в нижнем слое (ЛСК 3-1) преобладают песчаные осадки, в верхнем – алевроито-пелитовые отложения. В Обводном канале выражен слой илистых разнозернистых песков черного цвета, насыщенных нефтепродуктами и достигающий мощности 0,6 м. В других изученных водотоках изменения гранулометрического состава по разрезу осадков не существенны, а сами отложения представлены алевроито-пелитовыми фракциями. Отложения ЛСК 3-1 характеризуются большим количеством мусора и

растительных остатков, выраженным загрязнением нефтепродуктами. Цвет отложений – черный. Осадки верхнего слоя (ЛСК 3-2) были в меньшей степени подвержены загрязнению нефтяными углеводородами и характеризуются большим количеством растительных остатков. Цвет отложений может меняться от темно-серого до черного. В общей массе современные осадки – текуче-творожистой консистенции, с высокой степенью загазованности (CH_4 , CO_2). Для них характерен верхний полужидкий, флокулированный слой. В ряде водотоков ЛСК 3-1 вмещает прослой алеврито-пелитовых разномеристых песков с высоким содержанием нефтяных углеводородов, хорошо устанавливаемых даже визуально.

В реках Карповка, Мойка, Фонтанка, на некоторых участках рр. Охта и Ждановка, а также в канале Грибоедова ЛСК 3-1 подстилается слоем осадков с большим количеством ракушечного материала, пропитанного нефтяными углеводородами. Это было вызвано послевоенным ростом промышленного производства и началом широкого использования мазута, в том числе в качестве резервного (а зимой – основного) топлива на электростанциях города в конце 50-х годов прошлого века. Сброс нефтепродуктов приводил к гибели живых организмов, битумизации техногенного осадочного материала, способствующей росту его устойчивости к размыву и послужившей одной из причин накопления техногенных илов.

Повсеместно или на отдельных участках рр. Карповка, Мойка, Ждановка, Фонтанка, Пряжка, Смоленка и в канале Грибоедова выявлена особенность, которая не отмечалась ранее [49]: зеленовато-серый цвет самого поверхностного слоя (0-3 см) осадков. Это – свидетельство устойчивых окислительных условиях в придонных водах перечисленных водотоков. Данное обстоятельство позволяет говорить, что в последние годы в связи со снижением объема сброса сточных коммунально-бытовых и промышленных вод в водотоках города сложились более благоприятные экологические условия по сравнению с предыдущим этапом индустриального развития городской гидросферы.

По результатам полевых работ, в задачи которых входило определение мощности техногенных илов, выполнены расчеты [48] общего объема современных техногенных осадков, накопленных в исследованных водотоках центральной части Санкт-Петербурга. Их масса составила более 806 тыс. м^3 . Из этого количества три четверти илов сосредоточено в четырех водотоках: рр. Екатерингофка (217,5 тыс. м^3), Охта (161,5), Мойка (82,6) и в Обводном канале (152,6 тыс. м^3) (табл. 17).

Исходя из максимальной и расчетной средней мощности ЛСК-3 и времени формирования комплекса, были получены скорости осадконакопления и среднее значение потока абсолютных масс (табл. 4.1) – основные литодинамические признаки техноседиментогенеза [43].

Таблица 4.1. Литодинамические показатели в пределах изученных акваторий рек и каналов Санкт-Петербурга (по: [28, 48])

Водоток	Общий объем современных осадков, м ³	Скорости осадконакопления, см/год (максимальные/средние)	Среднее значение потока абсолютных масс, кг/м ² ·год
Р. Екатерингофка	217450	4,0/1,8	16,4
Р. Ждановка	13160	0,40/0,24	2,1
Канал Грибоедова	37162	0,9/0,55	4,5
Р. Карповка	20900	1,0/0,58	4,8
Р. Мойка	82590	2,2/1,0	8,0
Обводный канал	152575	3,0/2,4	20,4
Р. Охта	161470	3,3/1,1	9,3
Р. Пряжка	13365	0,70/0,53	4,3
Р. Смоленка	19080	0,90/0,50	4,0
Р. Фонтанка	74965	2,0/0,53	4,5
Р. Черная Речка	13550	0,80/0,54	4,8

В рр. Екатерингофка, Карповка, Охта, Мойка, Фонтанка и в Обводном канале скорости осадконакопления составляют более 1 см/год. Эта величина отвечает условиям техноседиментогенеза. Такие высокие скорости осадконакопления повсеместно выражены в Обводном канале и р. Екатерингофке, где даже средние значения скоростей достигают величин 1,8-2,4 см/год. В рр. Фонтанка и Карповка скорости осадконакопления более 1 см/год зафиксированы на отдельных участках акватории. В остальных водотоках значения средних скоростей седиментации близки к величине, составляющей 0,5 см/год.

Рассчитанные значения потока абсолютных масс позволяют выделить три группы водотоков (см. табл. 4.1). Первая и самая многочисленная группа – рр. Фонтанка, Пряжка, Смоленка, Черная Речка, Карповка и канал Грибоедова характеризуется значением потока абсолютных масс в узком диапазоне от 4,0 до 4,8 кг/м²·год. Эти водотоки в основном протекают в пределах сплошной городской застройки. Сбросы промышленных сточных вод в них отсутствуют или их объемы невелики. Водотоки этой группы по среднему показателю потока абсолютных масс можно отнести к водным объектам с природно-техногенным режимом осадконакопления (табл. 4.2). Во вторую группу вошли рр. Мойка и Охта, значения потока абсолютных масс которых достигают 10 кг/м²·год. По данному показателю реки Мойка и Охта отвечают переходному режиму осадконакопления: от природно-техногенного к техногенному. Однако в нижнем течении этих водотоков величина потока превышает значение 11 кг/м²·год,

что позволяет отнести устьевые участки рр. Охта и Мойка по этому признаку к зоне техноседиментогенеза.

Третья группа включает Обводный канал и р. Екатерингофку, имеющих экстремально высокие значения показателя (более $16 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{год}$), что свидетельствует о сформировавшемся режиме техноседиментогенеза на всем протяжении водотоков.

Таблица 4.2 Ориентировочная оценка потоков абсолютных масс осадочного материала ($\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$) в разных условиях седиментации (по: [42])

Характер акваторий	Условия седиментации		
	Природные (фоновые)	Лавинные и природно-техногенные	Техногенные
Открытые акватории	менее 500	500-5500	более 5500
Заливы, бухты, устьевые области рек	менее 2500	2500-11000	более 11000

В ряду изученных водных объектов по литодинамическим показателям особняком стоит р. Ждановка, где в целом преобладают природные процессы седиментогенеза.

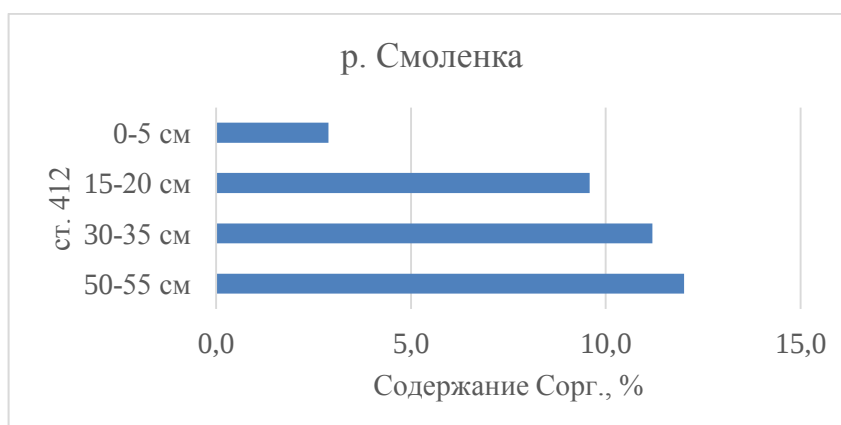
Одними из наиболее выраженных общих геохимических показателей загрязнения водотоков (уровня техногенной нагрузки) служит концентрация органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) и нефтяных углеводородов (НУ). В связи с этим во всех пробах были определены общее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ и НУ.

Содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в донных осадках рек и каналов центральной части СПб меняется в очень широких пределах от 1,8 до 15,4%. Наибольшие концентрации отмечены в отложениях рр. Охта, Екатерингофка и Черная Речка (табл. 4.3). Минимальные значения содержаний зафиксированы в осадках рр. Фонтанка и Ждановка. Важной особенностью является характер распределения органического углерода по разрезу осадков ЛСК-3. Во всех водотоках (за исключением р. Фонтанки) нижние слои характеризуются более высоким содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ (рис. 4.1). При этом в некоторых из них пик концентраций приходится на начало 70-х годов XX века (Смоленка, Черная Речка), в других на середину 80-х годов (Охта, Екатерингофка, Мойка). Видимо, тренд изменения содержания органического углерода отвечает особенностям системы водоотведения на каждом конкретном водотоке. В целом же можно отметить, что общая тенденция уменьшения концентрации $\text{C}_{\text{орг}}$ в самом верхнем слое по сравнению с подстилающими осадками свидетельствует о снижении общей техногенной нагрузки на водотоки города в последние годы.

Таблица 4.3. Содержание органического углерода (Сорг.) и нефтяных углеводородов (НУ) в донных осадках рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга (по: [28, 30, 48])

Водоток	Среднее содержание Сорг., %	Содержание НУ в поверхностном слое, мг/кг		Накопленное количество НУ, т
		среднее	диапазон	
Р. Екатерингофка	9,5	10 955	4115-31785	2107
Р. Ждановка	3,0	1 840	345-3380	18,4
Канал Грибоедова	6,4	1 760	325-2995	61,1
Р. Карповка	4,7	4 330	1130-14845	81,7
Р. Мойка	6,0	1 610	225-3430	100,4
Обводный канал	5,3	7 475	1945-17935	903
Р. Охта	13,2	5 120	630-8575	563
Р. Пряжка	3,6	2 270	1940-2775	26,6
Р. Смоленка	6,6	5 600	655-27775	204
Р. Фонтанка	2,9	6 280	945-26 315	342
Р. Черная Речка	9,7	9 305	1430-18015	132,6

Концентрация нефтяных углеводородов в донных отложениях рек и каналов центральной части города в 10-1000 раз превышает фоновое содержание, установленное в осадках среднего течения р. Нева (63,5 мг/кг). На отдельных участках водотоков, подверженных максимальному загрязнению, содержание НУ достигает более 3,0% (р. Екатерингофка). Среднее содержание углеводородов в изученных водотоках города в поверхностном слое осадков составляет от 1,0 до 0,2% от сухого вещества.



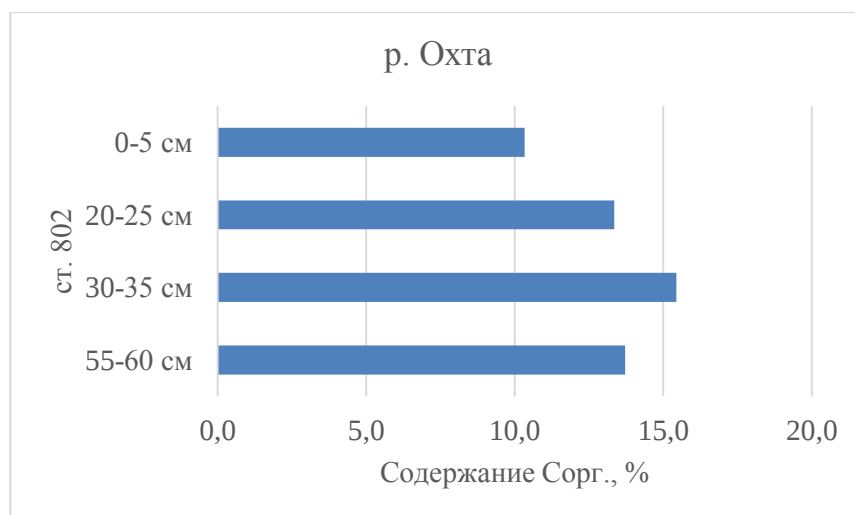
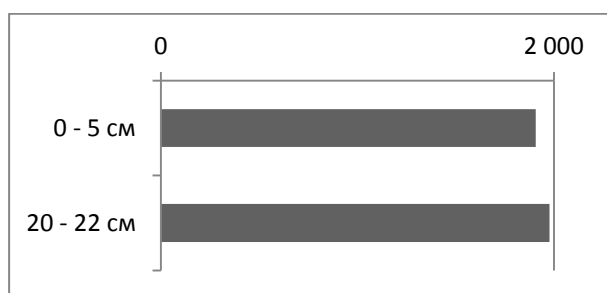
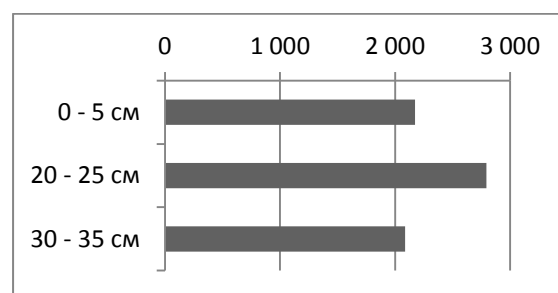


Рис. 4.1. Пример распределения содержания органического углерода в разрезе донных осадков рек Смоленка и Охта

Изучение содержания нефтяных углеводородов по разрезу донных отложений водотоков показало значительное уменьшение концентраций в самом верхнем слое по сравнению с нижележащими современными осадками: в р. Екатерингофка - в 2 раза, в реках Карповка, Мойка и в Обводном канале, - в 3, в р. Черная Речка - в 4, в канале Грибоедова - в 2-5, в р. Смоленка - в 5-17 раз. Относительная стабильность содержания НУ по разрезу осадков ЛСК-3 отмечена только в рр. Охта, Ждановка и Фонтанка (рис. 4.2). В целом тренд снижения содержания НУ (аналогично содержанию Сорг), характерный для большинства изученных водотоков, позволяет говорить об уменьшении техногенной нагрузки на водные объекты города в последние годы, подтверждая таким образом статистические данные по сбросу НУ (см. рис. 2.5).



Река Фонтанка



Река Охта

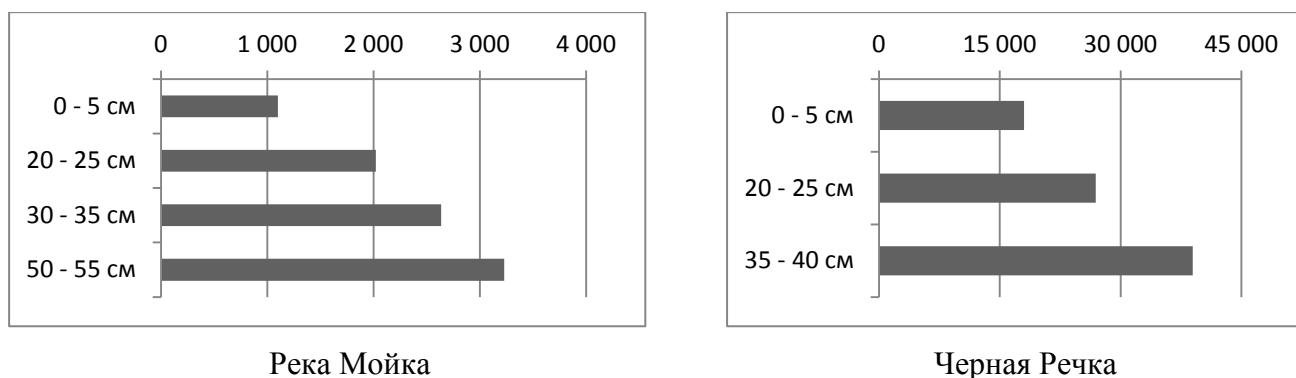


Рис. 4.2. Пример распределения концентрации нефтяных углеводородов (мг/кг) в разрезе донных отложений водотоков

По результатам исследований был рассчитан накопленный объем нефтяных углеводородов в реках и каналах центральной части города. Он составил более 4500 тонн. Эта масса соответствует вместимости 68 железнодорожных цистерн [28]. Из рассчитанного объема почти половина сосредоточена в осадках р. Екатерингофка (см. табл. 4.3).

Таким образом, литодинамические показатели осадконакопления (общий объем накопленных современных осадков, скорости осадконакопления, поток абсолютных масс), раскрывающие уровень техногенеза, распределение и концентрация органического углерода и нефтяных углеводородов позволяют провести предварительное ранжирование изученных рек и каналов по выраженности процессов техноседиментогенеза, т. е. уровню общей техногенной нагрузки, испытываемой водотоками: Екатерингофка >> Охта ≈ Обводный канал >> Черная Речка > Мойка > Фонтанка ≈ Смоленка ≈ Карповка > Канал Грибоедова > Пряжка > Ждановка. Все перечисленные признаки подтверждают общую тенденцию снижения техногенной нагрузки на водотоки города в последние несколько лет.

4.2. ПАУ в компонентах водных экосистем рек и каналов Санкт-Петербурга

4.2.1. Состав и содержание ПАУ в воде

В воде изученных водотоков были обнаружены все анализируемые соединения в концентрациях от единиц до сотен нг/л (табл. 4.4, 4.5)

Наибольшей концентрацией ПАУ характеризуются рр. Екатерингофка, Пряжка, Смоленка, Охта и Обводный канал. Также на этих водотоках (кроме Екатерингофки и Пряжки) наблюдается значительный разброс значений суммы ПАУ. Наименьшие значения суммы ПАУ установлены в р. Ждановка (105 нг/л) и в р. Мойка (209 нг/л), наибольшие – в Черной Речке (732 нг/л) и в р. Смоленка (845 нг/л).

Таблица 4.4. Содержание суммы веществ группы ПАУ и бенз/а/пирена в воде исследованных водотоков, нг/л

	Сумма ПАУ	Бенз/а/пирен
	Диапазон содержания	Диапазон содержания
Р. Екатерингофка	499	44
Р. Ждановка	101 - 299	<0,5 - 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	<0,5 - 41

Близкие и даже превышающие приведенные выше концентрации ПАУ были обнаружены в малых реках водосбора Финского залива в пределах Ленинградской области (Ломоносовский, Выборгский р-ны) [61]. Сумма 16 ПАУ для рек в разные сезоны года составила осенью 0,24-0,84 мкг/л для южного побережья и 0,15-0,17 мкг/л для северного побережья, в весеннее время - 0,33-1,28 мкг/л для южного и 0,49-0,58 мкг/л для северного побережья. Доминирующими в смеси ПАУ в холодное время года были соединения, имеющие преимущественно антропогенное происхождение, в то время как в летние месяцы преобладали полиарены природного происхождения.

Представляет интерес сравнение суммарных концентраций ПАУ с данными, полученными для других регионов. Так в Азовском море содержание суммы ПАУ в водах Керченского пролива не превышало 70 нг/л, в остальной части, по разным оценкам, от 6 до 12 нг/л [12, 18]; в заливе Петра Великого концентрации суммы полиаренов находились в пределах 3,7-15,6 нг/л [80]. В водах р. Сена по мере удаления от Парижа содержание суммы ПАУ изменялось от 126 до 63 нг/л, причем до 70% составляли легкие ПАУ [92].

В составе смеси ПАУ в Санкт-Петербурге почти повсеместно доминирует фенантрен (табл. 4.5), достигая в некоторых водотоках более 50% от концентрации всех соединений, что возможно обусловлено его высокой, по сравнению с другими соединениями, растворимостью в воде (см. табл. 1.1) и содержанием в выбросах большинства производств и автотранспорта. Исключение составляют образцы с верхнего течения р. Смоленка, где преобладающим соединением служит антрацен, а также р. Карповка в районе ул. Газовая, где наряду с фенантrenom в больших концентрациях обнаружены флуорантен и бензо/ghi/перилen – типичные соединения выбросов автотранспорта. В целом в воде, по сравнению с донными

осадками, преобладают более легкие 2-4-циклические полиарены, обладающие лучшей растворимостью.

Таблица 4.5. Концентрации ПАУ в исследованных водотоках (в числителе – абсолютное содержание, нг/л; в знаменателе – относительное, %)

	N	Ac	Ph	An	Fl	Pr	Ch	BaA	BbF	BkF	BaP	IP	DbA	BghiP	Сумма
Фонтанка															
B27	$\frac{17}{7,1}$	$\frac{4}{1,9}$	$\frac{126}{54,3}$	$\frac{15}{6,6}$	$\frac{23}{10,1}$	$\frac{17}{7,4}$	$\frac{9}{3,8}$	$\frac{2}{0,9}$	$\frac{9}{4,0}$	$\frac{2}{0,7}$	$\frac{3}{1,3}$	<0,5	$\frac{4}{1,9}$	<0,5	232
Мойка															
B32	$\frac{11}{5}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{100}{48}$	$\frac{10}{5}$	$\frac{19}{9}$	$\frac{27}{13}$	$\frac{21}{10}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{4}{2}$	<0,5	$\frac{4}{2}$	<0,5	209
B33	<0,5	$\frac{4}{2}$	$\frac{124}{48}$	$\frac{13}{5}$	$\frac{28}{11}$	$\frac{19}{7}$	$\frac{43}{17}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{9}{3}$	$\frac{4}{2}$	<0,5	260
B35	$\frac{23}{6,7}$	$\frac{7}{2,2}$	$\frac{132}{38,9}$	$\frac{15}{4,5}$	$\frac{77}{22,8}$	$\frac{41}{12,2}$	$\frac{19}{5,5}$	$\frac{5}{1,6}$	$\frac{12}{3,4}$	$\frac{1}{0,3}$	$\frac{1}{0,4}$	<0,5	$\frac{4}{1,1}$	$\frac{2}{0,4}$	340
B34	$\frac{27}{8,1}$	$\frac{9}{2,6}$	$\frac{175}{52,8}$	$\frac{21}{6,3}$	$\frac{26}{8,0}$	$\frac{20}{6,1}$	$\frac{25}{7,5}$	$\frac{8}{2,3}$	$\frac{9}{2,7}$	$\frac{1}{0,4}$	$\frac{2}{0,7}$	<0,5	$\frac{6}{1,7}$	$\frac{2}{0,7}$	331
Пряжка															
B31	$\frac{33}{5,3}$	$\frac{9}{1,4}$	$\frac{186}{29,6}$	$\frac{21}{3,4}$	$\frac{110}{17,6}$	$\frac{88}{14,0}$	$\frac{64}{10,3}$	$\frac{26}{4,1}$	$\frac{39}{6,2}$	$\frac{8}{1,3}$	$\frac{18}{2,8}$	$\frac{10}{1,6}$	$\frac{4}{0,7}$	$\frac{10}{1,6}$	627
Канал Грибоедова															
B28	$\frac{22}{4,4}$	$\frac{6}{1,1}$	$\frac{231}{47,0}$	$\frac{28}{5,7}$	$\frac{83}{16,9}$	$\frac{41}{8,4}$	$\frac{40}{8,3}$	$\frac{9}{1,9}$	$\frac{17}{3,5}$	$\frac{4}{0,8}$	$\frac{6}{1,2}$	<0,5	$\frac{4}{0,8}$	<0,5	490
B29	$\frac{32}{15,4}$	$\frac{6}{2,7}$	$\frac{78}{38,0}$	$\frac{10}{4,7}$	$\frac{16}{7,6}$	$\frac{23}{11,4}$	$\frac{15}{7,5}$	$\frac{3}{1,4}$	$\frac{9}{4,3}$	$\frac{1}{0,4}$	$\frac{4}{2,0}$	$\frac{2}{1,0}$	$\frac{5}{2,2}$	$\frac{3}{1,2}$	206
B30	$\frac{13}{6,9}$	$\frac{4}{2,0}$	$\frac{86}{43,8}$	$\frac{10}{5,3}$	$\frac{20}{10,1}$	$\frac{23}{11,9}$	$\frac{22}{11,3}$	$\frac{3}{1,4}$	$\frac{8}{4,3}$	$\frac{1}{0,5}$	$\frac{1}{0,7}$	<0,5	$\frac{4}{1,8}$	<0,5	196
Смоленка															
B21	<0,5	$\frac{4}{1,2}$	$\frac{94}{31,9}$	$\frac{17}{5,6}$	$\frac{54}{18,3}$	$\frac{29}{9,8}$	$\frac{4}{1,2}$	$\frac{13}{4,3}$	$\frac{36}{12,3}$	$\frac{7}{2,3}$	$\frac{16}{5,5}$	$\frac{6}{2,1}$	$\frac{5}{1,8}$	$\frac{11}{3,6}$	295
B22	<0,5	$\frac{5}{2,6}$	$\frac{80}{44,8}$	$\frac{9}{5,3}$	$\frac{19}{10,5}$	$\frac{29}{16,2}$	$\frac{10}{5,7}$	$\frac{6}{3,5}$	$\frac{10}{5,6}$	$\frac{1}{0,7}$	$\frac{3}{1,7}$	<0,5	$\frac{3}{1,8}$	$\frac{3}{1,6}$	178
B23	$\frac{35}{9,5}$	$\frac{5}{1,4}$	$\frac{142}{38,6}$	$\frac{42}{11,4}$	$\frac{27}{7,4}$	$\frac{38}{10,2}$	$\frac{15}{4,1}$	$\frac{10}{2,7}$	$\frac{25}{6,8}$	$\frac{4}{1,1}$	$\frac{8}{2,3}$	<0,5	$\frac{7}{1,9}$	$\frac{9}{2,4}$	368
B24	$\frac{18}{2,2}$	$\frac{13}{1,5}$	$\frac{92}{10,9}$	$\frac{641}{75,9}$	$\frac{22}{2,7}$	$\frac{30}{3,6}$	$\frac{13}{1,5}$	н/д	$\frac{9}{1,1}$	$\frac{3}{0,3}$	$\frac{4}{0,5}$	<0,5	<0,5	<0,5	845
Ждановка															
B18	$\frac{14}{13,3}$	$\frac{3}{2,7}$	$\frac{33}{31,7}$	$\frac{2}{1,7}$	$\frac{11}{10,4}$	$\frac{11}{10,0}$	$\frac{17}{16,3}$	$\frac{5}{4,3}$	$\frac{5}{5,0}$	$\frac{1}{1,4}$	<0,5	<0,5	$\frac{3}{3,2}$	<0,5	105
B19	$\frac{41}{19,3}$	$\frac{5}{2,1}$	$\frac{55}{26,0}$	$\frac{7}{3,2}$	$\frac{14}{6,7}$	$\frac{26}{12,4}$	$\frac{15}{6,9}$	$\frac{3}{1,4}$	$\frac{8}{3,9}$	$\frac{2}{0,8}$	$\frac{34}{15,8}$	<0,5	$\frac{3}{1,5}$	<0,5	213

	N	Ac	Ph	An	Fl	Pr	Ch	BaA	BbF	BkF	BaP	IP	DbA	BghiP	Сумма
B20	$\frac{28}{8,9}$	$\frac{9}{2,8}$	$\frac{122}{39,2}$	$\frac{13}{4,3}$	$\frac{41}{13,2}$	$\frac{41}{13,2}$	$\frac{20}{6,4}$	$\frac{4}{1,2}$	$\frac{12}{3,8}$	$\frac{2}{0,7}$	$\frac{7}{2,4}$	<0,5	$\frac{7}{2,3}$	$\frac{5}{1,7}$	311
Карповка															
B14	$\frac{36}{22,0}$	$\frac{5}{3,3}$	$\frac{49}{30,0}$	$\frac{6}{3,5}$	$\frac{15}{9,2}$	$\frac{21}{12,6}$	$\frac{8}{4,9}$	$\frac{3}{1,9}$	$\frac{7}{4,1}$	$\frac{2}{1,3}$	$\frac{4}{2,7}$	<0,5	$\frac{3}{1,9}$	$\frac{4}{2,6}$	163
B15	$\frac{39}{9,2}$	$\frac{5}{1,1}$	$\frac{58}{13,8}$	$\frac{7}{1,7}$	$\frac{54}{12,9}$	$\frac{45}{10,6}$	$\frac{16}{3,9}$	$\frac{14}{3,3}$	$\frac{54}{12,9}$	$\frac{25}{5,9}$	$\frac{22}{5,3}$	$\frac{25}{6,0}$	$\frac{11}{2,7}$	$\frac{45}{10,8}$	420
B16	$\frac{43}{16,4}$	$\frac{7}{2,5}$	$\frac{112}{42,6}$	$\frac{11}{4,2}$	$\frac{29}{11,2}$	$\frac{22}{8,3}$	$\frac{9}{3,6}$	$\frac{4}{1,3}$	$\frac{12}{4,5}$	$\frac{2}{0,8}$	$\frac{6}{2,3}$	<0,5	$\frac{6}{2,2}$	<0,5	264
B17	$\frac{70}{24,0}$	$\frac{6}{2,2}$	$\frac{107}{36,7}$	$\frac{11}{3,8}$	$\frac{20}{7,0}$	$\frac{22}{7,5}$	$\frac{23}{7,8}$	$\frac{2}{0,8}$	$\frac{12}{4,0}$	$\frac{2}{0,8}$	$\frac{5}{1,8}$	<0,5	$\frac{6}{2,2}$	$\frac{4}{1,3}$	290
Черная Речка															
B10	$\frac{172}{31,1}$	$\frac{8}{1,4}$	$\frac{134}{24,3}$	$\frac{15}{2,6}$	$\frac{65}{11,7}$	$\frac{57}{10,4}$	$\frac{3}{0,6}$	$\frac{11}{2,0}$	$\frac{32}{5,8}$	$\frac{8}{1,4}$	<0,5	$\frac{22}{4,1}$	$\frac{9}{1,7}$	$\frac{16}{3,0}$	553
B11	$\frac{30}{15,2}$	$\frac{1}{0,7}$	$\frac{44}{22,3}$	$\frac{4}{1,9}$	$\frac{15}{7,7}$	$\frac{27}{13,8}$	$\frac{3}{1,4}$	$\frac{4}{1,8}$	$\frac{10}{5,0}$	$\frac{4}{2,1}$	$\frac{42}{21,1}$	<0,5	$\frac{6}{3,3}$	$\frac{7}{3,7}$	197
B12	$\frac{44}{17,9}$	$\frac{6}{2,4}$	$\frac{75}{30,3}$	$\frac{4}{1,7}$	$\frac{27}{11,0}$	$\frac{30}{12,1}$	$\frac{18}{7,4}$	$\frac{4}{1,7}$	$\frac{4}{1,8}$	$\frac{2}{0,6}$	$\frac{12}{4,8}$	$\frac{9}{3,5}$	$\frac{6}{2,5}$	$\frac{6}{2,5}$	248
B13	$\frac{28}{7,0}$	$\frac{11}{2,8}$	$\frac{148}{37,5}$	$\frac{24}{6,0}$	$\frac{42}{10,7}$	$\frac{39}{9,7}$	$\frac{2}{0,6}$	$\frac{10}{2,5}$	$\frac{30}{7,7}$	$\frac{9}{2,2}$	$\frac{17}{4,2}$	$\frac{10}{2,5}$	$\frac{11}{2,7}$	$\frac{15}{3,8}$	395
Охта															
B6	$\frac{73}{15,0}$	$\frac{9}{1,8}$	$\frac{155}{31,7}$	$\frac{9}{1,9}$	$\frac{27}{5,6}$	$\frac{27}{5,6}$	$\frac{10}{2,0}$	$\frac{16}{3,2}$	$\frac{41}{8,5}$	$\frac{36}{7,4}$	$\frac{24}{4,9}$	$\frac{9}{1,9}$	$\frac{26}{5,3}$	$\frac{25}{5,2}$	489
B7	$\frac{32}{4,4}$	$\frac{13}{1,7}$	$\frac{271}{37,1}$	$\frac{40}{5,5}$	$\frac{79}{10,8}$	$\frac{52}{7,1}$	$\frac{14}{1,8}$	$\frac{22}{3,0}$	$\frac{69}{9,4}$	$\frac{26}{3,5}$	$\frac{46}{6,3}$	$\frac{20}{2,7}$	$\frac{18}{2,4}$	$\frac{30}{4,1}$	732
B8	$\frac{36}{19,0}$	$\frac{4}{1,9}$	$\frac{44}{22,8}$	$\frac{4}{2,1}$	$\frac{15}{7,9}$	$\frac{23}{11,8}$	$\frac{8}{4,4}$	$\frac{6}{3,0}$	$\frac{19}{10,1}$	$\frac{6}{3,1}$	$\frac{12}{6,3}$	$\frac{4}{2,3}$	$\frac{2}{1,0}$	$\frac{9}{4,5}$	192
Екатерингофка															
B3	$\frac{18}{3,5}$	$\frac{10}{1,9}$	$\frac{98}{19,4}$	<0,5	$\frac{27}{5,4}$	$\frac{44}{8,7}$	$\frac{46}{9,0}$	$\frac{20}{4,0}$	$\frac{104}{20,6}$	$\frac{21}{4,1}$	$\frac{44}{8,7}$	$\frac{31}{6,2}$	$\frac{5}{0,9}$	$\frac{39}{7,6}$	507
Обводный канал															
B5	н/д	$\frac{7}{5,7}$	$\frac{37}{29,5}$	$\frac{3}{2,5}$	$\frac{12}{9,2}$	$\frac{26}{20,5}$	$\frac{10}{7,7}$	н/д	$\frac{12}{9,3}$	$\frac{3}{2,1}$	$\frac{4}{3,0}$	$\frac{6}{5,0}$	$\frac{2}{1,6}$	$\frac{5}{3,9}$	125
B1	$\frac{37}{8,6}$	$\frac{15}{3,5}$	$\frac{89}{20,8}$	$\frac{14}{3,4}$	$\frac{35}{8,2}$	$\frac{43}{10,1}$	$\frac{30}{7,1}$	$\frac{19}{4,4}$	$\frac{50}{11,8}$	$\frac{11}{2,5}$	$\frac{29}{6,8}$	$\frac{29}{6,9}$	$\frac{11}{2,5}$	$\frac{15}{3,5}$	428
B2	$\frac{37}{6,5}$	$\frac{7}{1,3}$	$\frac{101}{18,0}$	$\frac{9}{1,6}$	$\frac{52}{9,2}$	$\frac{58}{10,2}$	$\frac{52}{9,2}$	$\frac{24}{4,2}$	$\frac{97}{17,2}$	$\frac{24}{4,2}$	$\frac{32}{5,6}$	$\frac{27}{4,8}$	$\frac{10}{1,8}$	$\frac{36}{6,3}$	564
B4	$\frac{12}{4,9}$	$\frac{6}{2,7}$	$\frac{67}{28,6}$	$\frac{22}{9,2}$	$\frac{25}{10,6}$	$\frac{44}{18,8}$	$\frac{11}{4,5}$	$\frac{6}{2,8}$	$\frac{9}{4,0}$	$\frac{15}{6,2}$	$\frac{6}{2,6}$	<0,5	$\frac{4}{1,8}$	$\frac{7}{3,1}$	234

Концентрация бенз/а/пирена значительно изменяется в пределах водотоков – от менее 1 нг/л до 46 нг/л в р. Охта. Такие концентрации близки к приведенным для Ленинградской

области и для рек крупных городов. В малых реках водосбора Финского залива концентрации бенз/а/пирена меняются от 0,01 до 0,2 нг/л [61], для рек крупного города содержания этого полиарена составляют в среднем 40 нг/л [72]. Концентрация бенз/а/пирена повсеместно, кроме тех образцов, где результаты были ниже чувствительности прибора, превышает ПДК (рис. 4.3).

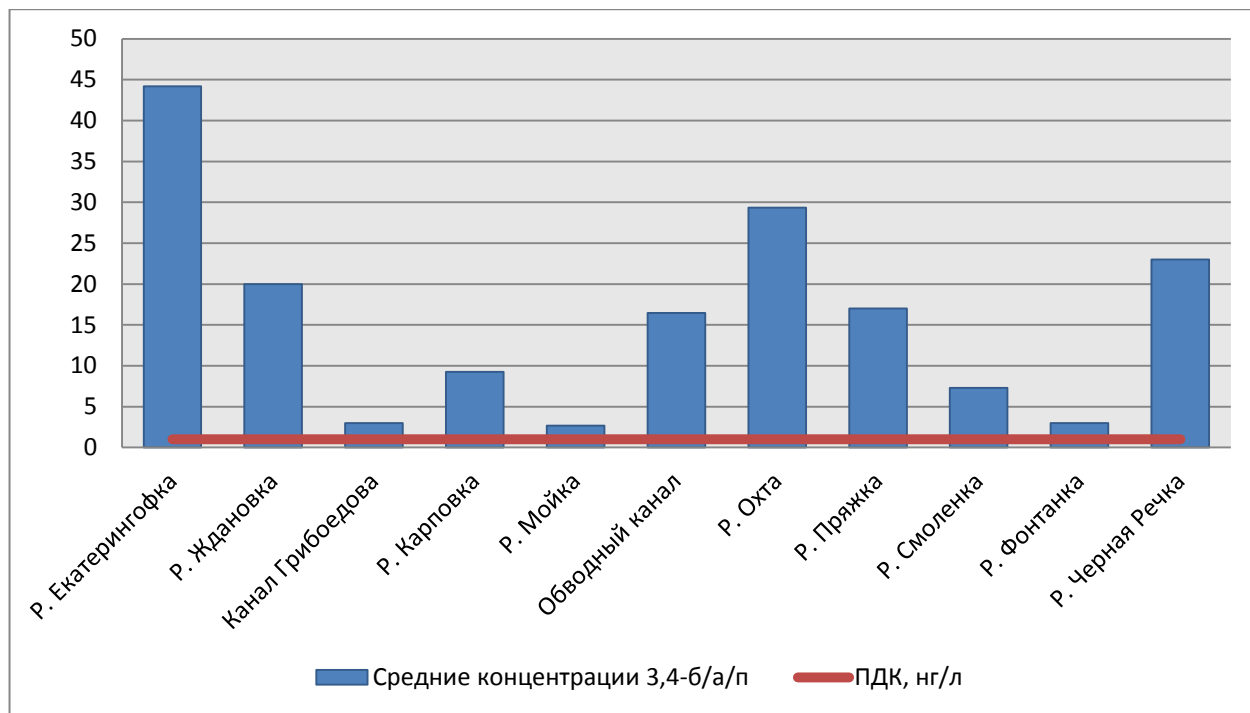


Рис.4.3. Средние концентрации бенз/а/пирена в водотоках, нг/л

Содержание бенз/а/пирена ниже предела чувствительности было обнаружено в двух пробах: в нижнем течении Черной Речки, где доминируют легкие полиарены, поступление которых может быть вызвано разбавлением воды рекой Большая Невка при обратном течении, а также в нижнем течении реки Ждановка, где находятся предприятия пищевой промышленности и радиоэлектроники, не являющиеся источниками бенз/а/пирена. Кроме того, по берегам реки отмечается низкая интенсивность движения автотранспорта.

При анализе относительного содержания полиаренов в воде рек и каналов Санкт-Петербурга можно сделать следующие выводы:

1. Высокая вариабельность относительного содержания изомеров в структуре ПАУ: N – 0,0-31,1%; Ph – 13,8-54,3%; Fl – 5,3-18,3%; BaP – 0,0-21,3%; BbF – 1,0-20,5%; Ch – 0,5-16,5% и т.д.

2. Для водотоков центрального района города (рр.Фонтанка, Мойка, Пряжка и канал Грибоедова) и р. Смоленка преобладающей формулой содержания полиаренов является: Ph>>Fl>Pr.

3. По соотношению среднего относительного содержания легких (2-4-циклических) и тяжелых (5-6-циклических) полиаренов выделяется три группы водотоков:

- доля тяжелых полиаренов менее 15% характерна для рр. Фонтанка (7,8%), Мойка (6,3), Ждановка (13,7), Пряжка (14,2) и канал Грибоедова (8,4%);
- доля тяжелых веществ группы ПАУ от 15 до 25% типична для воды рр. Смоленка (17,7%), Карповка (18,9) и Черная Речка (22,4%);
- доля тяжелых изомеров более 25% установлена в рр. Охта (29,5%), Екатерингофка (48,1) и в Обводном канале (29,3%).

В целом доля тяжелых полиаренов отражает уровень загрязнения водотока ПАУ.

4.2.1. Состав и содержание ПАУ в донных отложениях

Суммарное содержание 15 ПАУ и средние содержания 3,4-бенз/а/пирена в поверхностном слое донных осадков приведены в табл. 4.6. Значения существенно варьируют в пределах одного водотока: от сотен мкг/кг до десятков мг/кг. Наибольшими значениями характеризуются рр. Екатерингофка, Карповка, Мойка, а также Обводный канал; минимальные суммарные концентрации ПАУ обнаружены в канале Грибоедова.

Таблица 4.6. Содержание суммы веществ группы ПАУ и бенз/а/пирена в поверхностных донных осадках рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Водоток	Суммарное содержание, мкг/кг		Содержание бенз/а/пирена, мкг/кг	
	среднее	диапазон	среднее	диапазон
Р. Екатерингофка	143	34,7-574,1	15,7	3,5-59,2
Р. Ждановка	38,6	4,2-78,3	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	20,2-96,2	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

Концентрация бенз/а/пирена в донных отложениях крайне высока и достигает нескольких тысяч мкг/кг. Максимальное содержание вещества было получено в р. Мойка у пересечения с Большой Конюшенной улицей (74,1 мг/кг), в р. Екатерингофка в устье Обводного канала (59,2

мг/кг), в нижнем течении р. Карповка (20,2 мг/кг). Эти концентрации более чем в 1000 раз превышают ПДК бенз/а/пирена в почве (20 мг/кг).

Анализ средних концентраций изученных полиаренов в донных отложениях рек и каналов свидетельствует (табл. 4.7), что во всех водотоках в составе ПАУ доминируют 4-5-циклические соединения (8-15% каждого индивидуального полиарена в сумме ПАУ): флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, бенз/а/пирен, а также сравнительно велико содержание бензо/г,х,и/перилена. 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 поступления ПАУ в водные объекты. При этом высокие концентрации соединений с молекулярной массой более 228 указывают на ведущее значение процессов горения топлива. Относительное содержание индивидуальных веществ в осадках (табл. 4.7) достаточно стабильно для всех водотоков. Общий ряд снижения доли полиаренов в составе ПАУ можно представить следующей последовательностью: флуорантен > пирен > бензо/б/флуорантен > бенз/а/пирен > хризен > бензо(а)антрацен > бензо/г,х,и/перилен > индено/1,2,3с,д/пирен > антрацен > фенантрен > нафталин > дибензо/а,х/антрацен > флуорен > аценафтилен ≈ аценафтен [47]. Согласно данным, полученным для урбанизированных территорий с разной интенсивностью и продолжительностью техногенного воздействия, высокая стабильность состава полиаренов в смеси, вне зависимости от концентрации суммы полиаренов характерна для территорий с гетерогенным загрязнением, в том числе промышленно развитых районов [108].

Сравнение с литературными данными позволяет охарактеризовать полученные концентрации ПАУ как крайне высокие. Так для донных осадков восточно-арктического шельфа (фоновые условия) содержание полиаренов составляет от 3 до 180 мкг/кг, в среднем 40 мкг/кг [60]. Вблизи города Калининград в донных осадках Балтийского моря концентрации ПАУ варьируют в пределах 3,6-57,1 мкг/кг, причем преобладающими являются флуорантен, пирен, а также полиарены геохимического фона: хризен, фенантрен и перилен [40].

Существенно выше концентрации ПАУ в водоемах и водотоках, подверженных антропогенному воздействию. В поверхностном слое донных отложений р. Волга содержание суммы ПАУ, в которой преобладающим являлся флуорантен, достигало 9,2 мг/кг [38, 39]. В донных осадках Северной Двины концентрации ПАУ изменялись от 74 мкг/кг до 600 мкг/кг, достигая максимальных значений в районах со значительным антропогенным воздействием [36]. Концентрации суммы ПАУ, близкие в своих максимальных значениях к полученным нами, были зафиксированы в малых реках Москвы, где наиболее высокие содержания ПАУ составляли 28352 мкг/кг [22], а также в донных осадках урбанизированных

территорий Европы. В осадках каналов г. Делфт (Нидерланды) суммарные концентрации полиаренов составили 5,1 – 88 мг/кг [105], в притоках реки Одер на территории Польши – до 19 мг/кг [103], в трансграничных водотоках на территории Франции и Бельгии – до 96 мг/кг [100]. Доминирующими в смеси полиаренов в донных отложениях рек Москвы являлись бензо/б/флуорантен, флуорантен и бензо/г,х,и/перилен, причем, как и для водотоков Санкт-Петербурга, соотношение ПАУ в смеси оставалось практически неизменным для различных водных объектов.

Таблица 4.7. Среднее содержаниеполиаренов в донных отложениях рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга, (в числителе – абсолютное содержание, мг/кг; в знаменателе – относительное, %)

	Фонтанка	Мойка	Пряжка	Канал Грибоедова	Смоленка	Ждановка	Карповка	Черная Речка	Охта	Екатерингофка	Обводный канал
Нафталин	<u>2,5</u> 4,9	<u>1,1</u> 1,0	<u>1,7</u> 3,5	<u>1</u> 3,8	<u>1</u> 1,9	<u>0,4</u> 1,7	<u>1,5</u> 2,6	<u>0,8</u> 1,6	<u>1,1</u> 2,5	<u>7,3</u> 5,1	<u>3,1</u> 4,1
Аценафтилен	<u>0,6</u> 1,2	<u>1,2</u> 1,1	<u>0,6</u> 1,2	<u>0,5</u> 1,9	<u>0,5</u> 0,9	<u>0,2</u> 0,8	<u>0,6</u> 1,0	<u>0,5</u> 1,0	<u>0,8</u> 1,7	<u>1,7</u> 1,2	<u>0,9</u> 1,2
Аценафтен	<u>0,6</u> 1,2	<u>1</u> 0,8	<u>0,6</u> 1,2	<u>0,5</u> 1,9	<u>0,4</u> 0,7	<u>0,3</u> 1,1	<u>0,5</u> 0,9	<u>0,5</u> 1,1	<u>1</u> 2,4	<u>2,3</u> 1,6	<u>1,2</u> 1,6
Флуорен	<u>1</u> 2,1	<u>3,2</u> 2,8	<u>1,1</u> 2,3	<u>0,7</u> 2,7	<u>0,8</u> 1,6	<u>0,4</u> 1,6	<u>1</u> 1,6	<u>0,8</u> 1,7	<u>1,4</u> 3,1	<u>2,9</u> 2,1	<u>1,6</u> 2,1
Фенантрен	<u>2</u> 4,0	<u>5</u> 4,3	<u>1,6</u> 3,4	<u>1,4</u> 5,8	<u>1,8</u> 3,4	<u>1,6</u> 6,4	<u>1,6</u> 2,7	<u>1,7</u> 3,4	<u>2,3</u> 5,1	<u>5,8</u> 4,0	<u>3,4</u> 4,6
Антрацен	<u>2,1</u> 4,2	<u>5,2</u> 4,5	<u>1,8</u> 3,9	<u>1,7</u> 7,0	<u>1,5</u> 2,9	<u>1,7</u> 6,8	<u>1,9</u> 3,1	<u>1,6</u> 3,2	<u>2,5</u> 5,6	<u>5,2</u> 3,7	<u>3,6</u> 4,9
Флуорантен	<u>7,4</u> 14,9	<u>19,6</u> 17,1	<u>6,1</u> 13,0	<u>2,8</u> 11,1	<u>6</u> 11,4	<u>3,1</u> 12,0	<u>9,7</u> 16,2	<u>5,5</u> 11,3	<u>6,2</u> 14,1	<u>18,8</u> 13,2	<u>8,7</u> 11,7
Пирен	<u>6,8</u> 13,7	<u>15,5</u> 13,5	<u>5,4</u> 11,5	<u>2,5</u> 10,0	<u>5,6</u> 10,7	<u>2,8</u> 11,1	<u>8,6</u> 14,5	<u>5,9</u> 12,1	<u>5</u> 11,3	<u>15,4</u> 10,8	<u>6,7</u> 9,2
Хризен	<u>5,3</u> 10,6	<u>12</u> 10,5	<u>4,6</u> 9,9	<u>2,1</u> 8,5	<u>4,7</u> 9,0	<u>2,3</u> 9,1	<u>5,7</u> 9,6	<u>4,6</u> 9,3	<u>4,1</u> 9,2	<u>14,4</u> 10,1	<u>7,3</u> 9,9
Бензо(а)антрацен	<u>5</u> 10,1	<u>11,6</u> 10,1	<u>4,6</u> 9,8	<u>2,2</u> 8,8	<u>4,8</u> 9,1	<u>2,4</u> 9,3	<u>5,8</u> 9,7	<u>4</u> 8,3	<u>3,3</u> 7,5	<u>11,9</u> 8,3	<u>6,3</u> 8,5
Бензо(б)флуорантен	<u>5,3</u> 10,6	<u>11,9</u> 10,4	<u>4,4</u> 9,3	<u>2,9</u> 11,5	<u>7</u> 13,3	<u>2,8</u> 10,9	<u>5,8</u> 9,8	<u>6,9</u> 14,1	<u>5,4</u> 12,1	<u>15,1</u> 10,5	<u>10,2</u> 13,7
Бенз(а)пирен	<u>4,1</u> 8,2	<u>11,6</u> 10,1	<u>4,9</u> 10,4	<u>2,2</u> 8,8	<u>5,6</u> 10,7	<u>2,4</u> 9,3	<u>5,4</u> 9,0	<u>4,9</u> 10,4	<u>4</u> 9,1	<u>15,7</u> 11,0	<u>7,9</u> 10,7
Индено(1,2,3-с,d)пирен	<u>2,8</u> 5,6	<u>7,1</u> 6,2	<u>4,4</u> 9,3	<u>1,9</u> 7,5	<u>5,2</u> 9,9	<u>2,2</u> 8,6	<u>4,6</u> 7,7	<u>4,6</u> 9,4	<u>3,1</u> 7,1	<u>11,5</u> 8,0	<u>5,9</u> 7,9
Дибензо(а,h)антрацен	<u>1,1</u> 2,2	<u>1,1</u> 1,0	<u>0,6</u> 1,3	<u>0,6</u> 2,5	<u>1,6</u> 3,1	<u>0,7</u> 2,6	<u>1,4</u> 2,3	<u>1,3</u> 2,7	<u>1</u> 2,2	<u>3,8</u> 2,6	<u>1,9</u> 2,5
Бензо(g,h,i)перилен	<u>3,2</u> 6,4	<u>7,5</u> 6,6	<u>4,6</u> 9,9	<u>2</u> 8,2	<u>5,9</u> 11,3	<u>2,2</u> 8,6	<u>5,5</u> 9,2	<u>5,2</u> 10,7	<u>3,1</u> 7,1	<u>11,3</u> 7,9	<u>5,4</u> 7,3
Сумма	49,8	114,6	46,9	24,9	52,5	25,3	59,6	48,8	44,4	143	74,4

4.2.1. Состав и содержание ПАУ в гидробионтах

Полиароматические соединения в водных экосистемах поглощаются и накапливаются живыми организмами в степени, пропорциональной их коэффициенту распределения в системе «октанол-вода» (рис. 4.4). При этом доступность ПАУ, содержащихся в донных отложениях, существенно ниже, чем соединений, находящихся в воде [112]. В табл. 4.8 приведена оценка степени влияния путей поступления ПАУ в водные организмы на величину биоконцентрирования (отношение содержания поллютанта в живом организме к содержанию в окружающей среде) липофильных поллютантов. В целом, по различным оценкам, полиарены в организмах рыб накапливаются в следующем соотношении: печень > гонады > мозг > мышцы, причем накопление ПАУ в мышцах может быть на 1-2 порядка ниже, чем в остальных органах. Такое соотношение связано со способностью высших организмов к активному метаболизму этих соединений [12, 67, 112, 118, 119]

Таблица 4.8. Основные пути поступления в живые организмы и выведения липофильных поллютантов в водных экосистемах (по:[118])

	Поступление поллютантов		Выведение поллютантов	
	Диффузия	Пища	Диффузия	Метаболизм
Моллюски	+++++*	+	+++++	
Рыбы	++++	от + до +++	++++	от + до +++

*градации от + до +++++

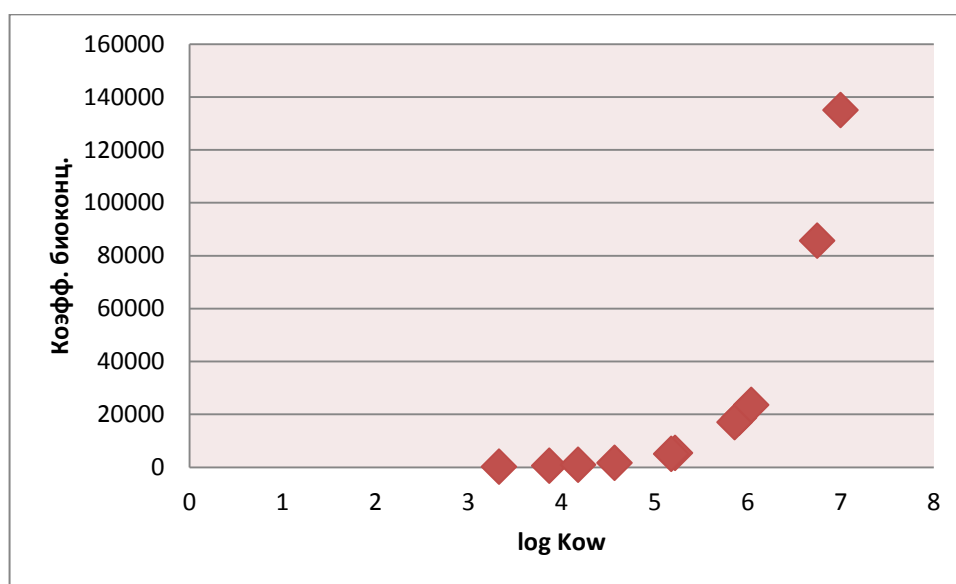


Рис. 4.4. Соотношение значений коэффициента распределения ПАУ в системе «октанол-вода» и степени биоконцентрирования (по:[112])

Для более полной оценки миграции и аккумуляции ПАУ в водных объектах Санкт-Петербурга было выполнено определение содержания этих соединений в мышцах рыб из рек Екатерингофка, Охта и Фонтанка. Результаты приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9. Содержание ПАУ в мышцах рыб: уклея *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,н/антрацен	н/д	кач	н/д	н/д	14	н/д
Бензо/г,н,и/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

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. Минимальная концентрация ПАУ (все обнаруженные соединения качественно идентифицированы) получена для пробы из р. Фонтанка. По данным [112] суммарные содержания ПАУ в мышцах рыб в различных регионах мира изменяются от 23 до 23450 мкг/кг.

Для всех образцов наблюдается доминирование в мышцах крайне нестойкого нафталина и наличие метилнафталинов. Следует отметить, что в р. Охта, где зафиксировано самое высокое

содержание нафталина, не только наблюдалось загрязнение воды, в том числе вторичное, нефтяными углеводородами (рис. 4.5), но и сами выловленные гидробионты, имели выраженный запах нефтепродуктов.



Рис. 4.5. Состояние воды в месте отбора проб гидробионтов, р. Охта

Во всех образцах обнаружено высокое содержание фенантрена, концентрация же флуорантена и пирена невысока. Значительное по сравнению с остальными соединениями количество тяжелых ПАУ было выявлено только в р. Екатерингофка. Проба из этого водотока характеризовалась наиболее пестрым видовым составом нектона. Кроме того, в данном случае крайне высока возможность попадания в образец организмов, являющихся для р. Екатерингофки проходными. В остальных реках, где пробы были однородными по видовому составу гидробионтов, тяжелые ПАУ не были обнаружены или фиксировались только качественно. На рис. 4.6 приведены соотношения кинетических и термодинамических изомеров ПАУ в мышцах рыб.

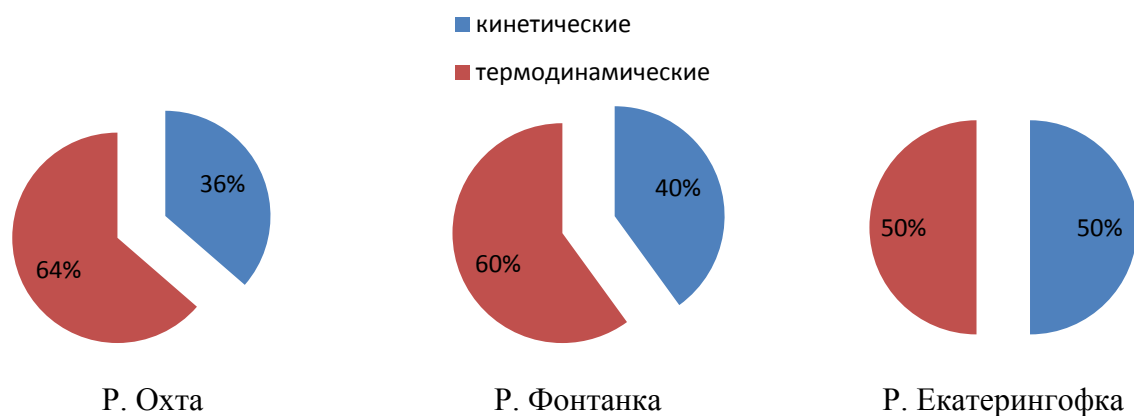


Рис. 4.6. Соотношение изомеров ПАУ в тканях рыб из исследованных водотоков

Преобладающими в рр. Охта и Фонтанка являются термодинамические изомеры ПАУ, характеризующиеся преимущественно природным происхождением (см. рис. 4.6), в то время как в р. Екатерингофка, выделяющейся наиболее высоким среди всех исследованных водотоков уровнем загрязнения нефтяными углеводородами и ПАУ, содержание кинетических и термодинамических изомеров было равным.

Полученные результаты по содержанию ПАУ в тканях рыб, обитающих в исследованных водотоках, в целом согласуются с описанными выше механизмами поступления и накопления липофильных соединений в живых организмах. Несмотря на высокие коэффициенты концентрирования, тяжелые соединения не являются доминирующими в составе смеси ПАУ в мышцах рыб из-за малого содержания в воде, которая служит основным источником полиаренов для высших водных организмов. 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 ПАУ в нектоне не всегда определяется физико-химическими свойствами веществ, а коррелирует с концентрацией полиаренов в воде и донных отложениях.

5. Геоэкологическая оценка загрязнения водных объектов полициклическими ароматическими углеводородами

Помимо исследования компонентного состава смеси ПАУ и сравнения концентраций полиаренов с данными, полученными для других регионов, было выполнено изучение пространственного и временного распределения ПАУ в водотоках Санкт-Петербурга. Анализ пространственного распределения выполнялся на основе данных по содержанию ПАУ в воде и поверхностном слое донных отложений. Для описания временной динамики накопления полиаренов были использованы колонки донных отложений, отобранные на каждом водотоке (кроме Обводного канала, где в 2012 году была проведена дноочистка).

5.1. Закономерности распределения и основные источники ПАУ в воде

Предваряя рассмотрение этого вопроса, следует подчеркнуть, что большую часть года, включая период отбора проб воды, течение в большинстве изученных водотоков отсутствует или имеет минимальные величины (1-2 см/сек). Это позволяет говорить о предположительных источниках загрязнения полиаренами по результатам изучения содержания ПАУ в воде.

В пробе воды из р. Фонтанка, отобранной около Московского проспекта, обнаружено невысокое, по сравнению с другими водотоками, содержание ПАУ. Преобладающими в составе являются следующие соединения: фенантрен (126 нг/л), флуорантен (23 нг/л), нафталин и пирен (17 нг/л). Предприятий вблизи точки отбора пробы нет, и такое соотношение полиаренов может быть вызвано воздействием автотранспорта (флуорантен, пирен). Для канала Грибоедова обнаружен рост концентраций ПАУ при движении от истока к устью водотока. Преобладающими ПАУ во всех точках являются полиарены от нафталина до хризена, доминирует фенантрен (78 – 231 нг/л).

Концентрации ПАУ в р. Мойка снижаются от истока к нижнему течению, но в р. Пряжка существенно возрастают (рис. 5.1). В среднем течении наблюдается незначительный рост содержания пирогенных полиаренов на фоне общего снижения концентраций ПАУ, что может быть следствием влияния интенсивного движения автотранспорта, а также уменьшением доли нефтяного загрязнения при удалении от основных стоянок судов (содержание нафталина уменьшается от 33 нг/л до полного отсутствия). В р. Пряжка были обнаружены более высокие по сравнению с Мойкой концентрации всех полиаренов (сумма ПАУ составила 627 нг/г). Преобладающими в р. Пряжка являются соединения от фенантрена до бензо/б/флуорантена,

нафталин и бенз/а/пирен. Расположение реки вблизи промышленных предприятий позволяет предположить возможное их воздействие на состав вод р. Пряжка.

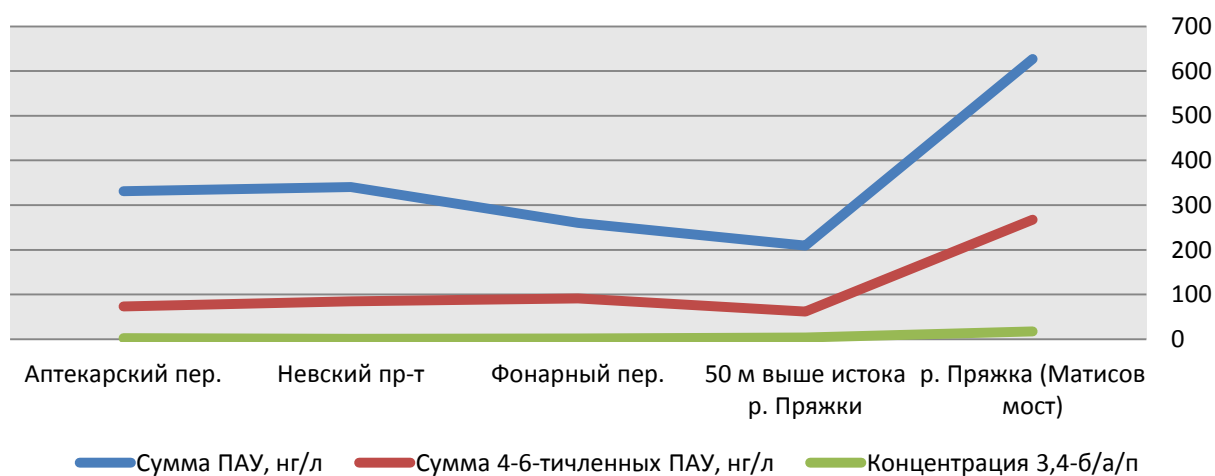


Рис. 5.1. Распределение концентраций ПАУ в водах рек Мойка и Пряжка

В р. Смоленка было обнаружено снижение суммарных концентраций ПАУ в среднем течении реки и их последующее повышение в районе станции метро «Приморская» (рис. 5.2). В истоке реки преобладающим полиареном является антрацен (641 нг/л). В среднем течении на фоне общего снижения содержания ПАУ наблюдается небольшой рост концентрации 4-6-тициклических соединений от 59 нг/л до 116 нг/л, связанный, возможно, с наличием в этом районе стоянок и строительных площадок. Минимальные содержания ПАУ (178 нг/л) обнаружены в пределах Смоленского кладбища, где практически отсутствуют предприятия и движение автотранспорта. Рост концентраций полиаренов вблизи ст. метро «Приморская» может быть обусловлен интенсификацией дорожного движения, о чем свидетельствует повышение содержания флуорантена, бензо/б/флуорантена, бенз/а/пирена.

Концентрация суммы ПАУ в р. Ждановка уменьшается вниз по течению с 311 нг/л до 105 нг/л. В то же время в среднем течении реки обнаружен пик концентрации бенз/а/пирена, а также флуорантена (14 нг/л) и пирена (26 нг/л), который возможно обусловлен близостью к точке отбора пробы автостоянки. В образце, отобранном у ст. метро «Спортивная», обнаружены высокие содержания пирена и флуорантена (41 нг/л), соответствующие значительной транспортной нагрузке.

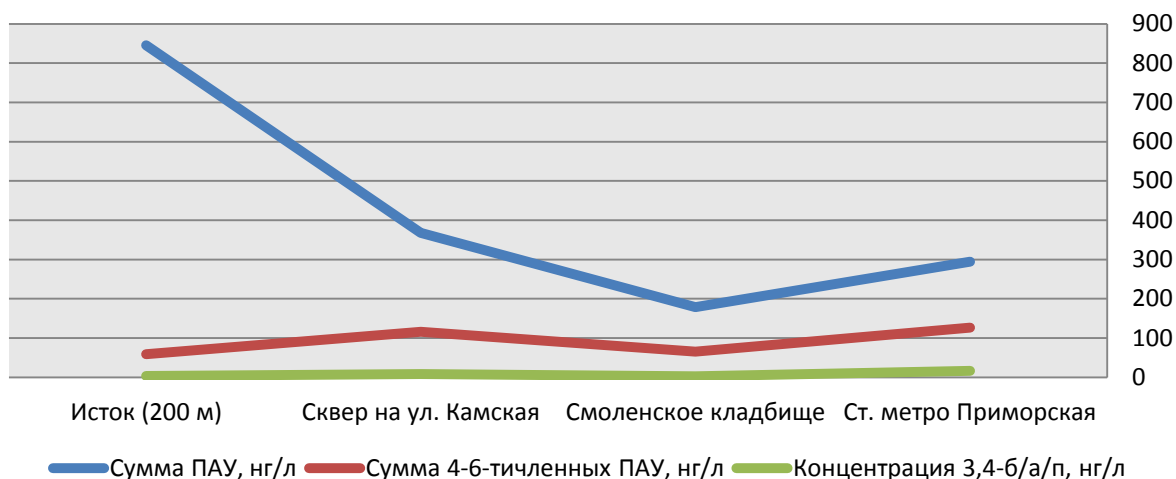


Рис. 5.2. Распределение концентраций ПАУ в водах реки Смоленка

В воде реки Карповка максимальная концентрация ПАУ, в том числе тяжелых, и содержание бенз/а/пирена установлены в районе расположения промышленных предприятий (ул. Газовая) и электроподстанции «Левашовская» (рис. 5.3). Суммарное содержание ПАУ в этой точке достигает 490 нг/л, доля тяжелых ПАУ – около 50%. Концентрация 3,4-бенз/а/пирена составляет 22 нг/л, кроме того обнаружены в сравнительно высоких концентрациях флуорантен (54 нг/л), пирен (45 нг/л), бензо/б/флуорантен (54 нг/л) и бензо/ghi/перилен (45 нг/л), входящие в состав выбросов бензиновых и дизельных двигателей. По соотношению изомеров ПАУ образец из района ул. Газовая является одним из немногих, для которых было установлено исключительно пирогенное происхождение полиаренов.

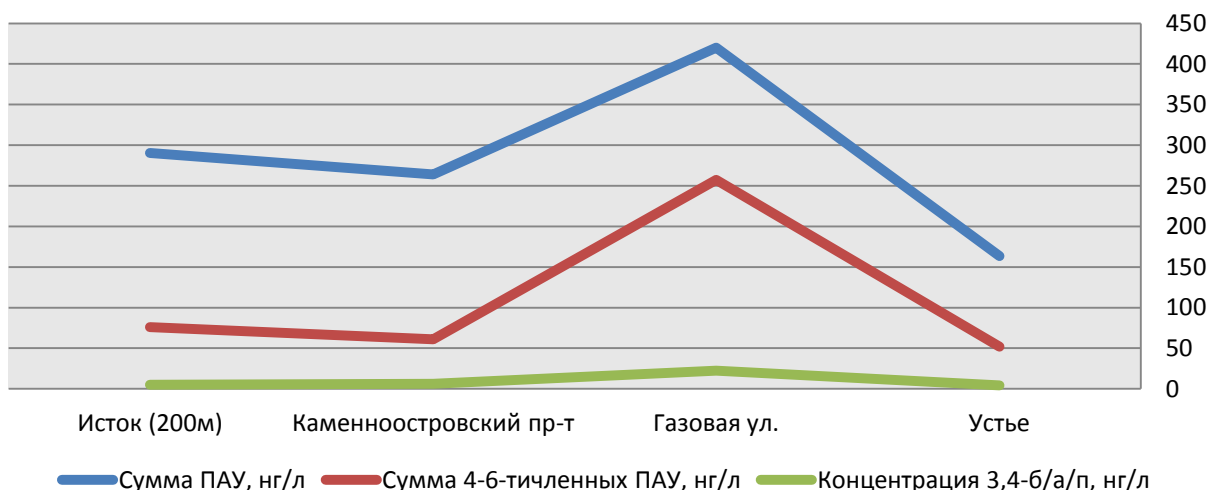


Рис. 5.3. Распределение концентраций ПАУ в водах реки Карповка

Снижение концентраций ПАУ в районе Каменноостровского пр. и в устье реки обусловлено расположением там жилых кварталов и низкой транспортной нагрузкой.

В водах Черной Речки значительная концентрация ПАУ обнаружена в районе Коломяжского пр., где сумма полиаренов составила 395 нг/л, и в устье реки, где суммарное содержание полиаренов достигает более 550 нг/л. В районе Коломяжского проспекта в составе смеси ПАУ доминируют фенантрен (128 нг/л), а также флуорантен (42 нг/л), пирен (39 нг/л) и бензо/б/флуорантен (30 нг/л), поступление которых может быть обусловлено интенсивным движением автотранспорта и воздействием расположенных в этом районе предприятий. В устье Черной Речки преобладающими полиаренами являются нафталин (172 нг/л) и фенантрен (138 нг/л). Во время опробования Черная Речка, которая, как указывалось ранее, практически не имеет собственного течения, находилась в подпоре Большой Невки, что могло способствовать поступлению нафталина и фенантрена. По данным Комитета по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности Санкт-Петербурга Большая Невка характеризуется существенным по сравнению с другими крупными водотоками нефтяным загрязнением.

В р. Охта максимальное содержание суммы полиаренов и бенз/а/пирена обнаружено в среднем течении в районе пр. Энергетиков, где сконцентрировано большое количество промышленных предприятий различной отраслевой направленности. Суммарное содержание ПАУ составляет 742 нг/л, концентрация бенз/а/пирена наибольшая из всех исследованных образцов (46 нг/л). Кроме того, обнаружены относительно высокое содержание флуорантена (79 нг/л), фенантрена (271 нг/л), пирена (52 нг/л), бензо/б/флуорантена (69 нг/л) и бензо/ghi/перилена (30 нг/л), типичных для выбросов передвижных и стационарных источников. Наименьшая концентрация ПАУ была обнаружена в устье реки, где расположены жилые кварталы и офисные здания.

В Обводном канале пик концентраций ПАУ был зафиксирован в районе Старопетергофского проспекта и ТЭЦ 1 (выше Московского пр-та) (рис. 5.4). Преобладающими соединениями в этих образцах являются флуорантен, фенантрен, пирен, бензо/б/флуорантен, хризен; также относительно высокие концентрации зафиксированы для нафталина. Соотношение изомеров ПАУ для образца ТЭЦ 1 (см. раздел 5.2) выявляет пирогенный источник поступления ПАУ, в то время как для района Старопетергофского проспекта получен смешанный источник, включающий нефтепродукты.

В образце, отобранном из реки Екатерингофка в парке «Екатерингоф» напротив о-ва Малый Резвый, получены сравнительно высокие содержания ПАУ – 502 нг/л. Преобладающими в составе смеси выявлены бензо/б/флуорантен (104 нг/л), фенантрен (98 нг/л), хризен (46 нг/л), пирен и бенз/а/пирен (44 нг/л) и бензо/ghi/перилен (39 нг/л). Доминирование указанных полиаренов может служить индикатором поступления ПАУ с выбросами транспорта и стационарных источников, что согласуется с наличием вблизи точки

отбора промышленных предприятий, Морского порта и трассы западного скоростного диаметра.

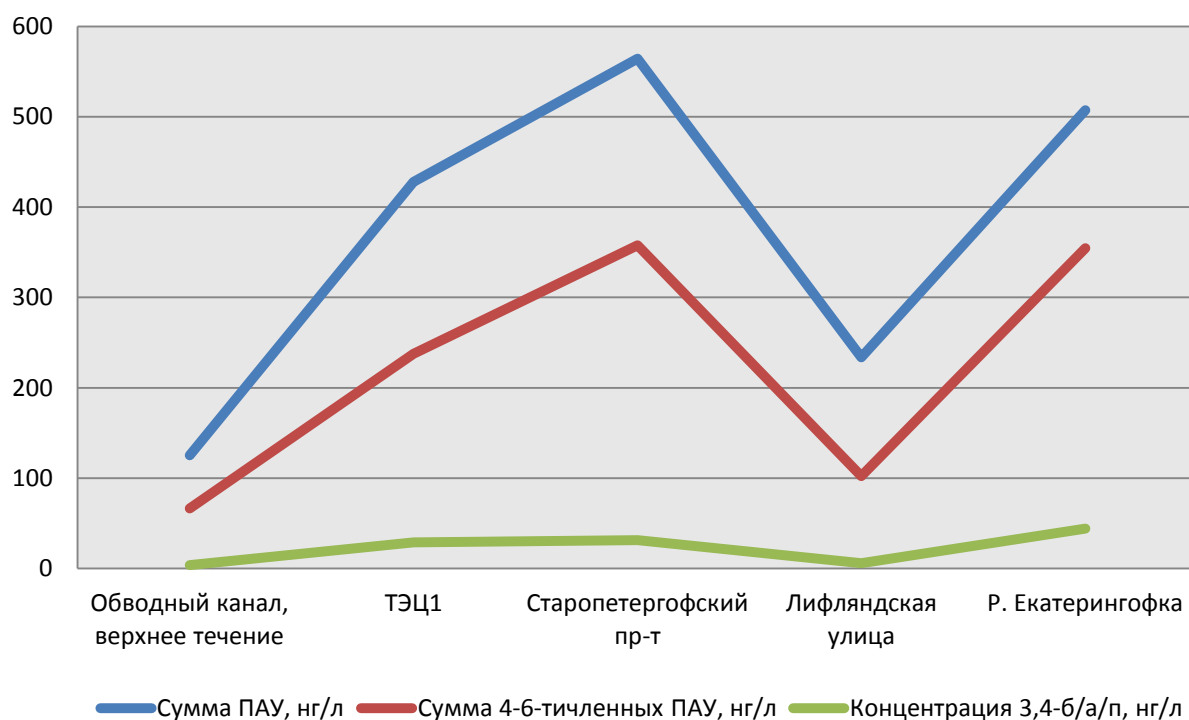


Рис. 5.4. Распределение концентраций ПАУ в водах Обводного канала и р. Екатерингофка

Анализ пространственного распределения концентраций ПАУ показал, что распределение полиаренов не имеет жесткой привязки к стационарным источникам загрязнения (предприятиям). Иногда значительные концентрации обнаруживаются в акваториях, расположенных на достаточном удалении от предприятий. В то же время, есть участки водотоков, где повышенные содержания ПАУ строго приурочены к промышленным зонам (нижнее течение р. Карповка, р. Пряжка, р. Фонтанка вблизи предприятия «Адмиралтейские верфи»). По этой причине представляется целесообразным использование метода соотношений изомеров ПАУ.

Для выявления возможных источников поступления ПАУ в исследованные водотоки, а также для выделения антропогенной составляющей были вычислены коэффициенты рекомендованных соотношений техногенных и природных изомеров ПАУ в воде и донных отложениях (табл. 5.1, 5.2). К первой группе относят кинетические изомеры, имеющие линейную последовательность колец и поэтому наименее устойчивых в окружающей среде. Во вторую входят термодинамические изомеры с ангулярной более устойчивой структурой (см. гл.3).

Расчет соотношений изомеров ПАУ в воде показал большую контрастность возможных источников их поступления в водотоки. Основываясь на полученных результатах можно предположить, что исключительно пирогенное происхождение имеют ПАУ р. Смоленка, сходные значения получены также для Обводного канала. Для остальных водотоков необходимо выделить существенную возможную составляющую нефтяного загрязнения, особенно в рр. Ждановка, Мойка, Фонтанка, Охта, Черная Речка и канале Грибоедова. В целом полученные для большинства водотоков пограничные значения могут указывать, с одной стороны, на смешанный характер поступления ПАУ, как от пирогенных источников, так и в связи с загрязнением нефтепродуктами. С другой стороны, поскольку содержание полиаренов в воде в значительной степени зависит от свойств соединений, результаты расчета коэффициентов могут быть искаженными за счет высокой растворимости в воде более легких полиаренов и преимущественной адсорбции на частицах более тяжелых ПАУ. В связи с этим были также рассчитаны соотношения суммы кинетических и термодинамических и изомеров ПАУ (табл. 5.1, рис. 5.5). При высокотемпературных процессах горения и/или антропогенном поступлении полиаренов в окружающую среду наблюдается увеличение указанного соотношения за счет роста кинетических изомеров.

Результаты расчета соотношений изомеров показали более высокое содержание кинетических изомеров в рр. Екатерингофка, Карповка, Охта, Черная Речка, Смоленка и в Обводном канале. В этих водотоках, за исключением р. Охта, наблюдался также и значительный разброс соотношений изомеров. Наименьшие соотношения получены для канала Грибоедова, рр. Мойки, Фонтанки и Ждановки. Таким образом, для водотоков с высокой промышленной нагрузкой на отдельных участках наблюдалось превышение концентраций кинетических изомеров над термодинамическими. В водотоках, протекающих в зоне жилой застройки, количество ПАУ пирогенного происхождения ниже, также идентифицируется меньшая контрастность возможных источников полиаренов.

Таблица 5.1. Соотношения изомеров ПАУ в воде водотоков центральной части Санкт-Петербурга

	Соотношения изомеров ПАУ				
	An/An+Ph	Fl/Fl+Py	BaA/BaA+Cr	Ip/Ip+Bghi	кинетич./термодинамич.
Р. Екатерингофка	н/д	0,38	0,31	0,45	1,1
Р. Ждановка	0,05–0,11	0,35–0,51	0,15-0,21	н/д	0,4-0,8
Канал Грибоедова	0,11	0,40-0,67	0,11-0,19	0,45	0,4
Р. Карповка	0,09-0,11	0,42-0,57	0,09-0,46	0,36	0,4-1,2
Р. Мойка	0,09-0,11	0,42-0,65	0,13-0,24	1,00	0,2-0,5
Обводный канал	0,08-0,24	0,31-0,47	0,31-0,38	0,43-0,67	0,6-1,1
Р. Охта	0,06-0,13	0,4-0,5	0,41-0,62	0,27-0,40	0,8
Р. Пряжка	0,10	0,56	0,29	0,50	0,7
Р. Смоленка	0,10-0,87	0,39-0,65	0,39-0,78	0,36	0,4-5,4
Р. Фонтанка	0,11	0,58	0,19	н/д	0,3
Р. Черная Речка	0,05-0,14	0,36-0,53	0,18-0,77	0,39-0,58	0,5-1,0

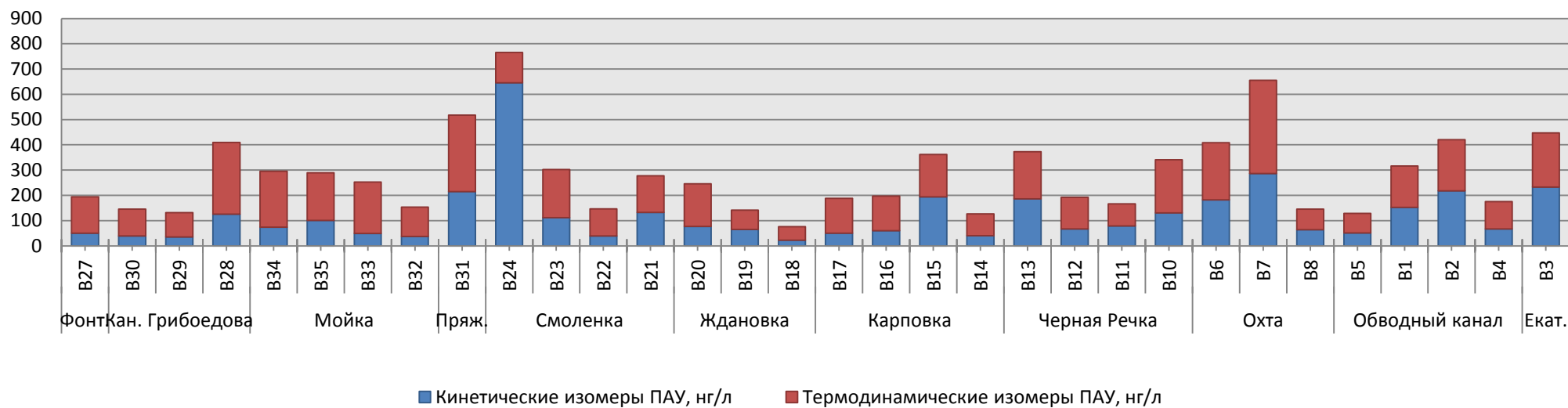


Рис. 5.5 Соотношение кинетических и термодинамических ПАУ в воде исследованных водотоков

5.2. Закономерности распределения и основные источники ПАУ в поверхностном слое донных осадков

Распределение концентраций конденсированных ароматических углеводородов в донных осадках в пределах изученных водотоков неоднородно [29, 32]. Максимальные содержания ПАУ в реке Фонтанка (рис. 5.6) были обнаружены на пересечении с Московским проспектом (186 мг/кг) и на территории ГП «Адмиралтейские верфи» (87,5 мг/кг). Доминирующими в составе ПАУ выступают флуорантен (14,2 мг/кг вблизи ГП «Адмиралтейские верфи», 30,5 мг/кг у Московского пр-та), пирен (13,1 мг/кг – 28,2 мг/кг), хризен и бензо/б/флуорантен.

В канале Грибоедова (рис. 5.6) различия в значениях концентраций полиаренов наименее выражены среди всех изученных водотоков: несколько повышенные по сравнению с остальными частями канала содержания выявлены в среднем (Сенная площадь, вблизи ул. Декабристов) и нижнем течении (Английский проспект). Максимальные содержания суммы ПАУ достигают более 39 мг/кг. В составе ПАУ преобладают флуорантен (0,9 мг/кг – 5,9 мг/кг), пирен, и бензо/б/флуорантен.

В р. Мойка обнаружены крайне высокие содержания ПАУ на пересечении с Большой Конюшенной улицей (рис. 5.6). В верхнем течении р. Мойка суммарное содержание ПАУ составляет более 700 мг/кг; в составе доминируют флуорантен (131,8 мг/кг), пирен (101,7 мг/кг), хризен (77,3 мг/кг), бенз/а/пирен (74,1 мг/кг) и бензо/а/антрацен (74,4 мг/кг). Данная часть акватории характеризуется интенсивным движением экскурсионного водного транспорта.

В пределах р. Пряжка наиболее загрязненные полиаренами донные отложения обнаружены в нижнем течении вблизи пешеходного Бердова моста и промышленной зоны (96,2 мг/кг). Доминируют в составе ПАУ флуорантен, пирен, бенз/а/пирен и хризен. Накопление ПАУ в данной части водотока может быть связано с характеристиками русла: в этом месте река переходит в Сальнобуянский канал, существенно замедляется скорость течения, что влечет за собой осаждение переносимого материала.

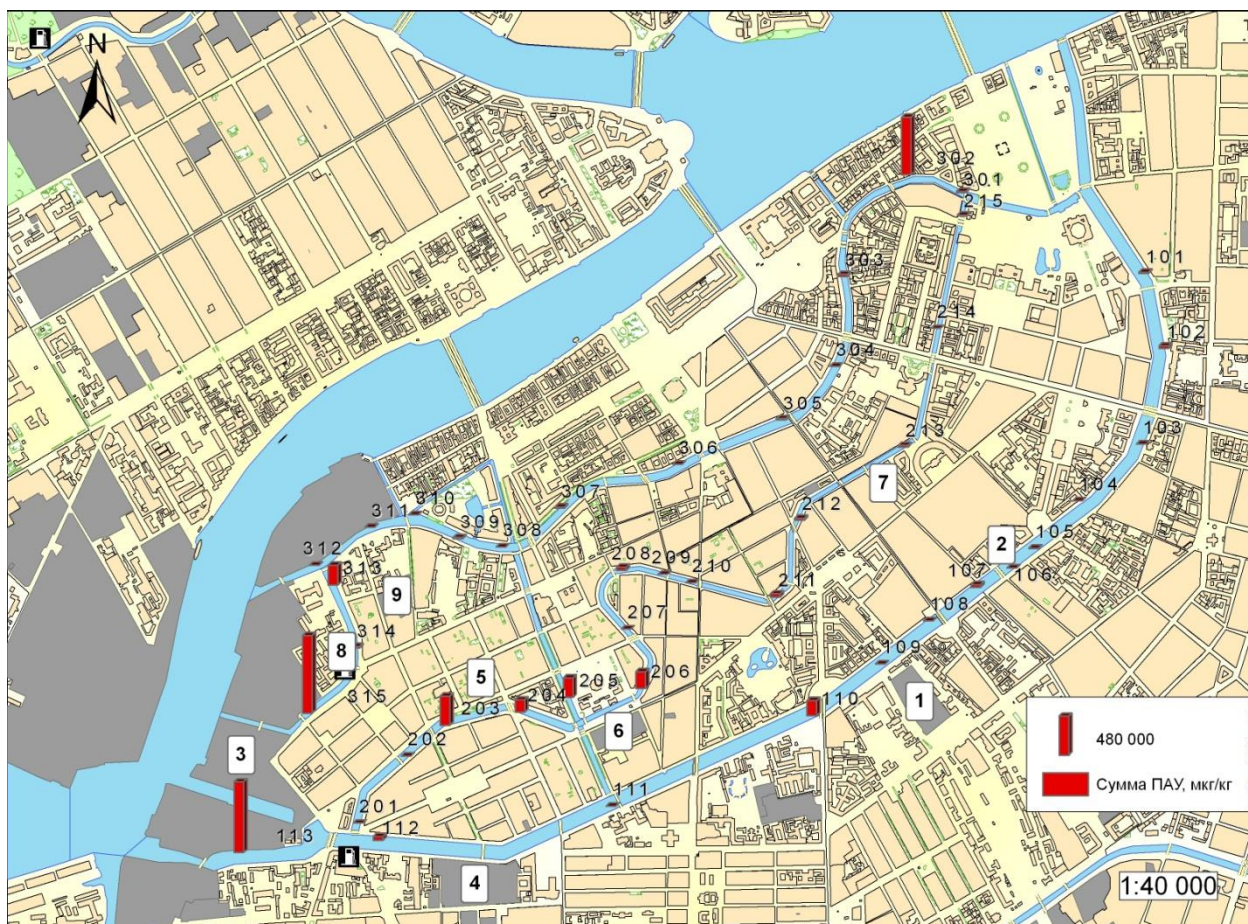


Рис. 5.6. Распределение суммарных концентраций ПАУ в донных отложениях рр. Фонтанка, Мойка, Пряжка и канала Грибоедова (в белых прямоугольниках – номера предприятий (см. разд. 2.3.3))

В р. Смоленка наибольшее количество ПАУ найдено вблизи сквера на ул. Камская (97, мг/л), а также в районе новостроек выше по течению от ст. метро «Приморская» (рис. 5.7). В донных отложениях преобладают бенз/а/пирен, бензо/ghi/перилен, пирен и флуорантен. В районе ул. Камская расположены производства радиоэлектроники, оборудования и меховых изделий, у новостроек – стоянки автотранспорта.

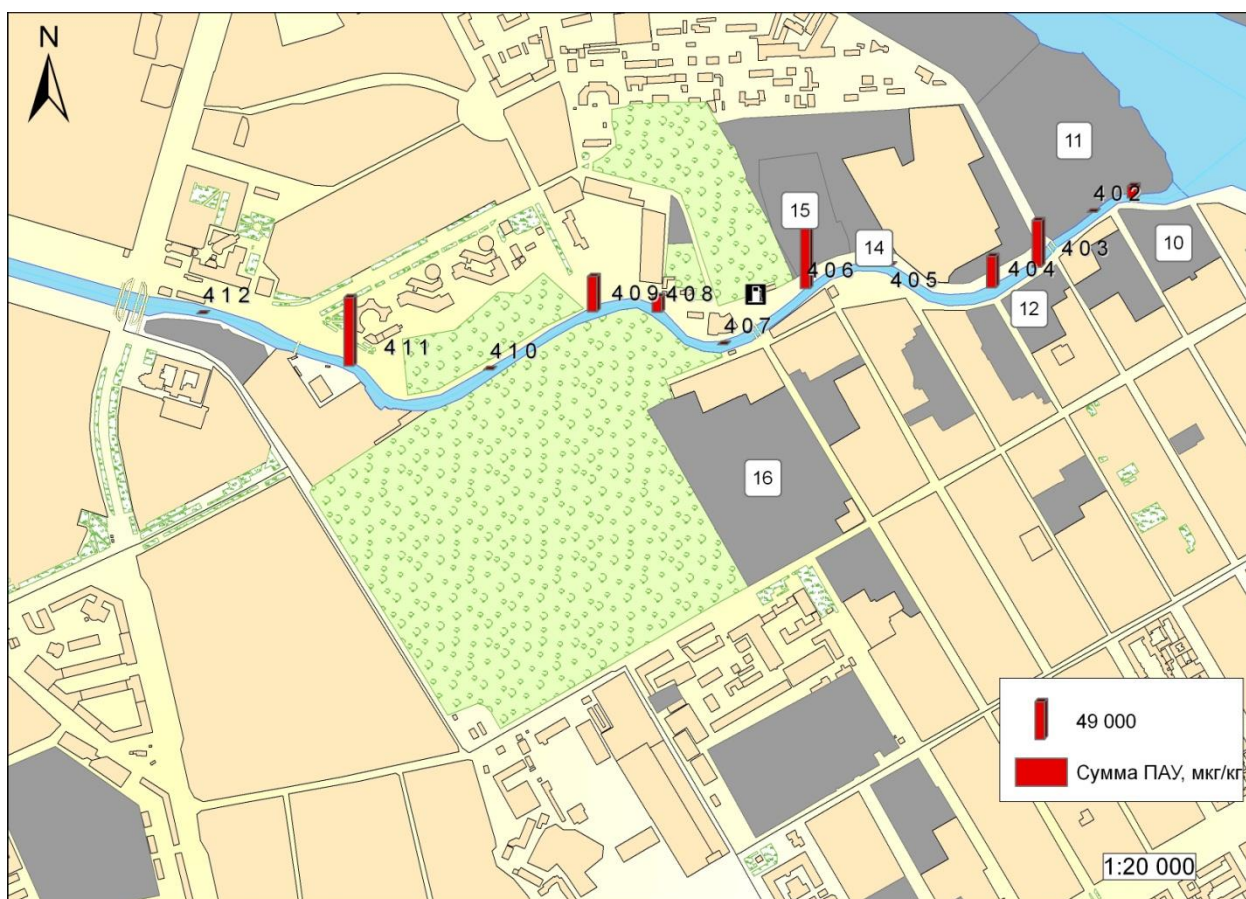


Рис. 5.7. Распределение суммарных концентраций ПАУ в донных отложениях р. Смоленка (в белых прямоугольниках – номера предприятий (см. разд. 2.3.3))

Наибольшее содержание ПАУ в р. Ждановка обнаружено в нижнем течении в районе расположения промышленных предприятий и строительных площадок (9,2 – 78,3 мг/кг). Повышенным относительно нижележащих участков содержанием характеризуется территория у стадиона «Петровский» (8,7 мг/кг), где очень высокая интенсивность движения автотранспорта. Доминирующими соединениями выступают бенз/а/пирен, бензо/ghi/перилен, пирен, флуорантен, индено/1,2,3с,d/пирен.

В р. Карповка (рис.5.8) максимальные концентрации ПАУ были выявлены в устье реки ниже по течению от основных промышленных предприятий (195,1 мг/кг), а также в верхнем течении реки вблизи стоянки маломерных судов (103,2 мг/кг). Основными соединениями в составе ПАУ являются флуорантен, пирен, хризен и бензо/а/антрацен, связанные, как правило, с выбросами передвижных и стационарных источников.

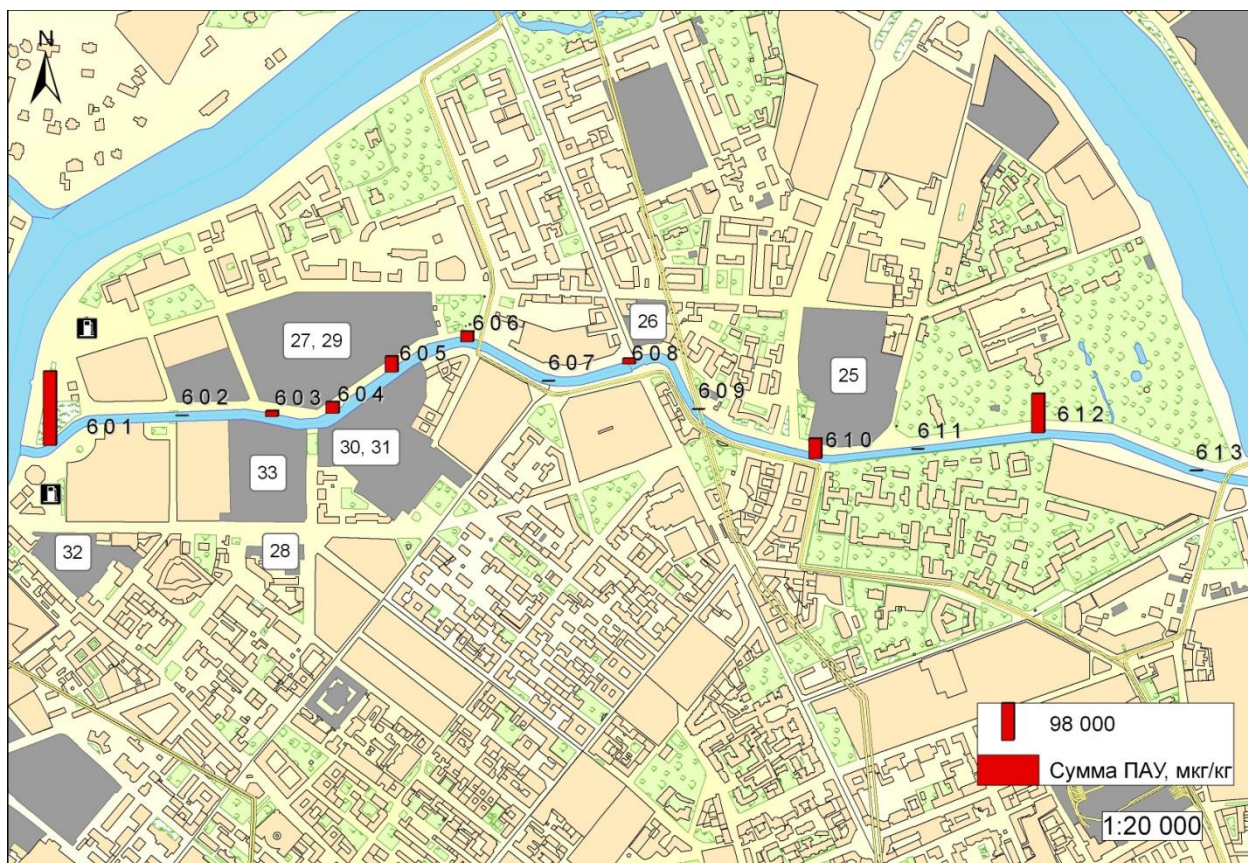


Рис. 5.8. Распределение суммарных концентраций ПАУ в донных отложениях р. Карповка (в белых прямоугольниках – номера предприятий (см. разд. 2.3.3))

Для Черной Речки максимальные концентрации полиаренов в донных отложениях характерны в устье (86,3 мг/кг) и на участке вблизи Коломяжского пр. (100,3 мг/кг) (рис.5.9), где расположены предприятия металлообработки, электроники и производства лакокрасочных материалов, а также высока транспортная нагрузка. Индивидуальный состав ПАУ сходен с остальными водотоками (бенз/а/пирен, бензо/ghi/перилен, флуорантен, пирен, бензо/б/флуорантен).

В реке Охта выявлено крайне неравномерное распределение концентраций полиаренов в пределах изученной акватории. Пики содержания ПАУ обнаружены на акватории отстоя судов ГУП «Ленводхоз» (167,1 мг/кг), где велико также загрязнение донных отложений нефтяными углеводородами (при отборе проб донных осадков наблюдается выраженное вторичное загрязнение воды), а также вблизи завода гидромеханического оборудования и лакокрасочных производств. К преобладающим соединениям в составе смеси ПАУ относятся бенз/а/пирен, флуорантен, пирен, бензо/б/флуорантен



Рис. 5.9. Распределение суммарных концентраций ПАУ в донных отложениях Черной Речки (в белых прямоугольниках – номера предприятий (см. разд. 2.3.3))

В Обводном канале высокие содержания ПАУ зафиксированы на пересечении с Московским проспектом (170,3 мг/кг), а также с Масляной улицей (ЭС-1 Центральная ТЭЦ) – 140,6 мг/кг. Кроме того, высокая концентрация полиаренов была установлена в месте впадения Обводного канала в р. Екатерингофка (574,1 мг/кг). С удалением от устья вверх по течению наблюдается постепенное снижение концентраций.

В р. Екатерингофка ниже впадения Обводного канала также было выявлено крайне высокое содержание полиаренов (243,5 мг/кг), в 2–3 раза превышающее концентрацию в других пробах донных осадков реки (рис.5.10). Такое распределение содержания ПАУ может быть следствием поступления полиаренов с водами Обводного канала (рис.5.11). В составе ПАУ преобладают бенз/а/пирен, бензо/ghi/перилен, флуорантен и пирен, но в некоторых образцах обнаружена сравнительно высокая концентрация нафталина, что может быть вызвано не только влиянием выбросов автотранспорта, но также и нефтяным загрязнением водотока.

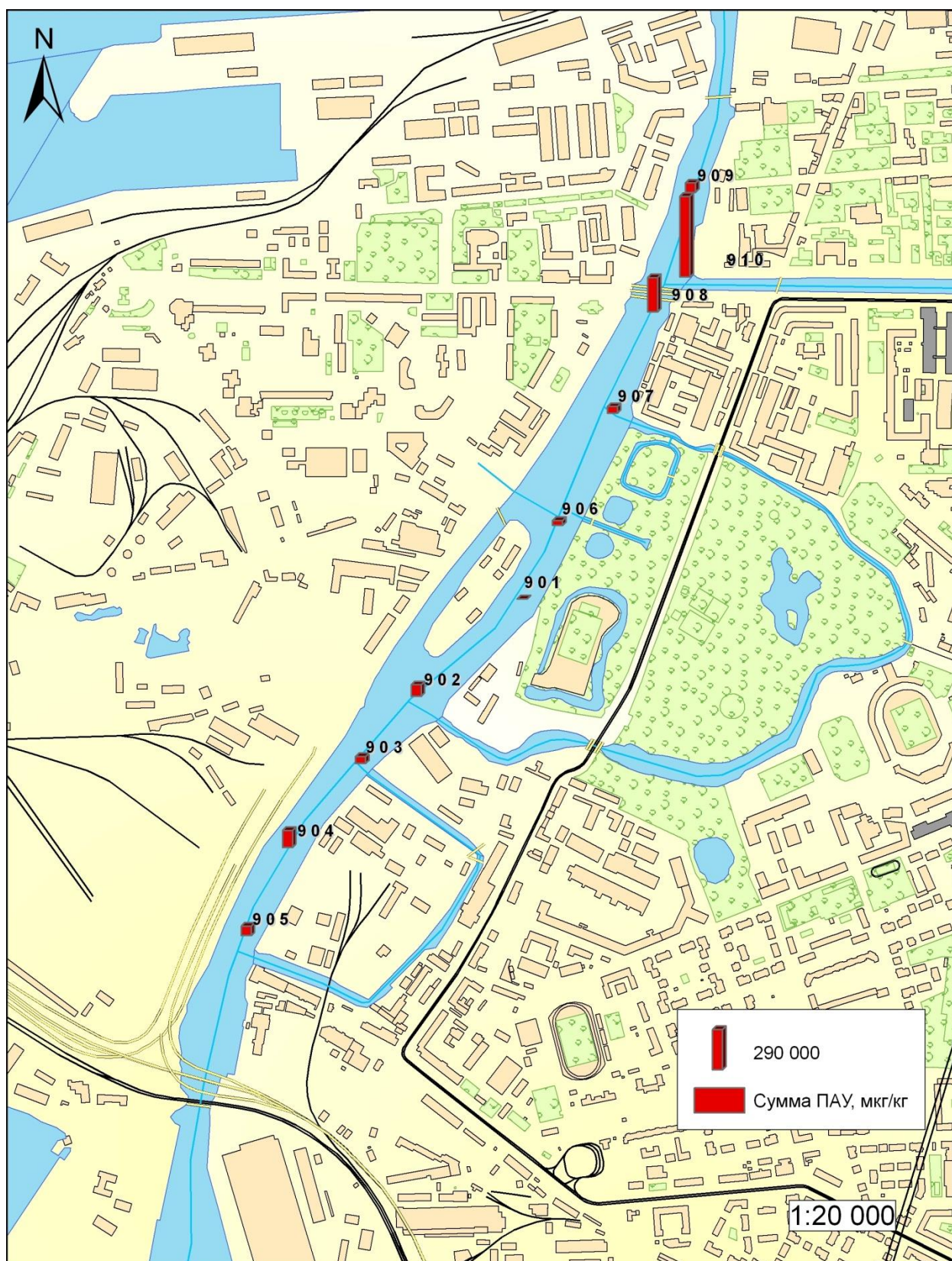


Рис. 5.10. Распределение суммарных концентраций ПАУ в донных отложениях р. Екатеринбург (в белых прямоугольниках – номера предприятий (см. разд. 2.3.3))



Рис. 5.11. Место впадения Обводного канала (коричневые мутные воды) в р. Екатерингофка

Расчет коэффициентов соотношения изомеров ПАУ для донных осадков изученных водотоков показал следующие результаты (табл. 5.2, рис. 5.12). Отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена (A_n/A_n+Ph) во всех пробах составило 0,5 и более, что указывает на процессы горения как источника этих соединений. Соотношение флуорантен/флуорантен+пирен ($Fl/Fl+Py$) в большинстве случаев демонстрирует такие же результаты (более 0,5), что характерно при горении угля, древесины, а также состава дорожной пыли. Однако в отдельных точках на р. Екатерингофка и Черная Речка данное соотношение имеет величины 0,16 – 0,21 и 0,44 соответственно. Это свидетельствует о нефтяном источнике поступления изомеров, что согласуется с чрезвычайно высокими концентрациями нефтяных углеводородов в данных водных объектах. Соотношение изомеров с молекулярной массой 228 – бенз/а/антрацен и хризен ($BaA/BaA+Cr$) – во всех изученных водотоках составило более 0,4, что является индикатором процессов горения органического топлива. Помимо перечисленных коэффициентов, выполнен расчет соотношения изомеров с молекулярной массой 276 – индено/1,2,3-с,д/пирен и бензо/г,х,и/перилен ($Ip/Ip+Bghi$). Полученные результаты также указывают на ведущую роль процессов горения органического материала. Таким образом, для донных отложений всех водотоков центральной части города характерно преобладание техногенной составляющей в структуре поступающих ПАУ, вызванной процессами сжигания топлива. В осадках р. Екатерингофка и Черная Речка состав и соотношение веществ группы ПАУ отчасти обусловлены высокими концентрациями нефтепродуктов (на р. Черная Речка существенное влияние оказывают воды Большой Невки, которые характеризуются высоким загрязнением нефтепродуктами). Выявление соотношения изомеров, сходных с

характерным для дорожной пыли, может указывать на значительную роль смыва соединений с городских улиц как источника поступления ПАУ в донные отложения.

Таблица 5.2. Соотношения изомеров ПАУ в донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга

	An/An+Ph	Fl/Fl+Py	BaA/BaA+Cr	Ip/Ip+Bghi	%Б(а)П	кин/терм
Р. Екатерингофка	0,49	0,49	0,48	0,49	10,53	1,68
Р. Ждановка	0,53	0,52	0,49	0,50	10,19	1,74
Канал Грибоедова	0,55	0,52	0,52	0,46	8,37	1,78
Р. Карповка	0,53	0,53	0,49	0,46	8,76	1,69
Р. Мойка и р. Пряжка	0,53	0,53	0,50	0,47	9,21	1,71
Обводный канал	0,52	0,55	0,48	0,51	9,34	1,86
Р. Охта	0,52	0,55	0,46	0,48	8,59	1,75
Р. Смоленка	0,50	0,52	0,50	0,47	10,83	1,75
Р. Фонтанка	0,52	0,53	0,48	0,49	7,72	1,63
Р. Черная Речка	0,50	0,48	0,48	0,46	10,02	1,66
Фон (р. Невы)	0,26	-	-	-	3,9	0,48

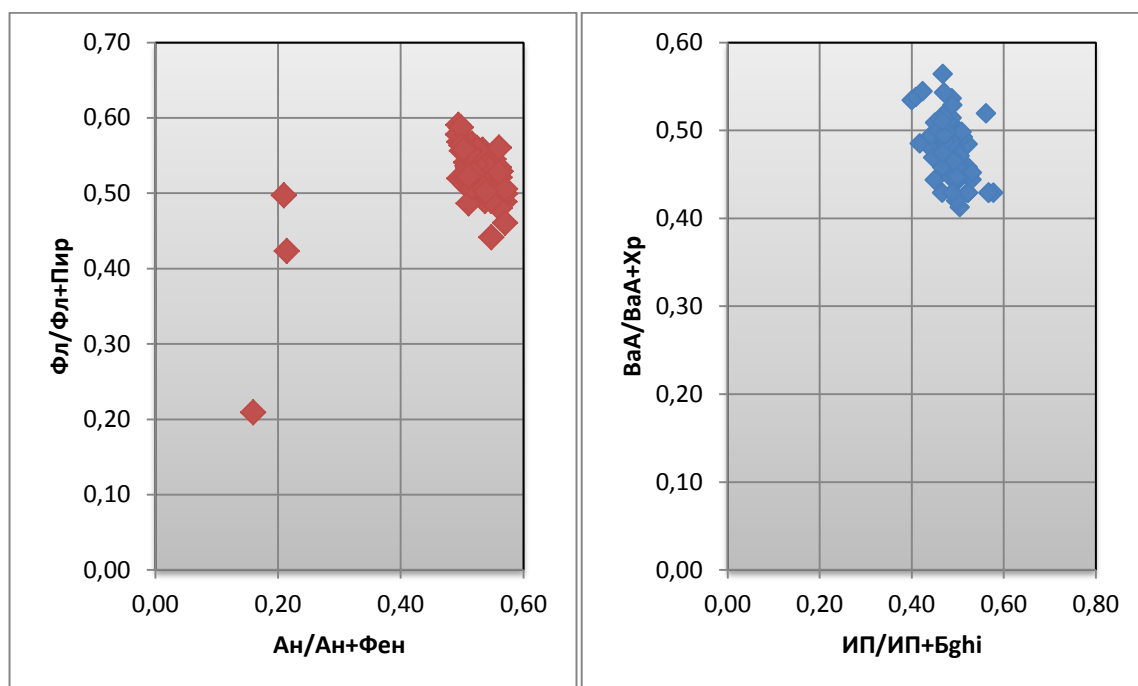


Рис. 5.12. Соотношение изомеров ПАУ в пробах донных отложений

На техногенный источник поступления ПАУ в донные осадки водотоков указывает также и значение соотношения кинетических и термодинамических изомеров ПАУ и процентное содержание бенз/а/пирена. Соотношение термодинамических и кинетических соединений ПАУ повсеместно составляет больше 1 в пользу последних, в то время как в

фоновой пробе достигает лишь 0,5. Что касается процентного содержания бенз/а/пирена, диапазон значений изменяется от 7 до более 10%, для фоновых участков р. Нева оно составляет около 4%.

С целью определения основных закономерностей распределения изучаемых поллютантов в донных отложениях рек и каналов был выполнен факторный анализ содержания полиаренов и нефтяных углеводородов водотоков методом главных компонент (рис. 5.13). По результатам анализа выявлено два ведущих фактора, фиксирующих 89% общей изменчивости системы. Первый фактор описывает 81% дисперсии исходных признаков. Он «отвечает» за концентрацию в осадках всей рассматриваемой группы полиаренов. Второй фактор (вклад в дисперсию 8%) отражает загрязнение поверхностного слоя осадков НУ.

Средние значения главных факторов, представленные на рис. 5.14, еще раз демонстрируют уровень загрязнения полиаренами и нефтяными углеводородами донных отложений водотоков города. По величине значений компонент первого фактора наиболее загрязненные водотоки: р. Екатерингофка и Обводный канал. По значениям компонент второго фактора максимальное загрязнение присуще пр. Екатерингофка, Черная Речка и Обводному каналу.

На диаграмме факторных нагрузок выделены два поля, фиксирующие положение легких (3-4 ядерных) и тяжелых (5-6 ядерных) полиаренов. Коэффициент корреляции (r) внутри этих групп достигает 0,95-0,99; между тяжелыми и легкими изомерами среднее значение r составляет 0,88. Из полиаренов самостоятельную позицию в структуре факторов занимают аценафтен (Af), дибензо(а,һ)антрацен (DbA) и нафталин (Nf). Последние два имеют значимую нагрузку на «нефтяной» фактор. Известно, что нафталин служит индикатором загрязнения нефтью [112]. Упоминания об индикаторных свойствах дибензо(а,һ)антрацена в литературе нам неизвестны, он единственный из полиаренов имеет статистически значимую положительную корреляцию с НУ.

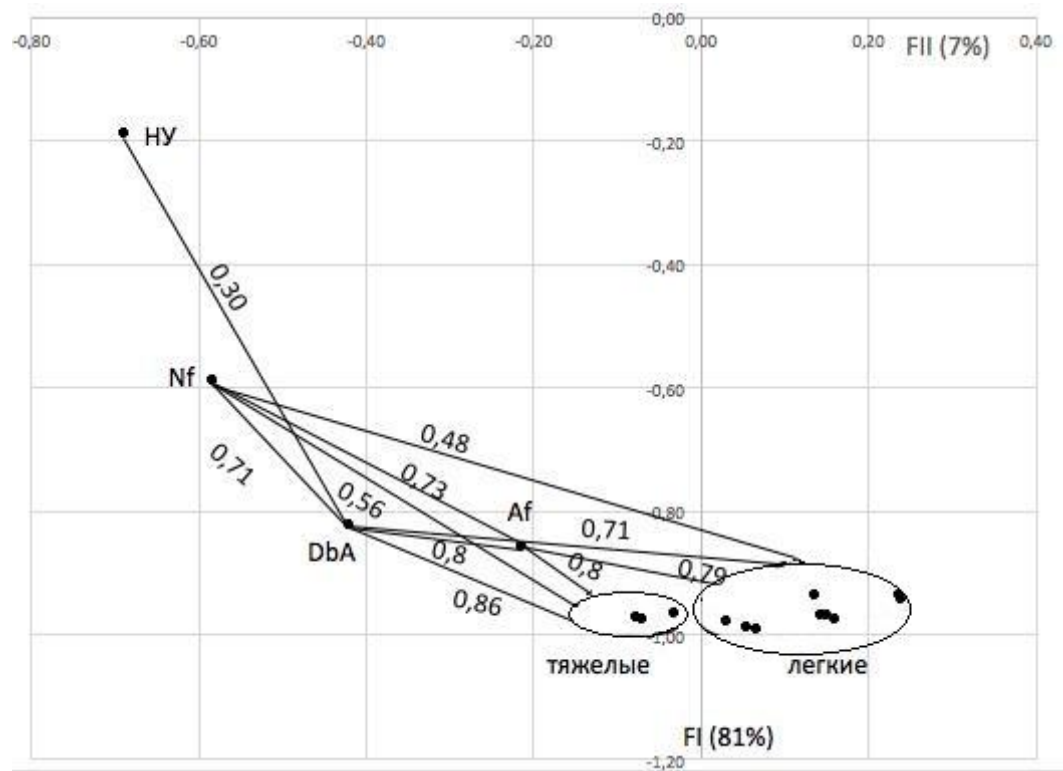


Рис. 5.13. Диаграмма нагрузок I и II факторов распределения концентраций полиаренов и НУ в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга

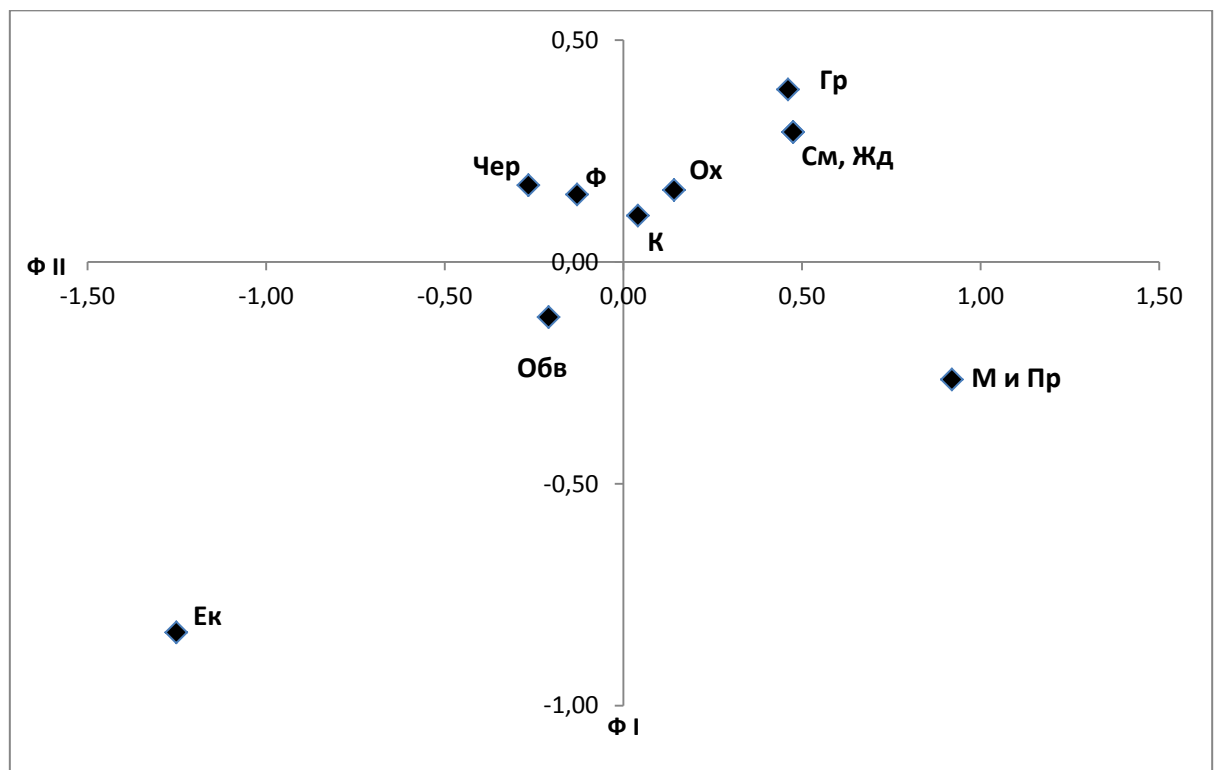
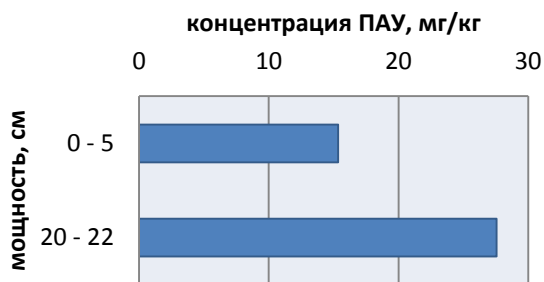


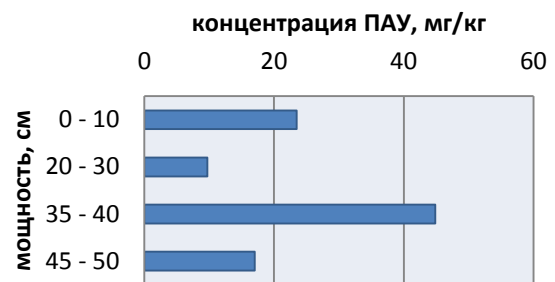
Рис. 5.14. Средние значения ведущих факторов для донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга

5.3 Особенности распределения ПАУ по разрезу техногенных илов

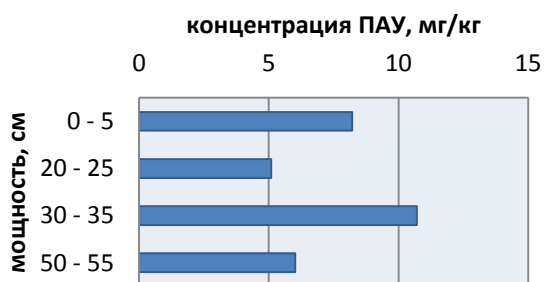
Результаты, полученные при изучении колонок донных отложений, позволяют оценить временную динамику накопления полиаренов в донных осадках (рис. 5.15, 5.16). Рост концентраций по разрезу донных отложений обнаружен для трех водотоков: Фонтанка, Смоленка и Черная Речка. В р. Фонтанка эти изменения незначительны, в то время как в остальных водотоках концентрации ПАУ различаются в 2-5 раз. В некоторых водотоках (рис. 5.15, 5.16) обнаружено повышенное по сравнению с нижележащим горизонтом содержание ПАУ в поверхностном слое донных осадков, которое может являться следствием роста транспортной нагрузки в последние годы. Для реки Смоленка в месте отбора колонки донных отложений транспортная нагрузка имеет меньшее значение: вблизи точки отбора пробы набережная недоступна для постоянного проезда автотранспорта.



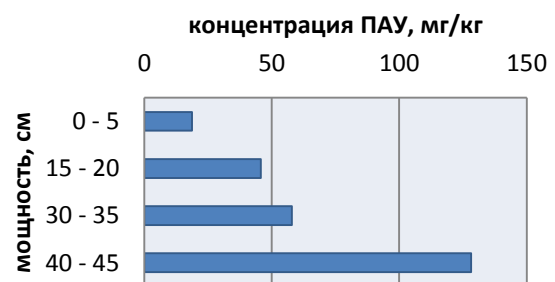
Фонтанка



Канал Грибоедова



Мойка



Смоленка

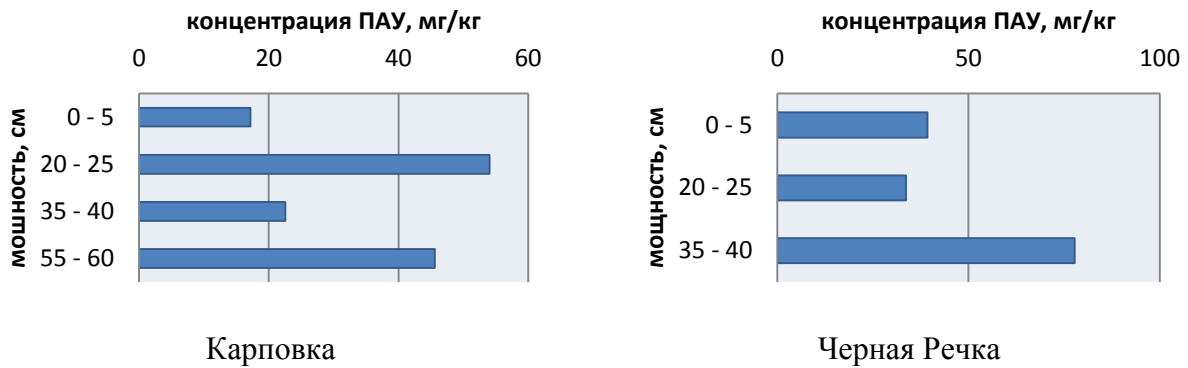


Рис. 5.15. Распределение концентраций ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга, мг/кг

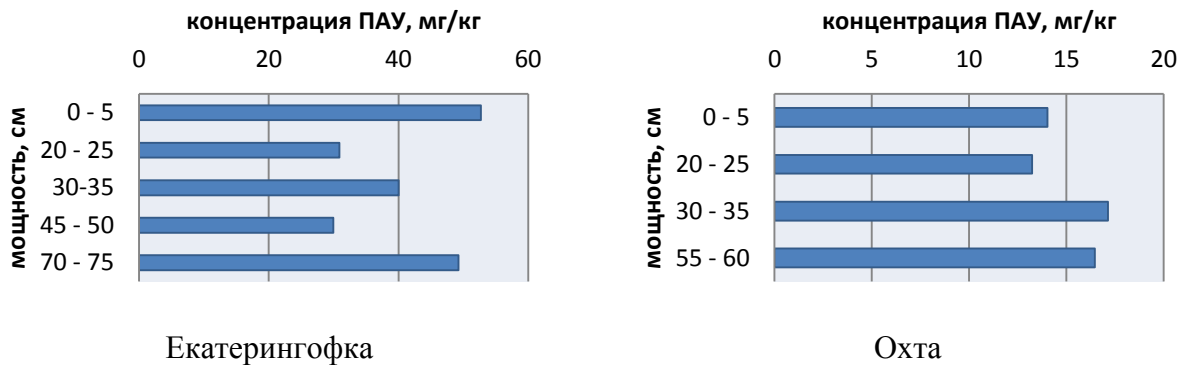


Рис. 5.16. Распределение концентраций ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга, мг/кг

В остальных водотоках зависимость концентрации полиаренов от времени накопления техногенных отложений не обнаружена, что может быть связано с отмеченным ранее изменением основных источников ПАУ, не повлиявшим на общий объем поступления поллютантов [31]. В последние 20 лет ведущиеся работы по ликвидации прямых выпусков сточных вод в реки и каналы города не позволили снизить поступление исследуемых веществ в водотоки, в отличие от тяжелых металлов [44, 47] и нефтяных углеводородов [48]. Типичным для большинства рек и каналов является высокое содержание ПАУ в поверхностном слое донных осадков. Ниже в горизонтах, сформировавшихся в 90-х годах прошлого века, наблюдается снижение содержания полиаренов, соответствующее спаду производства. Эти результаты соотносятся со статистическими данными по выбросам загрязняющих веществ в атмосферный воздух и динамике поступления нефтяных углеводородов со сбросами. Вниз по разрезу ПАУ снова растет, что отражает период 1960-х – 1980-х гг., когда доминировали техногенные условия функционирования аквальных систем, обусловленные интенсивным ростом производства, населения города и увеличением количества источников выбросов и

сбросов загрязняющих веществ в водотоки. Этот период особенно хорошо выражен в разрезе отложений на реках Мойка (горизонт 30-35 см) и Карповка (горизонт 20-25 см).

Реки Екатерингофка и Охта имеют некоторые особенности в распределении концентраций ПАУ с глубиной (рис. 5.15). Для реки Екатерингофка был вскрыт слой мощностью 75 см, приблизительно соответствующий периоду с 1970-х гг. до настоящего времени. Максимальные концентрации ПАУ были обнаружены в нижнем горизонте и в поверхностном слое донных осадков, где содержание полиаренов в 2 раза выше, чем в горизонтах, относящихся к 1980-2000 годам. В реке Охта, помимо сравнительно низких концентраций ПАУ в осадках, несмотря на ее нахождение преимущественно в промышленной зоне, также обнаружено незначительное изменение концентраций полиаренов по разрезу отложений. Минимальные содержания ПАУ в слое 20-25 см соответствуют периоду 1990-х гг., когда наблюдался значительный спад производства. В поверхностном слое, отражающем современное осадконакопление, концентрация ПАУ несколько выше, что связано как с восстановлением промышленного производства, так и с интенсификацией движения транспорта.

Вниз по разрезу донных отложений уменьшается доля более тяжелых, 4-6-тициклических ПАУ (рис. 5.17). Повсеместно наблюдается рост содержания этих соединений в верхних горизонтах, который повторяет изменение суммарного содержания полиаренов. В р. Екатерингофка в толще осадков соотношение ПАУ остается относительно стабильным в пользу более легких соединений, за исключением верхнего слоя, где наблюдается скачок накопления тяжелых ПАУ, связанный, возможно, с возросшим влиянием транспорта. В р. Мойка превышение содержания тяжелых ПАУ над легкими также обнаружено только в верхнем горизонте, ниже по разрезу соотношение ПАУ примерно одинаково. В р. Охта соотношение стабильно по разрезу в пользу более легких соединений, в том числе и в верхнем горизонте.



Канал Грибоедова



Мойка

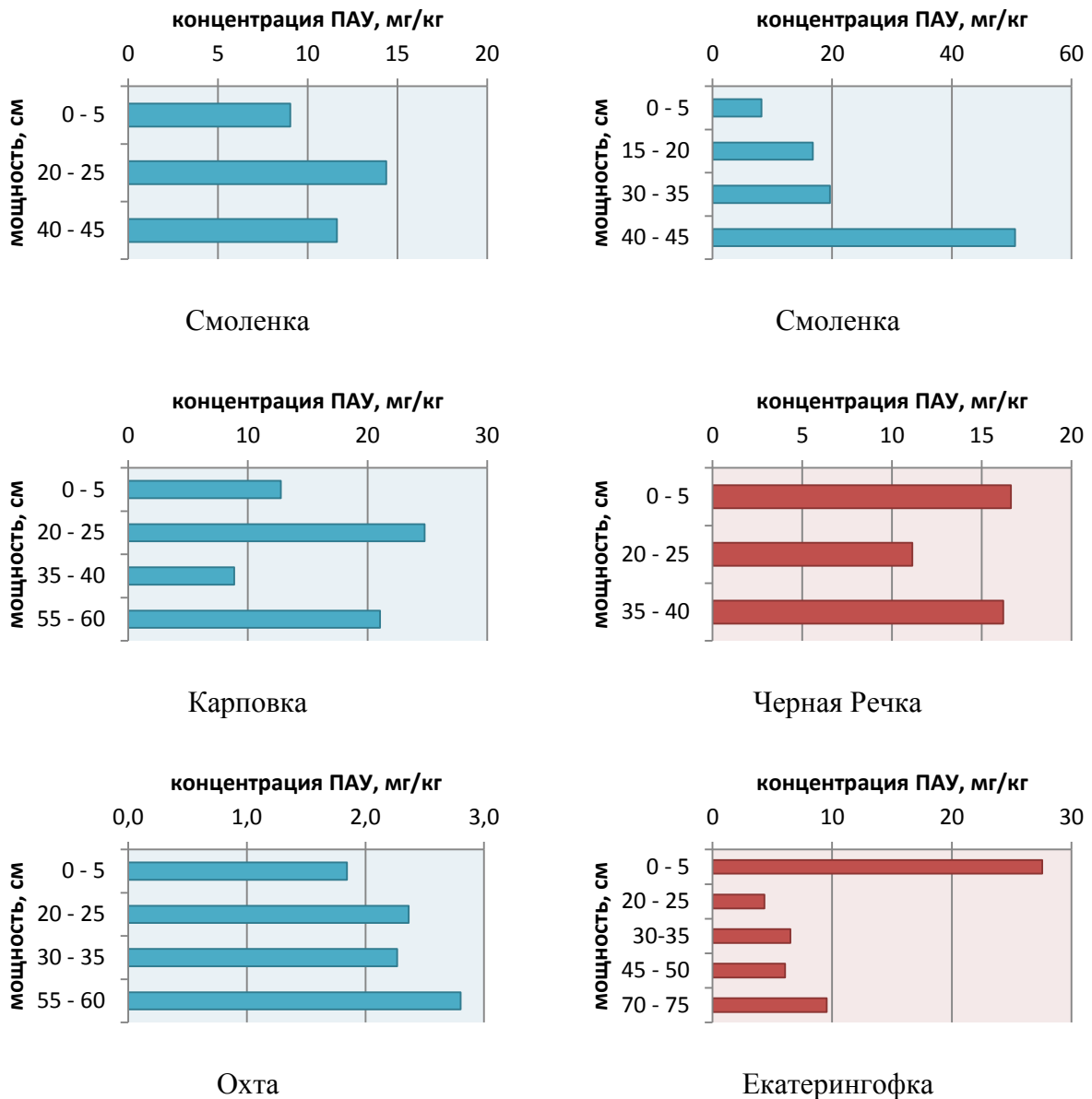


Рис. 5.17. Распределение концентраций 5-6-циклических ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга, мг/кг

Необходимо отметить, что рост концентрации тяжелых ПАУ в поверхностном слое донных отложений был обнаружен на тех участках рек и каналов, где происходит интенсивное движение автотранспорта по набережным и прилежащим улицам. В местах отбора проб на реках Охта, Карповка и Смоленка постоянного доступа автотранспорта к водотокам нет.

Результаты, сходные сполученными для водотоков Санкт-Петербурга, были представлены в работах [89] и [88] для городов Осло и Берген, Норвегия. В работе [88] выполнен анализ донных отложений озера LilleLungegårdsvannet, которое расположено в центральной исторической части города. Авторами были выявлены закономерности накопления ПАУ в донных отложениях озера по разрезу. Полученные данные (рис.5.18) показали существенно

более высокие по сравнению с современными осадками концентрации ПАУ в слоях, соответствующих наиболее интенсивной индустриализации – 50-е – 60-е годы XX века, - и рост концентрации более тяжелых соединений в поверхностном слое осадков, вызванный изменением источников поступления полиаренов в водные объекты. Аналогичные закономерности распределения были получены на территории Швеции (озеро Stora Frillingen, 70 км к югу от Стокгольма) [96]: пик накопления полиаренов наблюдается в отложениях, датированных 60-ми – 80-ми гг. XX века, когда основным источником энергии для этого региона стали нефтепродукты (рис. 5.19).

Таким образом, были выявлены следующие особенности распределения ПАУ в водотоках Санкт-Петербурга: обнаружены повышенные концентрации ПАУ вблизи крупных автомагистралей, на участках водотоков, где происходит наиболее интенсивное движение транспорта по набережным, а также вблизи и ниже по течению от крупных предприятий. Особенно существенные пики концентрации ПАУ в донных отложениях наблюдались вблизи промышленных зон с несколькими предприятиями разной отраслевой направленности. В воде изученных рек и каналов высокие содержания полиаренов также были обнаружены в пределах промышленных зон и территорий с интенсивным движением автотранспорта.

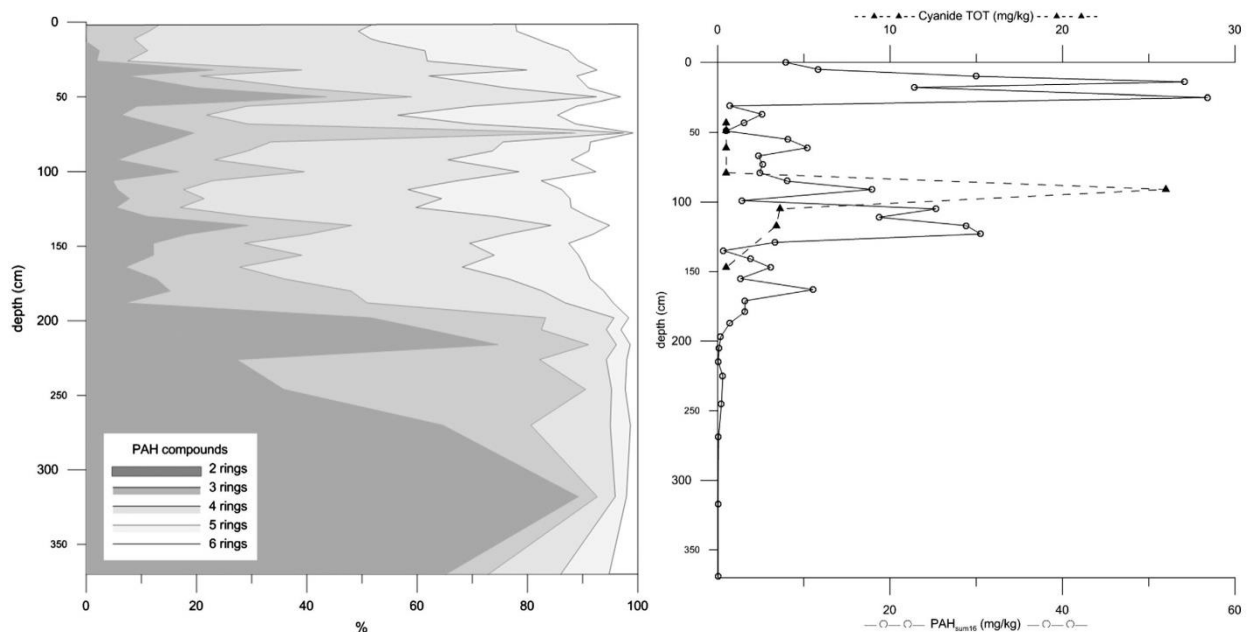


Рис. 5.18. Изменение концентраций и соотношения ПАУ с глубиной в разрезе донных отложений озера LilleLungegårdsvannet, Берген (Норвегия) [88]

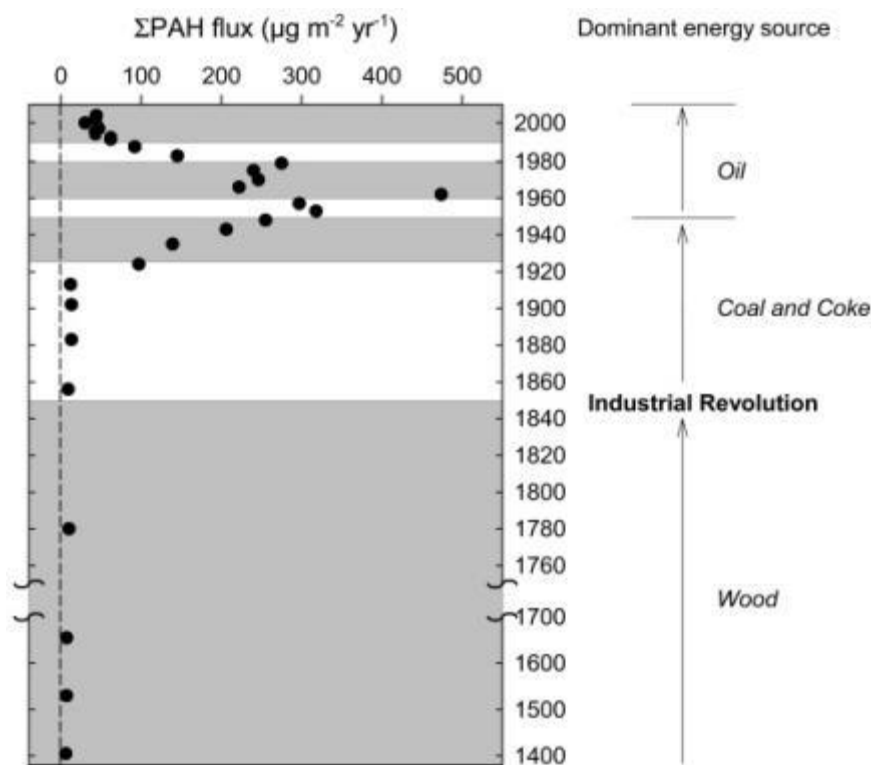


Рис. 5.19. Изменение концентраций ПАУ с глубиной в разрезе донных отложений озера Stora Frillingen, Швеция[96]

Временная динамика накопления полиаренов в донных осадках характеризуется двумя пиками – в период наиболее интенсивного развития промышленности города с середины XX века и в настоящее время. Толща отложений, разделяющая горизонты, относящиеся к указанным периодам, отражает спад развития городского хозяйства в 90-х годах XX века и содержит существенно меньшие концентрации ПАУ.

Помимо перечисленных выше характеристик, была выполнена оценка изменения соотношений ПАУ в разрезе донных осадков. В качестве основных выбраны соотношения флуорантен/флуорантен+пирен (Fl/Fl+Py) и процентное содержание бенз/а/пирена, как наиболее показательные для геоэкологической оценки.

В большинстве водотоков наблюдается динамика, подобная представленной для р. Смоленка (рис. 5.20): постепенное уменьшение значения с нижнего горизонта до 30 см, затем рост и снова уменьшение в поверхностном горизонте. Для р. Карповка и канала Грибоедова соотношение отражает противоположную тенденцию: в поверхностном горизонте обнаружено увеличение соотношения ПАУ, что может являться следствием существенного увеличения транспортной нагрузки на эти водотоки. Необходимо отметить, что все показатели соотношения флуорантена и пирена находятся в пределах значений, указывающих на пирогенный источник поступления полиаренов, что еще раз доказывает резкий рост влияния техногенной деятельности на водотоки города во второй половине XX века.

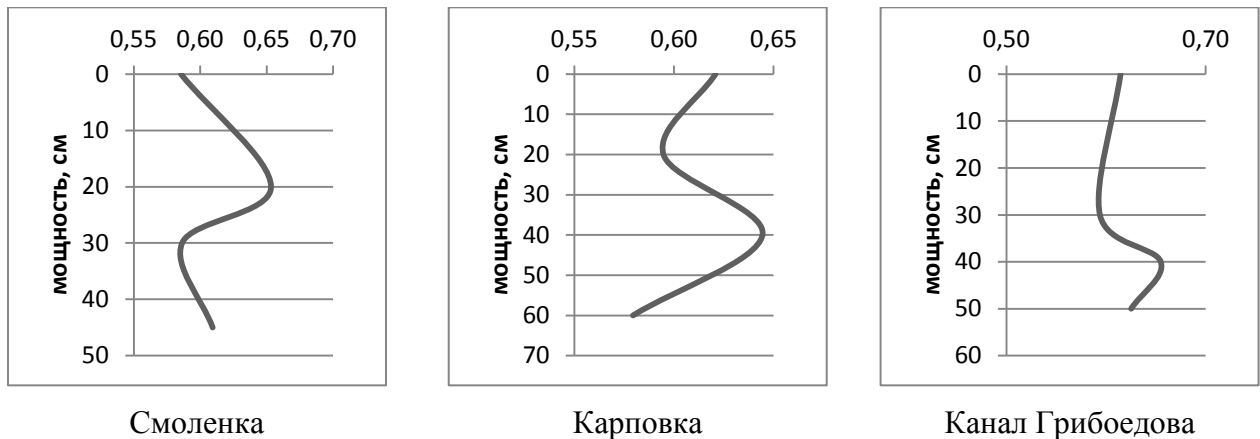


Рис. 5.20. Изменение соотношения $Fl/Fl+Py$ в разрезе донных осадков

Процентное отношение бенз/а/пирена к сумме ПАУ в водотоках меняется в достаточно широких пределах. Во всех водотоках, кроме р. Охта, самые высокие значения показателя обнаружены в поверхностном горизонте и достигают 13% и даже 59% (рис. 5.21). В нижележащих горизонтах происходит снижение доли бенз/а/пирена в сумме ПАУ, и незначительное повышение в самых нижних горизонтах, относящихся приблизительно в 1960-м – 1980-м гг. XX века. Полученный результат демонстрирует рост не только поступления ПАУ в водотоки в последние годы, но также, наряду с другими показателями, отражает изменение соотношения источников поступления в пользу техногенного, связанного преимущественно с автотранспортом.

Река Охта по показателю отношения бенз/а/пирена к сумме ПАУ отличается от большинства водотоков города (рис. 5.22). Прежде всего, в Охте обнаружены наименьшие значения этого показателя, не превышающие фоновый показатель – от 2,5 до 3,6%. Кроме того, вверх по разрезу донных осадков обнаружено уменьшение процентного содержания бенз/а/пирена, что должно указывать на снижение техногенной нагрузки. Подобный результат был получен ещё для одного участка: среднее течение р. Ждановка, где наблюдается снижение соотношения с 6 до 3% верхнем горизонте донных осадков. Таким образом, для этих водотоков на участках отбора колонок отмечается снижение антропогенной нагрузки, связанное с наличием рекреационных зон и преимущественно жилой застройки в среднем течении реки Ждановка; для реки Охта территория характеризуется отсутствием промышленных предприятий.

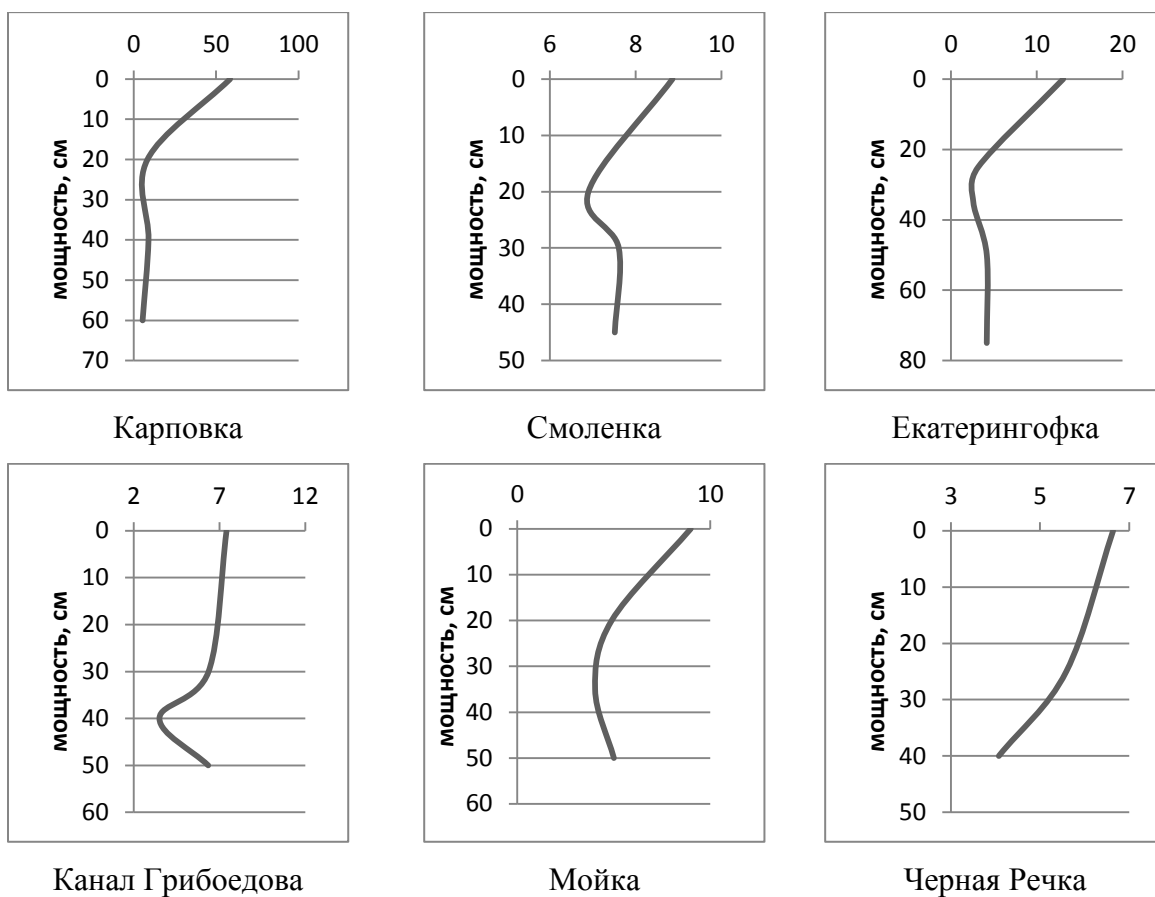


Рис. 5.21. Изменение содержания бенз/а/пирена в сумме ПАУ (%) в разрезе донных осадков водотоков города

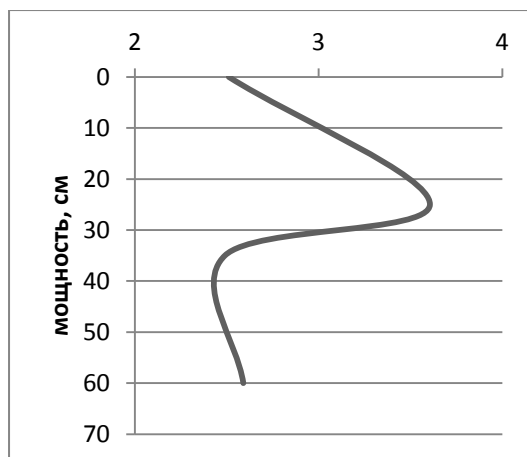


Рис. 5.22. Изменение содержания бенз/а/пирена в сумме ПАУ (%) в разрезе донных осадков р. Охта

5.4. Оценка экологической опасности загрязнения водотоков ПАУ

Для подтверждения правильности литостратиграфических построений было выполнено сравнение полученных нами данных с результатами исследований 90-х годов XX века. Кроме того, на основании полученных нами концентраций полиаренов в поверхностном слое и колонках донных осадков, а также литературных данных о канцерогенной опасности исследуемых соединений был предложен и рассчитан коэффициент канцерогенной опасности воды и донных осадков водотоков [47], как бензпиреновый эквивалент канцерогенности ПАУ.

Результаты исследований по содержанию ПАУ в водотоках города, выполненные в начале 90-х годов специалистами ВНИГРИ и ЛенморНИИпроекта [72, 82], позволяют провести сравнение с современным уровнем загрязнения донных осадков этими поллютантами. Необходимо отметить, что установленные в 2013 году значения содержания бенз/а/пирена хорошо коррелируют с полученными ранее данными [44, 72, 82]. Для многих водотоков места обнаружения высоких концентраций бенз/а/пирена совпадают с участками сильного загрязнения по результатам исследований двадцатилетней давности: устье Обводного канала, нижнее течение р. Пряжка, нижнее течение реки Ждановка, верхнее течение канала Грибоедова, устье Черной Речки, верхнее течение р. Карповка (выше Аптекарского проспекта) т. е. места постоянного скопления транспорта или участки рек, расположенные в промышленных зонах. В то же время абсолютные значения существенно различаются между собой (до 10 раз), что может свидетельствовать как об изменении уровня загрязнения за этот период, так и о разных методиках определения концентраций исследованных соединений.

Для подтверждения или опровержения гипотезы о различии в содержании веществ по двум указанным выше временным периодам был использован статистический анализ данных. Сравнение проводилось только по бенз/а/пирену как наиболее достоверно определяемому веществу. Для этого были составлены две пары выборок, и проведено их сравнение (табл. 5.3). Первая пара выборок: содержание бенз/а/пирена в осадках всех изученных водотоков в 2013 г. и в начале 90-х годов [72]. Вторая: содержание бенз/а/пирена в осадках Обводного канала, пр. Мойка и Екатерингофка в 2013 г. и в середине 90-х годов [44, 47, 82].

На первом этапе был проведен разведочный анализ закона распределения выборок по асимметрии и эксцессу, который показал, что все четыре массива данных не отвечают нормальному распределению, но не противоречат гипотезе о логарифмически нормальном распределении значений. 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, полученные в 2013 году, значительно превосходят средние содержания конца XXвека, и, принимая во внимание приведенные ранее данные по распределению ПАУ в колонках донных отложений, можно утверждать, что за истекший период уровень загрязнения полиаренами рек и каналов центральной части города вырос (табл. 5.3). 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. Это подтверждает надежность датировки начала техногенного осадконакопления, т. к. в средней части изученных разрезов повсеместно наблюдается минимум концентрации полиаренов, соответствующий 90-м годам прошлого столетия. В отдельных водотоках (рр.Смоленка, Карповка, Ждановка) обнаружено заметное снижение суммарного содержания ПАУ в верхнем горизонте, но оно вызвано прекращением хозяйственной деятельности на берегах этих рек в современный период (закрытие предприятий, благоустройство береговой зоны, прекращение доступа автотранспорта).

Таблица 5.3. Статистические показатели содержания бенз/а/пирена в донных осадках рек и каналов Санкт-Петербурга в разные периоды исследования (по: [47])

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	3400	300-7400
Обводный канал, рр. Екатерингофка и Мойка	1996	46	277	23-6500
	2013	22	5500	1100-74000

Для общей оценки загрязнения водотоков полициклическими ароматическими углеводородами был выполнен расчет коэффициента опасности ($K_{\text{пau}}$) для воды и донных отложений изученных водотоков. Он был рассчитан по индексу токсичности (I_i), определенному различными авторами для изучаемых веществ (табл. 5.4), и их содержанию в среде (воде, донных осадках):

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

где C_i — содержание индивидуального вещества, мкг/кг (нг/л — для воды).

Таблица 5.4. Индексы токсичности веществ группы ПАУ [69, 72, 106, 115]

Вещества группы ПАУ	Формула	Молекулярная масса (количество колец)	Индекс токсичности (I_t)*
Нафталин	$C_{10}H_8$	128 (2)	0,001
Аценафтилен	$C_{12}H_8$	152 (3)	0,005
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
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
Бензо/а/антрацен	$C_{18}H_{12}$	228 (4)	0,05
Бензо/б/флуорантен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	0,1
Бенз/а/пирен	$C_{20}H_{12}$	252 (5)	1,0
Дибензо/а,б/антрацен	$C_{22}H_{14}$	278 (5)	1,4
Индено/1,2,3с,д/пирен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	0,1
Бензо/г,б,и/перилен	$C_{22}H_{12}$	276 (6)	1,0

Применение коэффициента опасности позволяет выполнить свертку данных по содержанию всех изучаемых полиаренов в одно значение и дает возможность проведения сравнительного анализа по степени загрязненности и опасности компонентов окружающей среды в пространственно-временном срезе.

Результаты расчета коэффициента опасности для поверхностных вод показали, что наиболее высоким уровнем экологической опасности характеризуются рр. Екатерингофка, Пряжка и Охта, а также Обводного канала (рис. 5.23). Средние значения коэффициента получены для Черной Речки и Карповки. Близкими по уровню экологической опасности оказались Смоленка и Ждановка. Наименьшие значения $K_{\text{пау}}$ получены 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. Представляется целесообразным провести дополнительные более детальные исследования состояния р. Фонтанка вблизи предприятия ГП «Адмиралтейские верфи».

В целом, наиболее высокими значениями коэффициента характеризуются воды рек и каналов в пределах промышленных районов или в зоне воздействия крупных предприятий (рр.Охта, Екатерингофка), протекающих вдоль крупных автомобильных трасс (Обводный канал и р. Пряжка), а также являющиеся важными артериями для движения водного транспорта (рр.Екатерингофка, 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.

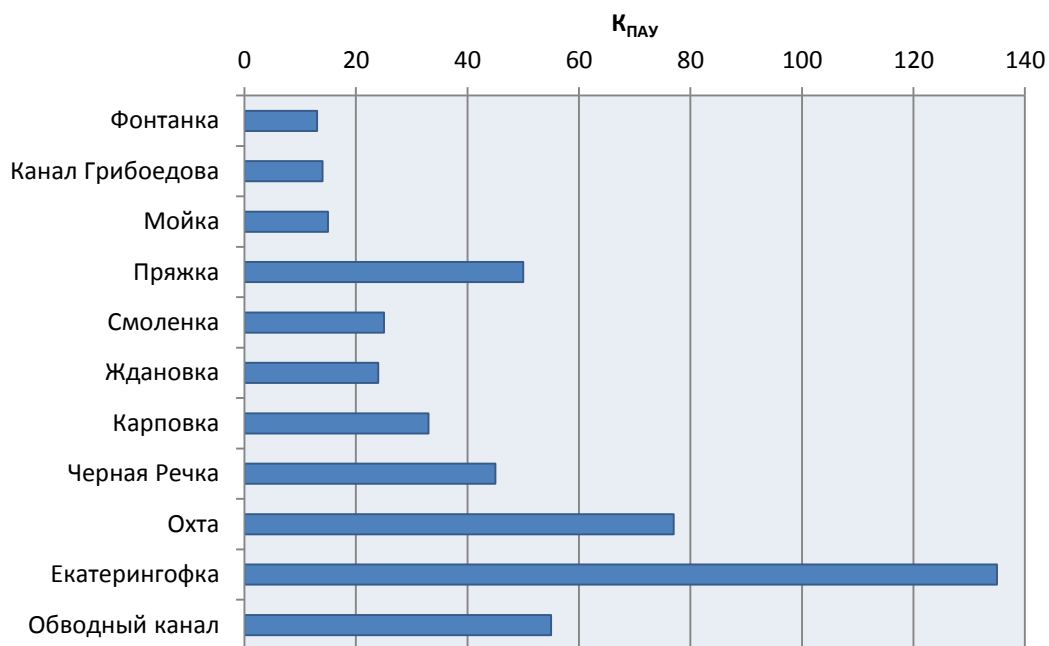


Рис. 5.23. Значения коэффициентов опасности для воды рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Полученные результаты $K_{\text{пau}}$ для поверхностного слоя донных отложений, отражающие интегральный результат загрязнения за последние 5-10 лет, свидетельствуют, что уровень опасности поверхностного слоя осадков водотоков города в этот период характеризуется диапазоном значений коэффициента от 6199 (канал Грибоедова) до 38792 (р. Екатерингофка) (рис. 5.24). Высокий уровень экологической опасности типичен для осадков рр. Екатерингофка, Мойка и Обводного канала. Остальные водотоки характеризуются сравнительно близкими значениями коэффициентов. Относительно низкий коэффициент опасности установлен, как и в случае с водой, для осадков водотоков Центрального района города (канал Грибоедова, р. Фонтанка) и р. Охта. В целом же уровень опасности осадков водотоков города чрезвычайно высок. Это заключение подтверждает сравнение со значением $K_{\text{пau}}$, рассчитанным для фоновых образцов из среднего течения р. Невы. Оно составляет 69. В водных объектах Башкирского Зауралья, находящихся в зоне комплексного воздействия горнопромышленных объектов и городской инфраструктуры, максимальное значение $K_{\text{пau}}$ составило 962 [45, 51], что существенно ниже величин, полученных в Санкт-Петербурге.

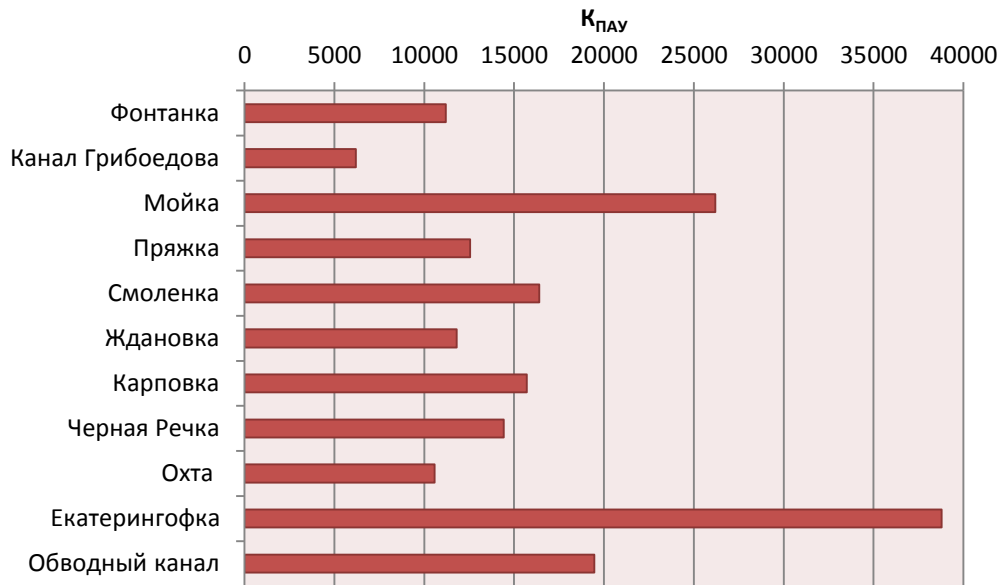


Рис. 5.24. Значения коэффициентов опасности для донных отложений рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга

Таким образом, в соответствии с полученными результатами наибольшим уровнем загрязнения характеризуются донные отложения р. Екатерингофка. Концентрация нефтяных углеводородов и полиаренов свидетельствует о высокой канцерогенной опасности современных донных отложений реки. Этот водный объект полностью протекает в пределах промышленной зоны с интенсивным судоходством, что создает повышенный риск загрязнения воды как самой реки, так и ближайших акваторий при перемещении донных осадков.

Большой интерес представляет изменение значения коэффициента опасности в разрезе донных осадков (рис. 5.25; 5.26).

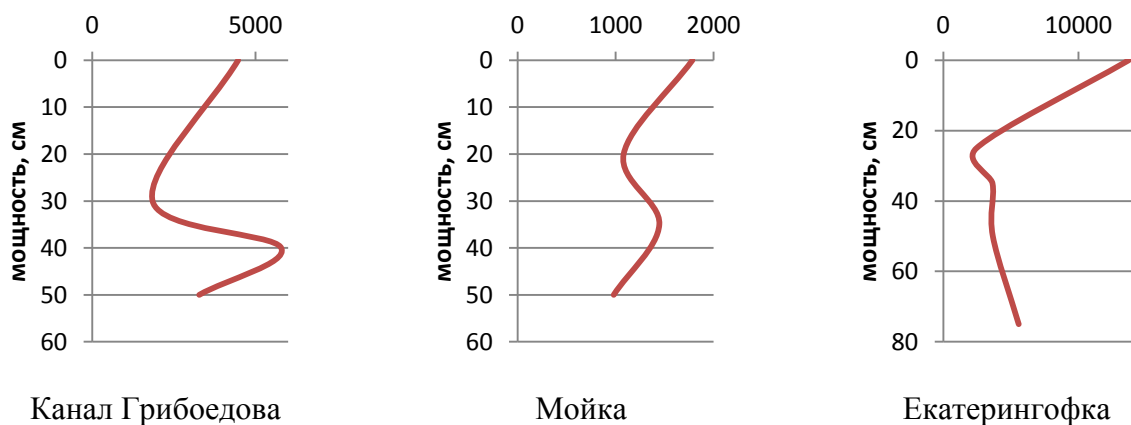


Рис. 5.25. Изменение коэффициента опасности ПАУ в разрезе донных осадках водотоков центральной части Санкт-Петербурга

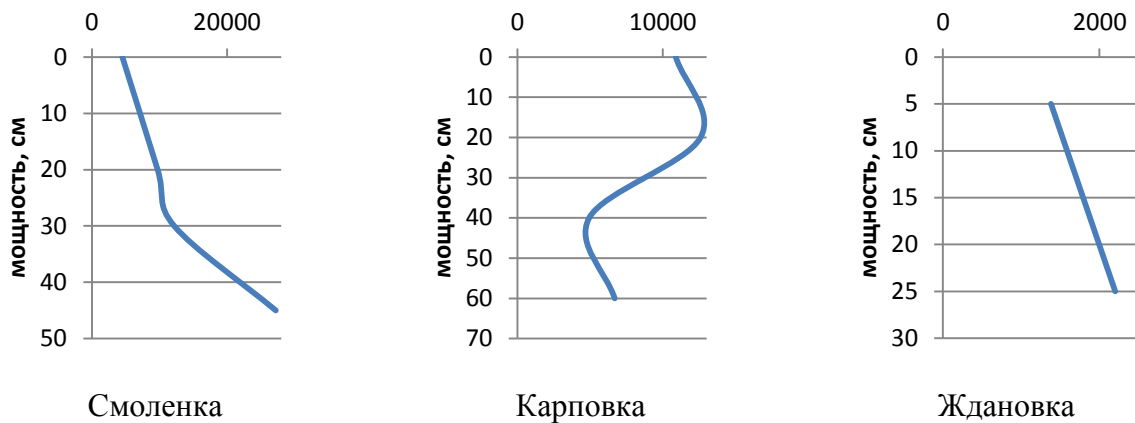


Рис. 5.26. Изменение коэффициента опасности ПАУ в разрезе донных осадков водотоков центральной части Санкт-Петербурга

Для ряда водотоков – рр. Екатерингофка, Мойка, Черная Речка и канал Грибоедова – выявлен рост коэффициента опасности в верхнем слое донных осадков, соответствующий увеличению поступления канцерогенных соединений с выбросами передвижных источников. Необходимо отметить, что в данном случае наибольшее внимание привлекает к себе р. Екатерингофка, где обнаружен резкий скачок значения $K_{\text{пau}}$ в поверхностном слое – в 5,5 раз по сравнению с нижележащим горизонтом, отражающим индустриальный период развития территории (60-е – 80-е годы). В остальных водотоках изменение значения коэффициента менее существенно. Также для перечисленных водотоков (за исключением Черной Речки) обнаружен незначительный рост $K_{\text{пau}}$ в самых нижних исследованных слоях, соответствующий как повышению содержания суммы полиаренов, так и увеличению отношения бенз/а/пирена к сумме ПАУ. Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о росте поступления наиболее канцерогенных соединений в реки и каналы в последние годы и увеличении канцерогенной опасности донных осадков ряда водотоков города. Изменение показателя $K_{\text{пau}}$ 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.

Следует отметить, что отмеченная динамика не является типичной для всех изученных рек и каналов города. В донных отложениях ряда водотоков (рр. Смоленка, Карповка, Ждановка) обнаружено снижение значения коэффициента канцерогенной опасности в верхнем горизонте, связанное, предположительно, с изменением структуры хозяйственной деятельности на берегах этих рек (закрытие предприятий, благоустройство берегов и прекращение доступа автотранспорта).

Таким образом, все исследованные водотоки центральной части Санкт-Петербурга характеризуются крайне высоким уровнем загрязнения канцерогенными углеводородами, что

является следствием интенсивной антропогенной нагрузки на водные системы города. Содержание ПАУ как в поверхностном слое, так и в разрезе донных отложений повсеместно во много раз превышает фоновые значения, полученные для среднего течения р. Невы. Расчеты показали высокую степень канцерогенной опасности донных отложений рек и каналов, что в сумме с другими поллютантами (тяжелые металлы, нефтяные углеводороды и др.) неблагоприятно сказывается на развитии водных экосистем и состоянии организмов. Живые раковины моллюсков были обнаружены при обследовании 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 (р. Екатерингофка, Р. Мойка, Обводный канал), в последние годы экологическая опасность донных отложений увеличилась, что соотносится с динамикой выбросов передвижных источников в атмосферный воздух в городе. 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. Екатерингофка, наименьшими показателями характеризуются реки и каналы исторической части города в тех частях, где нет интенсивного движения автотранспорта и отсутствуют промышленные предприятия.

ВЫВОДЫ

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. Екатерингофка 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 городскую среду стали передвижные источники. Сравнение полученных данных с результатами исследований начала и середины 90-годов прошлого века, а также анализ колонок донных отложений демонстрируют, 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 использованием коэффициента канцерогенной опасности КПАУ показано, что по воде наибольшим уровнем опасности характеризуются рр. Екатерингофка, Пряжка и Охта, минимальным – водотоки центральной части города (Мойка, канал Грибоедова, Фонтанка). Определение КПАУ в донных отложениях выявило очень высокий уровень опасности (канцерогенности) донных осадков водотоков города, особенно рек Екатерингофка, 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 верхнего слоя донных осадков. Это служит основанием для принятия специальных мер при проведении гидротехнических и дноочистных работ с целью снижения вторичного загрязнения воды, а также доказывает экологическую опасность захоронения поднятых грунтов в золошлакоотвале, расположенном в акватории Невской губы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Атлас особо охраняемых природных территорий Санкт-Петербурга / Отв. ред. В. Н. Храмцов, Т. В. Ковалева, Н. Ю. Нацваладзе. – СПб., 2013. - 176 с.
2. *Бутылин В.П., Рыбалко А.Е., Спиридонов М.А.* Результаты и перспективы развития геоэкологических исследований в Финском заливе и дельте р. Невы // Проблемы геоэкологии акваторий и побережий. СПб: 1991, с. 81-85
3. Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. Справ.изд. Бандман А.Л., Войтенко Г.А., Волкова Н.М. и др.; под ред. В.А. Филова и др. Л.: Химия, 1990. - 732 с.
4. *Габов Д. Н., Безносиков В. А., Кондратенко Б. М., Яковлева Е. В.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах техногенных ландшафтов // Геохимия, 2010, № 6, с. 606-617
5. *Галактионов А.Ю.* Распределение и состав полициклических ароматических углеводородов и тяжелых металлов в гранулоденсиметрических фракциях почв парков г. Москвы: автореф. дис.... к.с.-х.н.: 03.00.27 / Почв.ин-т им. В. В. Докучаева РАСХН. - М, 2004. - 24 с.
6. *Геннадиев А. Н., Пиковский Ю. И., Цибарт А. С., Смирнова М. А.* Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) // Почвоведение, 2015, № 10, с. 1195-1209
7. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под редакцией А.Н.Геннадиева и Ю.И.Пиковского. – М.: Изд-во МГУ, 1996. - 192 с.
8. Гигиеническая характеристика открытых водоемов Ленинграда / Под ред. канд. мед.наук Н.А. Запольской. – Л.: Б. и., 1958. - 59 с.
9. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Гигиенические нормативы"
10. ГН 2.1.7.2041-06. 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы"
11. *Даринский А.В.* География Ленинграда. - Л.: Лениздат, 1982. - 190 с.
12. *Дейниченко Н.В.* Роль полициклических ароматических углеводородов в экологии водных объектов Азовского бассейна: автореф. дис.... к.х.н.: 03.00.16 / Куб. гос. аграр. ун-т. - Краснодар, 2000. - 21 с.
13. *Донченко В.К., Иванова В.В., Питулько В.М.* Эколого-химические особенности прибрежных акваторий - СПб: б.и., 2008. - 540 с.

14. *Другов Ю.С., Родин А.А.* Анализ загрязненной воды: практическое руководство – М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 678 с.
15. *Другов Ю. С., Родин А.А.* Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик практическое руководство - 2-е изд., доп. и перераб.. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 893 с.
16. *Другов Ю. С., Родин А.А.* Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство - 3-е изд., доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 855 с.
17. *Знаменский В. А.* Экологическая безопасность водной системы Санкт-Петербурга: Анализ состояния. Оценка изменений. Методы восстановления. СПб: б.и., 2000. - 119 с.
18. *Ильин Г.В.* Накопление и распространение нефтяных углеводородов и ПАУ в Азовском море // Вестник Южного научного центра РАН Том 7, № 2, 2011, стр. 49–53
19. *Иностранцев А.А.* Вода и почва Петербурга / [Соч.] А.А. Иностранцева. - СПб: СПб. гор. тип., 1910. - 89 с.
20. Канцерогенные вещества: справочник: материалы Междунар. агентства по изучению рака / Международное агентство по изучению рака; пер. с англ. А.Ф. Карамышева; под ред. В.С. Турусова. М.: Медицина, 1987. – 332 с.
21. *Клар Э.* Полициклические углеводороды. Пер. с англ. - М.: Химия, 1971. - 456 с.
22. *Крамер Д.А., Тихонова И.О.* Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях малых рек мегаполиса // Вода: химия и экология. - 2013. - № 12 (65). - с. 22-28
23. *Кузнецов А.Н.* Закономерности трансформации нефтяного загрязнения в водных экосистемах: автореф. дис.... канд. геогр. наук: 25.00.36 / Рост.гос. ун-т. - Ростов-на-Дону, 2005. - 27 с.
24. *Куршева А.В.* Ароматические углеводороды как критерий оценки последствий чрезвычайных ситуаций на субаквальных объектах нефтегазового комплекса : (на примере акватории Печорского моря): автореф. дис.... канд. хим. наук: 05.26.02 / С.-Петерб. гос. технол. ин-т (техн. ун-т) - Санкт-Петербург, 2007. - 19 с.
25. *Майстренко В.Н., Клюев Н.А.* Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. - М:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. - 328 с.
26. *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М: Химия - 1996 - 319 с.
27. *Максимова А.М., Нестеров Д.А.* Экологические проблемы малых водотоков // Известия российского гос. пед. ун-та им. А. И. Герцена. - 2014. № 165. с.132-138
28. *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
29. *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
 30. *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
 31. *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
 32. *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
 33. *Моисеев С.В.* Состав воды открытых водоемов г. Ленинграда и его санитарная оценка. - М.: Всесоюзный научно-исследовательский институт водоснабжения и санитарной техники. 1934. - 56 с.
 34. *Нежиховский Р.А.* Вопросы гидрологии реки Невы и Невской губы /Гос. гидрол.ин-т. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 224 с.
 35. *Нежиховский Р.А.* Река Нева и Невская губа. - Л.: Гидрометеиздат, 1981. - 109 с.
 36. *Немировская И.А.* Особенности распределения углеводородов в дельте Северной Двины во время половодья // Геохимия, 2011, № 8, с. 863–874
 37. *Немировская И.А.* Углеводороды в океане. Hydrocarbons in the oceans. (Снег-лед-вода-взвесь-дон. осадки); Под ред. акад. РАН А.П. Лисицына. М.: Науч. мир, 2004. – 328 с.
 38. *Немировская И.А., Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н.* Происхождение углеводородов в донных осадках Иваньковского водохранилища // Водные ресурсы 2009, том 36, №3, с. 354–362
 39. *Немировская И.А., Лисицын А.П.* Пространственная изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги // Доклады Академии Наук, 2011, том 437, № 6, с. 813-819

40. *Немировская И.А., Сивков В.В.* Особенности распределения углеводов в юго-восточной части Балтийского моря // *Океанология*, 2012, том 52, № 1, с. 40-53
41. *Нестеров Е.М., Тимиргалеев А.И., Маслова Е.В.* Оценка техногенного воздействия на городскую среду на основе изучения геохимии донных отложений // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2008. № 2. с.96-99
42. *Опекунов А.Ю.* Аквальный техноседиментогенез. Труды ВНИИОкеангеология, т. 208, СПб: Наука, 2005. – 280 с.
43. *Опекунов А.Ю.* Экологическая седиментология. Учебное пособие. СПб: изд-во С.-Петерб. ун-та, 2012. -224 с.
44. *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.* - 2012. - Вып. 2. - с. 65–80.
45. *Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С.* Полициклические ароматические углеводороды в донных осадках водных объектов Баймакского района Башкортостана // *Устойчивое развитие территорий: теория и практика. М-лы VII всероссийской научно-практической конф. (19-20 мая 2016 г.)* г. Сибай. Сибайская городская типография, 2016. с. 257-261.
46. *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.*
47. *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 // *Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7*, вып. 4, 2015. с. 98-109
48. *Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А.* Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // *Биосфера*, т. 6, № 3, 2014. с. 250-256
49. *Опекунов А.Ю., Рыбалко А.Е., Спиридонов М.Л., Федорова Н.К.* Оценка геоэкологической ситуации в системе Ладожское озеро - р.Нева - Невская губа - восточная часть Финского залива по результатам изучения донных осадков//*Концептуальные задачи геоэкологического изучения шельфа*. СПб, ВНИИОкеангеология, 2000. с. 135-144.
50. *Опекунова М.Г., Арестова И.Ю., Елсукова Е.Ю.* Методы физико-химического анализа почв и растений: Методические указания. – СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. - 70 с.
51. *Опекунова М. Г., Опекунов А.Ю., Папян Э.Э., Сомов В.В., Митрофанова Е.С.* Экологическая оценка состояния окружающей среды в районе воздействия предприятий горнорудной промышленности Башкирского Зауралья // *Устойчивое развитие территорий:*

теория и практика. М-лы VII всероссийской научно-практической конф. (19-20 мая 2016 г.) г. Сибай. Сибайская городская типография, 2016. с. 261-266.

52. Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга / Колл.авторов под общей редакцией Ф.В. Кармазинова. Издание второе, дополненное и переработанное. – СПб.: Изд-во «Новый журнал», 2002. - 683 с.

53. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2009 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб., 2009. - 440 с.

54. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2011 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб., 2012. - 431 с.

55. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2010 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб., 2011. - 432 с.

56. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2012 году / Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб., 2013. - 461 с.

57. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2013 году / под ред. И.А.Серебрицкого – СПб., 2014. - 436 с.

58. *Патин С.А.* Нефть и экология континентального шельфа. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. - 247 с.

59. *Петрова В.И.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана: автореф. дис.... докт. г.-м. н.: 04.00.02/ СПб, ВНИИОкеангеология, 1999. - 30 с.

60. *Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко И.В., Савинов В.М., Савинова Т.Н.* Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа // Океанология. - 2008. - т.48. - №.2. - с. 215-223

61. *Петрова В.Н., Хорошко Л.О., Жаковская З.А., Викторovsky И.В.* Содержание и состав полиароматических углеводородов в малых реках водосбора восточной части Финского залива // Водные ресурсы, 2009, том 36, № 4, с. 452–458

62. *Пиковский Ю.И.* Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1993. - 208 с.

63. ПНД Ф 14.1:2:4.186-02 Методика измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в пробах природных, питьевых (в том числе расфасованных в емкости) и сточных вод методом

высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром»

64. ПНД Ф16.1:2.2.2.2.3:3.39-2003 Методика измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений, осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуоресцентным детектированием с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром»

65. ПНД Ф 16.1:2.21-98 Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02"

66. Постановление Правительства Санкт-Петербурга от 11.12.2013 №989 «Об утверждении схемы водоснабжения и водоотведения Санкт-Петербурга на период до 2025 года с учетом перспективы до 2030 года» (с изменениями на 25 сентября 2015 года)

67. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере / У.Э. Кирсо, Д.И. Стом, Л.И. Белых, Н.И. Ирха; Под общ.ред. У.Э. Кирсо. АН ЭССР, Ин-т химии. - Таллин: Валгус, 1988. - 271 с.

68. Продукты пищевые и продовольственное сырье, БАД. Методика измерений массовой доли бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием с использованием жидкостного хроматографа "Люмахром" ФР.1.31.2014.17186

69. *Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. - 224 с.

70. *Рыбалко А.Е., Федорова Н.К.* Донные отложения и геохимические процессы в барьерной зоне «дно – вода» в системе Южная часть Финского залива – река Нева – эстуарий реки Невы / Экологическое состояние водоемов и водотоков бассейна реки Невы / Под ред. А.Ф. Алимова, А.К. Фролова. СПб.: СПбНЦ РАН, 1996. с. 68-91

71. Санитарное состояние реки Невы: Краткое содерж. докладов к науч.-техн. конференции, проводимой 15-16 июня 1967 г / Под ред. заслуж. деят. науки и техники РСФСР д-ра техн. наук проф. Федорова Н.Ф.; Ленингр. ордена Трудового Красного Знамени инж.-строит. ин-т. НТО. Ком.по использованию и охране водных ресурсов. – Л.: Б. и., 1967. - 191 с

72. *Смола В.И.* ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения. Ч. 1. М.: Полиграф сервис, 2013. - 384 с.

73. *Фролов А. И.* Реки, каналы, набережные, острова, мосты - СПб: Глагол, 2009. - 222 с.

74. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция Нефть Газ. - 2014. - № 4 (36).с. 92-96

75. *Хаустов А.П., Редина М.М.* Химические маркеры на основе соотношений концентраций полициклических ароматических углеводородов в компонентах окружающей среды // Вода: химия и экология. 2014. № 12. с. 98-107
76. *Худолей В.В.* Канцерогены: характеристики, закономерности, механизмы действия. СПб: НИИ СПбГУБ, 1999. – 419 с.
77. *Цибарт А. С.* Пирогенные полициклические ароматические углеводороды в почвах заповедных и антропогенно-измененных территорий: автореф. дис.... к. г. н.:25.00.23 / Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. - Москва, 2012. - 25 с.
78. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // Почвоведение, 2013, № 7, с. 788-802
79. *Цибарт А.С., Геннадиев А.Н., Кошовский Т.С., Гамова Н.С.* Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заболоченных ландшафтов Мещеры // Почвоведение, 2016, № 3, с. 312-320
80. *Чижова Т.Л., Кудряшова Ю.В., Прокуда Н.А., Тищенко П.Я.* Распределение полициклических ароматических углеводородов в воде, взвеси и донных отложениях эстуариев рек залива Петра Великого // Вестник ДВО РАН. 2013. № 6, с. 149-155
81. *Чуков С.Н., Лодыгин Е.Д., Габов Д.Н., Безносиков В.А.* Полициклические ароматические углеводороды в почвах Санкт-Петербурга // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 3, вып. 1, 2006. с. 119-129
82. *Шейнерман Н.А., Кудрявцева Т.П., Андреева З.А., Слепян Э.И.* Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов г. Санкт-Петербурга // Жизнь и безопасность, №2–3, 1997, с. 394-403.
83. Экологическая обстановка в районах Санкт-Петербурга Аналит. обзор экол. ситуации по р-нам Санкт-Петербурга в динамике за пять лет /Ком.по природопользованию, охране окружающей среды, и обеспечению экол. Безопасности / Под ред. Д.А. Голубева, Н.Д. Сорокина - СПб.: ФормаТ, 2003. - 719 с.
84. Экологическая обстановка в Санкт-Петербурге: Аналитический обзор за 25 лет /Ред.: Д.А. Голубев, Н.Д. Сорокин. – СПб.: ФормаТ, 2004. - 784 с.
85. ЭкосистемаэстуариярекиНевы: биологическое разнообразие и экологические проблемы /под ред. А. Ф. Алимова, С. М. Голубкова. СПб : Товарищество науч. изд. КМК, 2008. - 477 с.
86. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). - М.: ИМГРЭ, 2004. - 94 с.
87. *Янин Е.П.* Техногенные речные илы (вещественный состав, геохимические особенности, экологическая оценка) // Экологическая экспертиза. № 1. - 2013. с. 2-196

88. Andersson M., Klug M., Eggen O. A., Ottesen, R. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from lake Lille Lungegardsvannet in Bergen, western Norway; appraising pollution sources from the urban history // *Science of the Total Environment*, 470/471, 2014. pp.1160-1172
89. Arp H.P.H., Villers F., Lepland A., Kalaidzitis S., Christanis K., Oen A.M.P., Breedveld G.D., Cornelissen G. Influence of historical industrial epochs on pore water and partitionin gprofiles of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in Oslo harbor, Norway, sediment cores // *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 30, No. 4, 2011. pp. 843-851
90. Beyer J., Jonsson G., Porte C., Krahne Margaret M., Ariese F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review // *Environmental Toxicology and Pharmacology* 30, 2010. pp. 224-244
91. Biache C., Mansuy-Huault L., Faure P. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: implications for the source identifications // *Journal of Hazardous Materials*, 267, 2014. pp. 31-39
92. Bourgeault A., Gourlay-Francé C. Monitoring PAH contamination in water: Comparison of biological and physico-chemical tools // *Science of the Total Environment*, 454–455, 2013. pp. 328–336
93. Cavalcante R.M., Sousa F.W., Nascimento R.F., Silveira E.R., Viana R.B. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil // *Science of the Total Environment*, 414, 2012. pp. 287–292
94. Cecinato A., Guerriero E., Balducci C., Muto V. Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources // *Urban Climate*, 10, 2014. pp. 630–643
95. EC (2000). Directive of the European Parliament and of the council 2000/60/EC establishing a framework for community action in the field of water policy, Official Journal C513, 23/10/2000.
96. Elmquist M., Zencak Z., Gustaffson O. A 700 year sediment record of black carbon and polycyclic aromatic hydrocarbons near the EMEP air monitoring station in Aspvreten, Sweden // *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2007. pp. 6926 - 6932
97. EPA Method 550: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water By Liquid-Liquid Extraction and HPLC with Coupled Ultraviolet and Fluorescence Detection.
98. EPA Method 8100:Polynuclear Aromatic Hydrocarbons
99. Formenton-Catai, A. P.; Machado, R. P.; Lancas, F. M., Carrilho, E. Solid-Phase purification of deoxyguanosine-benzo[a]pyrene diol epoxide adducts from genomic DNA adduct synthesis // *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.16, n.4, 2005. pp. 808-814

100. Gogou A., Bouloubassi I., Stephanou E.G. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Seasurficial sediments// *Mar. Chem.*, 2000, 68, pp.265–282
101. Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1998
102. Harvey Ronald .GPolycyclic aromatic hydrocarbons / Harvey Ronald G - New York etc. : Wiley-VCH, cop. 1997. - XIII, - 667 p.
103. Kannan K., Kober J.L., Khim J.S., Szymczyk K., Falandysz J., Giesy J.P., Polychlorinated bisphenyls, polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediments from the Odra River and its tributaries, Poland // *Toxicol. and Environ. Chem.* Vol. 85, N. 4-6, 2003. pp. 51-60
104. Ke L., Wong Teresa W.Y., Wong Y.S., Tam Nora F.Y. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in a mangrove swamp in Hong Kong following an oil spill // *Marine Pollution Bulletin* 45, 2002. pp. 339–347
105. Kelderman P., Drossaert W.M.E., Min Z., Galione L.S., Okonkwo L.C., Clariss I.A. Pollution assessment of the canal sediments in the city of Delft (the Netherlands) // *Wat. Res.* Vol. 34, No. 3, 2000. pp. 936-944
106. Krewski D., Thorslund T, Withey J. Carcinogenic risk assessment of complex mixtures // *Toxicol. Ind. Health.* 1989 Oct; 5(5), pp. 851-67
107. Labana S., Kapur M., Malik K.D., Prakash D., Jain R.K. Diversity, Biodegradation and Bioremediation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // S.N. Singh, R.D. Tripathi *Environmental Bioremediation Technologies*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007. pp. 409-443
108. Liu Y., Beckingham B., Ruegner H., Li Z., Ma L., Schwientek M., Xie H., Zhao J., Grathwohl P. Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): differences between early- and newly-industrialized countries // *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47 (2), pp 701-709
109. Meland S., Borgstrøm R., Heier L.S., Rosseland B.O. Chemical and ecological effects of contaminated tunnel wash water runoff to a small Norwegian stream // *Science of the Total Environment* 408, 2010. pp. 4107-4117
110. Motelay-Massei A., Garban B., Tiphagne-larcher K., Chevreuil M., Ollivon D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet // *Water Res.* 40, 2006. pp. 1995-2006
111. Meyer V. R., Practical high-performance liquid chromatography / Veronika R. Meyer. - 4th ed. - Chichester: Wiley & sons, cop. 2004. - XV, 357 p.
112. Neff J.M., Bioaccumulation in Marine Organisms. Elsevier Science, 2002. – 468 p.

113. *Neff J. M., Stout S. A., Gunsterv D. G.* Ecological Risk Assessment of PAH in Sediments: Identifying Sources & Ecological Hazard // Integrative Environment Assessment & Management. V.1 №1, 2005. pp. 22-33
114. *Net S , El-Osmeni R., Prygiel E., Rabodonirina S., Dumoulin D., Oudda B.* Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France // Journal of Geochemical Exploration 148 (2015). pp. 181–188
115. *Nisbet I.C., LaGoy P.K.* Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) // Regul. Toxicol. Pharmacol. 1992 Dec; 16 (3), pp. 290-300
116. *Tobiszewski M., Namiesnik J.* PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources // Environmental Pollution 162, 2012. pp. 110-119
117. *van der Oost, R., Beyer J., Vermeulen N.P.E.* Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review // Environmental Toxicology and Pharmacology, 13(2), 2003. pp. 57-149
118. *Walker C.H.* Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective, Second Edition. - CRC Press, 2008. – 408 p.
119. *Walker C.H., Sibly R.M., Hopkin S.P., Peakall D.B.* Principles of Ecotoxicology, Fourth Edition. CRC Press, 2012. – 386 p.
120. *Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R., Mitchell R.H., Goyette D., Sylvestre S.* PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry V.33, 2002. pp. 489-515.