
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

УДК 550.43:551.3.051

ТЕХНОГЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕК И КАНАЛОВ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2017 г. А. Ю. Опекунов, Е. С. Митрофанова, М. Г. Опекунова

ФБГУ «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт наук о Земле,
Университетская наб., д. 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия.
E-mail: a_opekunov@mail.ru; mitrofanova.ek@mail.ru; m.opekunova@mail.ru

Поступила в редакцию 13.10.2016 г.
После исправления 02.12.2016 г.

Исследован вещественный состав донных осадков 11 рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга. Показано, что под влиянием техногенного воздействия за последние 50–60 лет произошла трансформация процессов седиментогенеза, приведшая к росту скорости осадконакопления и резкому увеличению содержания в отложениях нефтяных углеводородов (НУ), тяжелых металлов (ТМ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые в современном комплексе осадков характеризуются аномальными концентрациями. В валовом содержании металлов отмечен рост доли подвижных форм (до 65%). Выявлены закономерности накопления поллютантов в реках и каналах, обусловленные промышленной и транспортной инфраструктурой прилегающей территории. На основе изучения разреза донных осадков исследованных водотоков доказано, что в последнее десятилетие произошло снижение загрязнения отложений ТМ и НУ, обусловленное проводимыми в городе водоохранными мероприятиями. В то же время показано увеличение в поверхностном слое донных осадков в составе ПАУ содержания наиболее опасных 4–6-циклических соединений. Это вызвано повышением роли в загрязнении полиаренами автомобильного и водного транспорта, которые стали ведущими после снижения сбросов и выбросов стационарных источников. При оценке уровня загрязнения ПАУ использован их бензпиреновый эквивалент как показатель опасности полиаренов в осадках. Установлен рост канцерогенной опасности донных отложений водотоков Санкт-Петербурга в последние годы. По уровню концентрации ТМ, НУ, ПАУ в донных осадках выявлены наиболее загрязненные из изученных водотоки.

Ключевые слова: донные осадки, инженерно-геологический элемент, тяжелые металлы, нефтяные углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, загрязнение.

ВВЕДЕНИЕ

Процессам трансформации состава и свойств донных осадков водных объектов урбанизированных территорий посвящено большое количество работ [2–5, 14–17]. В донных отложениях городских водоемов и водотоков накапливается широкий комплекс поллютантов, отвечающий гетерогенному характеру загрязнения крупных городов, происходит изменение физико-химических свойств, скоростей осадконакопления. Это приводит к трансформации геологической среды и деградации водных экосистем, реабилитация которых через обычный набор водоохранных мероприятий (сокращение сбросов и проведение дноочистных работ) становится неэффективной.

Санкт-Петербургу принадлежит одно из первых мест в мире по количеству водных объектов, которые занимают около 10% его площади. В городе

146 водотоков (64 реки, 48 каналов и 34 ручья), общая протяженность которых составляет 217,5 км, площадь водного зеркала – 2000 га. Водные объекты выполняют водохозяйственную, транспортную и культурно-историческую функции, создавая неповторимый облик второй столицы. Их экологическое состояние в полной мере влияет на качество жизни в городской среде.

С самого основания города малые водотоки служили приемниками бытовых сточных вод, а позже, по мере роста промышленного производства и парка автотранспорта, существенную долю в загрязнение стали вносить промышленные и ливневые воды. В последние годы часть стоков, сбрасываемых в реки, была переведена в городской коллектор, что, наряду с падением промышленного производства в 1990-е годы, привело к снижению техногенной нагрузки на водотоки.

За голоценовое время в водотоках сформировался однотипный разрез осадков, представленный тремя инженерно-геологическими элементами (ИГЭ) [4]. Нижний (ИГЭ 1) сложен суглинками ранне-, среднеголоценового возраста озерно-морского происхождения. На нем залегают аллювиальные осадки, состоящие из гравийных средне- и мелкозернистых песков с включением илисто-пылеватой фракции и ракушечника (ИГЭ 2). Третий комплекс в верхней части разреза (ИГЭ 3) сформировался в индустриальный этап развития города. Это текучие глинистые и супесчаные илы и супеси черного или темно-серого цвета с растительным детритом, запахом нефти и продуктов химических реакций. Установленная мощность ИГЭ 3 превышает 2 м. Он представлен двумя слоями. Осадки нижнего характеризуются черным цветом, загрязнением нефтепродуктами, большим количеством мусора и органики и отражают “советский” промышленный этап развития (ИГЭ 3-1). Типы осадков разнообразны: от глинистых илов до супесей. Вышележащий слой, сформировавшийся в постсоветский период, представлен главным образом глинистыми и супесчаными илами темно-серого или черного цвета с растительными остатками; в нем ниже содержание нефтяных углеводородов. В целом современные осадки – текучие, имеют творожистую консистенцию, насыщены биогазами.

На многих изученных водотоках (рр. Фонтанка, Екатерингофка, Обводный канал и др.) ИГЭ 3-1 подстилается аллювиальными осадками с ракушечником, насыщенными нефтепродуктами. Отсюда можно сделать вывод, что причиной техногенного осадконакопления стали послевоенный рост промышленного производства и широкое использование мазута с начала 60-х годов прошлого века, в том числе на электростанциях города. В этот период электростанции города перешли с угля на газ. Однако в зимнее время газа не хватало, и предприятия использовали мазут. Сброс нефтепродуктов в составе сточных вод привел к битумизации техногенного осадочного материала, способствующей его устойчивости к размыву и послужившей одной из причин начала накопления техногенных илов. До этого времени самоочищающая способность водотоков обеспечивала окисление и вынос осадочного материала антропогенного происхождения. Ранее было показано [5], что литодинамические характеристики рек (общий объем накопившихся современных осадков, скорость осадконакопления, поток абсолютных масс) в современный период указывают на развитие процессов техноген-

ного осадкообразования – техноседиментогенеза, а ИГЭ 3 сложен техногенными илами.

Цель настоящей работы – оценка трансформации вещественного состава донных осадков водотоков Санкт-Петербурга на основе изучения содержания тяжелых металлов (ТМ), нефтяных углеводородов (НУ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в разрезе современного комплекса отложений.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В 2013 г. обследованы донные осадки 11 водотоков центральной части города (рис. 1, табл. 1) протяженностью более 45 км. Определена мощность отложений, выполнены замеры величин рН-Eh, отобрано 148 проб донных осадков на 119 станциях. Пробоотбор донных отложений осуществлялся с учетом нормативных требований^{1,2} сапропелевым буром, позволяющим отбирать колонку донных осадков по воде до глубин 6–8 м и по осадкам на всю глубину залегания техногенных грунтов (около 3 м).

Определение НУ проведено в лаборатории геоэкологического мониторинга Института наук о Земле СПбГУ (ЛГМ ИНЗ) на приборе “ФЛЮОРАТ-02-Панорама” флуориметрическим методом. Анализ содержания ПАУ в 86 поверхностных пробах донных отложений выполнен в лаборатории Университета Ставангера (Норвегия) методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. ПАУ экстрагировались хлористым метиленом (CH₂Cl₂). Количественное определение полиаренов осуществлялось с помощью калибровочной смеси, содержащей 15 веществ: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, антрацен, фенантрен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3-с, d/пирен, дибензо/а, h/антрацен, бензо/g, h, i/перилен [6].

Определение ПАУ в колонках донных отложений (39 проб из 13 колонок) реализовано методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в ЛГМ ИНЗ. ПАУ двукратно экстрагировались

¹ ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность. М.: Изд-во стандартов ИПК, 2002. 5 с.

² РД 52.24.609-2013. Руководящий документ. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов (утв. Росгидрометом 07.08.2013). Ростов-на-Дону, 2013. 39 с. <http://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293773/4293773618.pdf>

Таблица 1. Геоэкологические показатели рек и каналов Санкт-Петербурга в пределах изученных акваторий

Водоток (участок водотока)	К-во проб	Среднего- голетний рас- ход (Q), млн м ³ /год	Объем сточных вод (V), тыс. м ³ /год	Степень разбавле- ния (Q/V)	Максимальная скорость осад- конакоп- ления, см/год	Общий объем тех- ногенных осад- ков, м ³	Характеристика гранулометриче- ского состава поверхностного слоя осадков
Р. Екатерингофка (от Рижского пр. до устья р. Ольховки)	14	946.1	41340.0	22.9	5.8	217450	Глинистые и супесчаные илы
Р. Ждановка	6	441.5	2030	217.5	0.6	13 160	Супесчаные илы и супеси
Канал Грибоедова	20	104.1	н.д.	н.д.	1.3	37 162	Глинистые и супесчаные илы
Р. Карповка	17	78.8	6070	13.0	1.4	20 900	Глинистые и супесчаные илы
Р. Мойка	15	346.9	470.0	738.1	3.1	82 590	Глинистые и супесчаные илы
Обводный канал	10	473.0	23 170.0	20.4	4.3	152 575	Глинистые и супесчаные илы
Р. Охта (от Иринов- ского пр. до устья)	20	227.1	19 408.3	11.7	4.8	161 470	Глинистые илы
Р. Пряжка	3	126.1	н.д.	н.д.	1.0	13 365	Глинистые илы
Р. Смоленка (от исто- ка до ул. Наличной)	17	94.6	н.д.	н.д.	1.3	19 080	Глинистые илы
Р. Фонтанка	15	693.8	180	3854	2.9	74 965	Супесчаные илы и супеси
Р. Черная Реч- ка (от Коломяжско- го путепровода до устья)	11	3.2	938	3.8	1.2	13 550	Глинистые и супесчаные илы

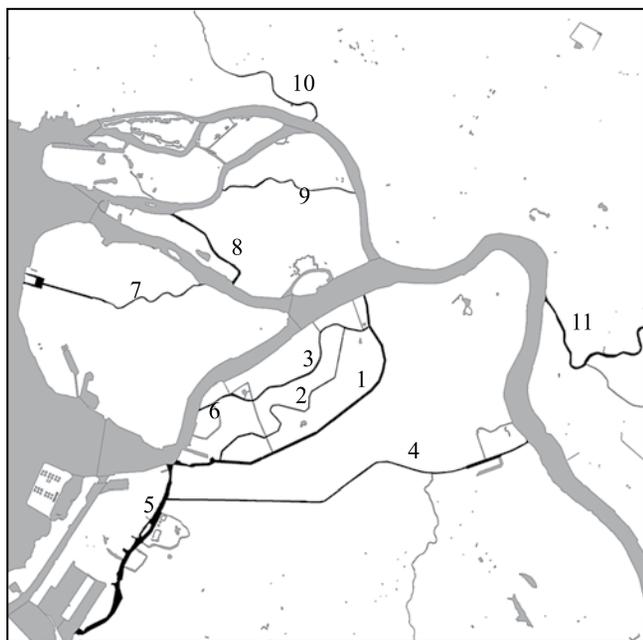


Рис. 1. Исследованные водотоки: 1 – р. Фонтанка; 2 – канал Грибоедова; 3 – р. Мойка; 4 – Обводный канал; 5 – р. Екатерингофка; 6 – р. Пряжка; 7 – р. Смоленка; 8 – р. Ждановка; 9 – р. Карповка; 10 – р. Черная Речка; 11 – р. Охта.

хлористым метилом, затем экстракты прошли очистку, проводилась замена растворителя на смесь ацетонитрил–вода. Анализ выполнялся на жидкостном хроматографе “Люмахром” со спектрофлуориметрическим детектором. Определялись те же 15 веществ, за исключением флуорена, который был заменен на бензо/к/флуорантен.

Анализ тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Cd, Ba, Co, Fe, Mn) проведен в Центральной лаборатории ВСЕГЕИ им. А. П. Карпинского методом ИСП-АЭС на приборе “Optima-4300” с полным кислотным разложением проб. Подвижные формы металлов определялись в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера с pH 4.8 в ЛГМ ИНЗ атомно-абсорбционным методом на спектрометре “AAS-новАА 300”.

Для проведения сравнительного анализа определены фоновые содержания рассматриваемых поллютантов. В качестве фона принят образец современных илистых осадков из среднего течения р. Нева (30 км выше по течению от СПб).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Современный слой осадков водотоков сложен преимущественно глинистыми и супесчаными илами; наиболее крупнодисперсные отложения (супесчаные илы и супеси) установлены в рр. Фонтанка и Ждановка (см. табл. 1). Величина

pH в осадках меняется от 6.10 до 6.75, что отвечает слабокислым и нейтральным условиям среды. Вниз по разрезу отложений наблюдается небольшой рост показателя в указанном диапазоне. Значения Eh характеризуются отрицательной величиной $-30 \div -90$ мВ. С поверхности по разрезу отмечается небольшое снижение значений. В отложениях с выраженным загрязнением НУ Eh понижается до -270 мВ. Таким образом, осадки характеризуются нейтральной восстановительной глеевой средой. Из изученных металлов такая обстановка наиболее благоприятна для перехода в раствор Fe, Mn и Co. Учитывая значительную концентрацию (до 15%) органического вещества, следует ожидать высокое содержание в отложениях органоминеральных комплексов на основе гуминовых кислот [3].

Исследование ТМ выполнено в поверхностном слое осадков (0–5 см), который сформировался в водотоках за последние 3–10 лет [5], а также по разрезу техногенного комплекса отложений. Результаты анализа (табл. 2) свидетельствуют о высоком уровне концентрации в донных осадках изученных ТМ, за исключением Mn и Fe, которые имеют околофоновые содержания с низким коэффициентом вариации (14–40%). Накопление Ba выявлено только в р. Охта, а Co – в р. Екатерингофка. Повсеместно в значительных концентрациях встречаются Cu, Zn, Pb, Cd, Cr, Ni. Высокие коэффициенты вариации отражают крайне неоднородное распределение металлов, которое зависит от промышленной и транспортной инфраструктуры на берегах водотоков. При этом видна четкая приуроченность аномальных концентраций к предприятиям определенной отраслевой принадлежности (табл. 3).

Одним из геохимических признаков техносидиментогенеза служит высокое содержание подвижных и подчиненное значение силикатных и кристаллических форм металлов в осадках [3], в связи с чем проведено изучение сорбционно-карбонатных форм. Учитывая, что карбонатная составляющая в осадках, которая была оценена методом определения щелочности от растворимых карбонатов [8], незначительна, можно допустить, что в данном случае ацетатно-аммонийная вытяжка извлекает в основном обменные формы металлов. Максимальная доля адсорбированных металлов в валовом содержании установлена для халькофилов: Cd (12.6–65.7%), Zn (3.5–63.1%), Pb (4.7–52.3%), при этом в фоновой пробе эти величины составили < 1 ; 6.9; $< 1\%$ соответственно. Максимальное количество металлов в сорбционно-карбонатных формах достигает Zn – 873; Cd – 125;

Таблица 2. Содержание тяжелых металлов (мг/кг) и значение аддитивного показателя загрязнения (Ap) в поверхностном слое донных отложений рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга (в числителе – среднее содержание; в знаменателе – коэффициент вариации (%))

Металлы	р. Екагерингофка	р. Ждановка	Канал Грибосдова	р. Карповка	р. Мойка	Обводный канал	р. Охта	р. Пряжка	р. Смоленка	р. Фонтанка	р. Черная Речка	Фон
Cu	<u>210</u> 88	<u>126</u> 36	<u>121</u> 71	<u>369</u> 101	<u>56</u> 59	<u>122</u> 57	<u>235</u> 108	<u>145</u> –	<u>178</u> 65	<u>96.5</u> 216	<u>248</u> 44	7.38
Zn	<u>751</u> 126	<u>257</u> 26	<u>476</u> 69	<u>815</u> 87	<u>255</u> 60	<u>343</u> 61	<u>1030</u> 84	<u>431</u> –	<u>434</u> 72	<u>367</u> 178	<u>594</u> 41	42.2
Ni	<u>41.7</u> 49	<u>24.9</u> 25	<u>35.9</u> 68	<u>301</u> 150	<u>22.6</u> 44	<u>33.1</u> 50	<u>35.1</u> 30	<u>36.4</u> –	<u>57</u> 88	<u>37.6</u> 147	<u>63.9</u> 47	7.85
Cr	<u>135</u> 99	<u>49.5</u> 26	<u>59.1</u> 39	<u>221</u> 93	<u>46.7</u> 50	<u>78.3</u> 75	<u>72</u> 46	<u>63.5</u> –	<u>78</u> 59	<u>71.6</u> 191	<u>189</u> 36	19
Pb	<u>2373</u> 286	<u>91.3</u> 54	<u>117</u> 38	<u>388</u> 168	<u>72.5</u> 68	<u>195</u> 83	<u>239</u> 179	<u>124</u> –	<u>127</u> 64	<u>127</u> 312	<u>120</u> 25	14.2
Cd	<u>26.4</u> 262	<u>2.71</u> 103	<u>1.32</u> 72	<u>49.6</u> 160	<u>0.63</u> 85	<u>2.06</u> 107	<u>10.7</u> 140	<u>1.61</u> –	<u>3.02</u> 118	<u>1.18</u> 173	<u>20.2</u> 69	0.25
Co	<u>54.4</u> 236	<u>9.93</u> 16	<u>12.5</u> 30	<u>12.3</u> 26	<u>11.8</u> 37	<u>9.03</u> 46	<u>15.7</u> 53	<u>11.0</u> –	<u>11.0</u> 31	<u>11.5</u> 34	<u>15.5</u> 27	5.76
Mn	<u>499</u> 82	<u>269</u> 14	<u>381</u> 21	<u>301</u> 19	<u>391</u> 38	<u>340</u> 36	<u>723</u> 41	<u>333</u> –	<u>325</u> 30	<u>414</u> 19	<u>479</u> 23	225
Fe	<u>22 800</u> 30	<u>16 100</u> 14	<u>23 000</u> 29	<u>22 300</u> 28	<u>20 800</u> 38	<u>21 600</u> 33	<u>28 800</u> 34	<u>21 300</u> –	<u>17 700</u> 35	<u>20 200</u> 29	<u>29 900</u> 22	1.09
Ba	<u>710</u> 19	<u>702</u> 8	<u>792</u> 17	<u>1004</u> 40	<u>658</u> 9	<u>512</u> –	<u>17089</u> 139	<u>–</u> –	<u>765</u> 13	<u>687</u> 9	<u>848</u> 14	650
Ap	346	51.7	56.2	352	33.3	60.1	165	58.3	73	50.7	164	–

Таблица 3. Максимальная установленная концентрация тяжелых металлов в техногенном комплексе осадков водотоков

Металл	Фоновое содержание (%)	Максимальная концентрация (%)	Глубина отбора пробы (см)	Водоток (производство/продукция)
Cu	0.000734	0.22	20–25	р. Смоленка (радиоэлектроника)
Zn	0.00422	0.352	5–10	р. Охта (посуда)
Ni	0.000785	0.119	0–5	р. Карповка (аккумуляторы)
Cr	0.0019	0.0686	0–5	р. Карповка (аккумуляторы)
Pb	0.00142	2.17	0–5	р. Екатерингофка (аккумуляторы)
Cd	< 0.00005	0.0439	35–40	р. Черная Речка (абразивные материалы)
Co	0.000576	0.0419	0–5	р. Екатерингофка (аккумуляторы)
Ba	0.0650	6.32	0–5	р. Охта (лакокрасочное производство)

Pb – 170 мг/кг. Доля подвижных форм меди и сидерофилов ниже: Cu (0.9–16.0%), Mn (3.0–26), Ni (0.5–14.9), Cr (0.5–5.5), Co (1.3–9.4), Fe (0.8–4.4%). Необходимо отметить, что условия pH-Eh в осадках благоприятны для сорбции металлов глинистыми минералами и ОВ.

В качестве интегральной оценки уровня загрязнения тяжелыми металлами использован аддитивный показатель Ap – сумма нормированных к фону ($C_{\Phi i}$) концентраций металлов (C_i), превышающих единицу:

$$Ap = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\Phi i}},$$

где n – количество металлов, содержание которых выше фонового значения.

Качественная характеристика загрязнения принята по Е. П. Янину [13] – уровень техногенного загрязнения: < 10 – низкий, 10–30 – средний, 30–100 – высокий, 100–300 – очень высокий, > 300 – чрезвычайно высокий.

Результаты расчета Ap позволили выделить три группы водотоков, имеющих разный уровень загрязненности донных осадков (см. табл. 2). К первой (самой многочисленной) относятся 7 водных объектов, которые по снижению уровня загрязнения донных отложений можно расположить в следующей последовательности (в скобках значение Ap): Смоленка (73.0) > Обводный канал (60.1) > Пряжка (58.3) > канал Грибоедова (56.2) > Ждановка (51.7) > Фонтанка (50.7) > Мойка (33.3). По величине показателя степень техногенного загрязнения соответствует высокому уровню (30–100). При этом необходимо подчеркнуть, что ряд построен по средним значениям, в то время как Ap в водотоках может изменяться в широком диапазоне величин. На некоторых участках загрязнение ТМ достигает очень высокого уровня

($Ap = 100–300$). Для перечисленных водотоков ведущие поллютанты по величине кларка концентрации представлены ассоциацией Cu–Zn–Pb, отражающей гетерогенный характер загрязнения в пределах мегаполиса [3].

В свою очередь, по источникам поступления металлов в представленном ряду можно выделить две подгруппы водных объектов. К первой относятся канал Грибоедова, рр. Фонтанка и Мойка, которые находятся в зоне жилой застройки и основную нагрузку испытывают со стороны автомобильного (ливневые воды, аэротехногенный перенос) и экскурсионного водного транспорта. Вторая подгруппа – водотоки, пересекающие жилые районы и промышленные зоны, в осадках которых растут концентрации Cd, Cr и Ni, а значение аддитивного показателя становится более контрастным.

Следующая группа водотоков представлена рр. Охта и Черная Речка. Среднее значение Ap около 164, что соответствует очень высокому уровню загрязнения. При этом донные осадки отдельных участков р. Охта имеют чрезвычайно высокий уровень загрязнения (> 300). Существенное отличие этих водотоков от 1-й группы проявляется в ведущей роли (по кларку концентрации) Cd, что указывает на преимущественно индустриальный источник загрязнения. В ассоциацию металлов с высоким кларком концентрации входят Ni и Cr (Черная Речка), а также Ba (Охта). Количество последнего в осадках может превышать 6%. Это обстоятельство обусловлено нахождением на берегах реки нескольких лакокрасочных производств, где в качестве наполнителя краски используется сульфат бария. В р. Черная Речка источниками Ni и Cr служат металлообрабатывающие производства. Общим для этих рек стало повышенное по отношению к другим водотокам содержание Fe и Mn, которые сбрасываются предприятиями по

производству продукции из стали (котлы, емкости для АЗС, металлопосуда).

В третью группу водотоков включены рр. Екатерингофка и Карповка со средним значением A_p около 350, что отвечает чрезвычайно высокому загрязнению донных отложений. В некоторых пробах в среднем течении р. Екатерингофка и на нижнем участке р. Карповка этот показатель превышает 1000. Все металлы, за исключением Ва, Мп и Fe, имеют очень высокое значение кларка концентрации. Ведущая роль в Екатерингофке принадлежит Cd и Pb, в Карповке – Cd. Это обусловлено размещением на берегах водотоков предприятий по производству аккумуляторов.

Анализ распределения ТМ в разрезе техногенных илов показал, что в поверхностном слое концентрация металлов снижается. Рост содержания вниз по разрезу с максимальной концентрацией в слое, отложившемся в 60–70-х годах прошлого века, типично для всех изученных металлов. Эта закономерность отражается и в изменении аддитивного показателя загрязнения за последние 50 лет (рис. 2). Выявленный тренд – результат общего снижения объема производства и комплекса водоохраных мероприятий, проведенных в последние годы, о чем было сказано выше.

Нефтяные углеводороды относятся к числу приоритетных поллютантов в водных объектах. Содержание НУ в поверхностном слое донных осадков водотоков центральной части города на 1–3 математических порядка превышает природный фон (63.5 мг/кг) (рис. 3). В отдельных пробах концентрация НУ достигает 3.0% от сухого вещества осадка. Такой уровень загрязнения исключает высшие формы жизни на дне и вызывает вторичное загрязнение воды, особенно интенсивное при проведении дноочистных работ [3]. В нижнем слое современного комплекса осадков (ИГЭ 3-1) содержание НУ еще выше. Максимальная концентрация, достигающая 3.9%, была установлена в р. Черная Речка на глубине 0.4 м от поверхности дна. Местами в наиболее загрязненных водотоках (рр. Екатерингофка, Черная Речка, Обводный канал) углеводороды залегают в виде линз толщиной до 2 см, что является прямым следствием залповых сбросов нефтепродуктов.

Исследования содержания НУ в разрезе техногенных илов показали значительное уменьшение концентраций в поверхностном слое по сравнению с нижележащим: в Обводном канале, рр. Карповка и Мойка – в 3 раза, в р. Екатерингофка – в 2 раза, в р. Черная Речка – в 4, р. Смоленка – в 5–17, канале Грибоедова – в 2–5 раз.

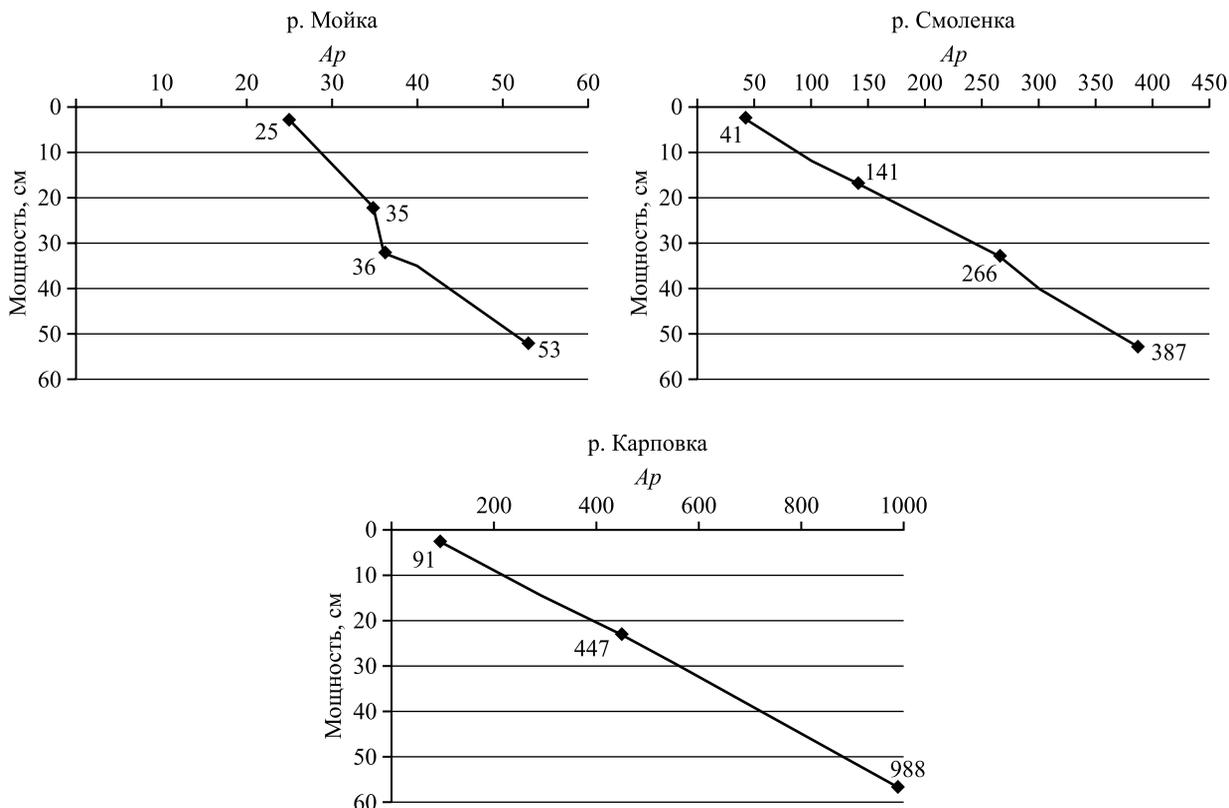


Рис. 2. Изменение величины аддитивного показателя загрязнения (A_p) по разрезу донных осадков рек Санкт-Петербурга.

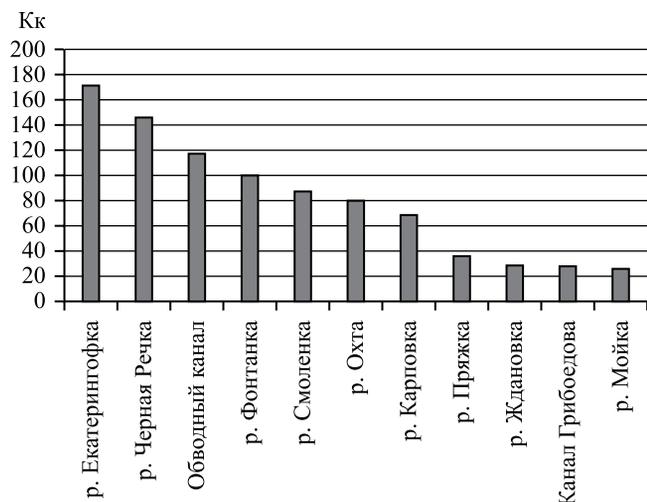


Рис. 3. Значения кларка концентрации нефтяных углеводородов в поверхностном слое донных осадков водотоков города.

Это отвечает распределению ТМ в разрезе осадков и служит доказательством заметного снижения уровня нефтяного загрязнения водных объектов центральной части города в последние годы. По проведенным ранее расчетам [5] общее количество нефтепродуктов, содержащихся в техногенных осадках изученных рек и каналов, достигает более 4.5 тыс.т.

Полициклические ароматические углеводороды сочетают токсичность и канцерогенность с возможностью естественного образования и относительно широким распространением в окружающей среде. Известно, что техногенная составляющая ПАУ представлена в основном 4–6-циклическими веществами, относящимися к кинетическим изомерам (флуорантен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, дибензо/а, h/антрацен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3с, d/пирен). Легкие ПАУ входят в состав гуминового вещества (перилен) или в высшую растительность (хризен и фенантрен), попадающую в водный объект [10].

Сравнение с литературными данными [1, 11] позволяет охарактеризовать концентрации ПАУ как чрезвычайно высокие. Среднее содержание их суммы в осадках водотоков превосходит установленную фоновую величину в р. Нева в 18–106 раз (табл. 4). Во всех водотоках в составе ПАУ доминируют 4–5-циклические соединения: флуорантен, пирен, хризен, бензо/а/антрацен, бензо/б/флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен. Доля каждого из них составляет от 8 до 15%. Сравнительно велико содержание бензо/г, h, i/перилена (6.4–11.3%). В то же время низкая доля в смеси ПАУ типична для фенантрена (от 2.7 до 6.4%) – соединения

преимущественно природного генезиса. Общий ряд снижения концентрации индивидуальных веществ в осадках водотоков представляет следующую последовательность: флуорантен > пирен > бензо/б/флуорантен > 3,4-бенз/а/пирен > хризен > бензо(а)антрацен > бензо/г, h, i/перилен > индено/1,2,3с, d/пирен > антрацен > фенантрен > нафталин > дибензо/а, h/антрацен > флуорен > аценафтилен ≈ аценафтен. Бенз/а/пирен достигает аномального содержания в рр. Мойка (9990 мкг/кг), Екатерингофка (7980 мкг/кг), в нижнем течении р. Карповка (5780 мкг/кг). Приведенные значения более чем в 100 раз превышают ПДК 3,4-бенз/а/пирена в почве (20 мкг/кг) и фоновое значение в осадках (51 мкг/кг).

Доминирование тяжелых полиаренов в структуре ПАУ отражает ведущую роль техногенных источников их поступления, а высокая концентрация соединений с молекулярной массой более 228 – результат неполного сгорания топлива. На этот же источник поступления ПАУ указывают значения индикаторных соотношений техногенных и природных изомеров [18]: антрацен к фенантрону ($An/An + Ph > 0.5$), флуорантен к пирену ($Fl/Fl + Py > 0.5$), бенз/а/антрацен к хризену ($BaA/BaA + Cr > 0.4$). В пробах из рр. Екатерингофка и Черная Речка величина соотношения $Fl/Fl + Py$ ниже и равна 0.22 и 0.45. Это говорит о нефтяном генезисе изомеров, что согласуется с аномально высокими концентрациями НУ в этих реках (см. рис. 3). Таким образом, для всех изученных водотоков в современном слое отложений характерно преобладание техногенных изомеров в структуре ПАУ, вызванное в основном неполным сгоранием топлива. В осадках рр. Екатерингофка и Черная Речка состав ПАУ отчасти обусловлен высоким содержанием нефтепродуктов.

Индикаторным показателем уровня концентрации полиаренов техногенного происхождения в осадках служит отношение суммы кинетических изомеров к термодинамическим (К/Т) (см. табл. 4). Обычно в природных условиях вторые в силу их более высокой устойчивости в окружающей среде преобладают [3, 10]. Это же подтверждается результатами изучения фонового образца из среднего течения р. Нева (0.27). В городских водотоках показатель К/Т существенно выше единицы. Кроме того, роль техногенеза выявляют по процентному содержанию 3,4-бенз/а/пирена в суммарном количестве ПАУ. Полученные значения (8.2–11.1%) значительно превосходят величину показателя в фоновой пробе (3.8%). По перечисленным критериям и абсолютному содержанию ПАУ

Таблица 4. Среднее содержание полиаренов в донных отложениях рек и каналов центральной части Санкт-Петербурга, (в числителе – абсолютное содержание, мкг/кг; в знаменателе – относительное в составе ПАУ, %)

Полиарены	Фонтанка	Мойка	Пряжка	Канал Грибоедова	Смоленка	Ждановка	Карповка	Черная Речка	Охта	Екатерингофка	Обводный канал	Фон	Индекс токсичности (I_t)
Нафталин (<i>Nf</i>)	<u>2460</u> 4.9	<u>1090</u> 1.0	<u>1660</u> 3.5	<u>940</u> 3.8	<u>1010</u> 1.9	<u>430</u> 1.7	<u>1550</u> 2.6	<u>810</u> 1.6	<u>1110</u> 2.5	<u>7280</u> 5.1	<u>3070</u> 4.1	< 12	0.001
Аценафтилен (<i>Afi</i>)	<u>620</u> 1.2	<u>1220</u> 1.1	<u>590</u> 1.2	<u>480</u> 1.9	<u>470</u> 0.9	<u>210</u> 0.8	<u>600</u> 1.0	<u>510</u> 1.0	<u>760</u> 1.7	<u>1660</u> 1.2	<u>890</u> 1.2	< 2	0.005
Аценафтен (<i>Af</i>)	<u>580</u> 1.2	<u>950</u> 0.8	<u>550</u> 1.2	<u>460</u> 1.9	<u>360</u> 0.7	<u>280</u> 1.1	<u>520</u> 0.9	<u>530</u> 1.1	<u>1050</u> 2.4	<u>2280</u> 1.6	<u>1220</u> 1.6	731	0.001
Флуорен (<i>Fl</i>)	<u>1040</u> 2.1	<u>3230</u> 2.8	<u>1090</u> 2.3	<u>680</u> 2.7	<u>830</u> 1.6	<u>400</u> 1.6	<u>960</u> 1.6	<u>830</u> 1.7	<u>1400</u> 3.1	<u>2930</u> 2.1	<u>1590</u> 2.1	< 5	0.001
Фенантрен (<i>Ph</i>)	<u>2000</u> 4.0	<u>4970</u> 4.3	<u>1610</u> 3.4	<u>1440</u> 5.8	<u>1790</u> 3.4	<u>1630</u> 6.4	<u>1620</u> 2.7	<u>1650</u> 3.4	<u>2270</u> 5.1	<u>5770</u> 4.0	<u>3440</u> 4.6	230	0.001
Антрацен (<i>An</i>)	<u>2100</u> 4.2	<u>5180</u> 4.5	<u>1830</u> 3.9	<u>1730</u> 7.0	<u>1540</u> 2.9	<u>1740</u> 6.8	<u>1850</u> 3.1	<u>1560</u> 3.2	<u>2470</u> 5.6	<u>5240</u> 3.7	<u>3630</u> 4.9	79	0.01
Флуорантен (<i>Flu</i>)	<u>7420</u> 14.9	<u>19620</u> 17.1	<u>6090</u> 13.0	<u>2770</u> 11.1	<u>5990</u> 11.4	<u>3050</u> 12.0	<u>9650</u> 16.2	<u>5540</u> 11.3	<u>6240</u> 14.1	<u>18810</u> 13.2	<u>8690</u> 11.7	75	0.034
Пирен (<i>Pr</i>)	<u>6810</u> 13.7	<u>15500</u> 13.5	<u>5420</u> 11.5	<u>2490</u> 10.0	<u>5590</u> 10.7	<u>2820</u> 11.1	<u>8650</u> 14.5	<u>5910</u> 12.1	<u>5040</u> 11.3	<u>15380</u> 10.8	<u>6870</u> 9.2	< 10	0.08
Хризен (<i>Ch</i>)	<u>5300</u> 10.6	<u>12050</u> 10.5	<u>4650</u> 9.9	<u>2110</u> 8.5	<u>4750</u> 9.0	<u>2300</u> 9.1	<u>5740</u> 9.6	<u>4550</u> 9.3	<u>4070</u> 9.2	<u>14450</u> 10.1	<u>7340</u> 9.9	73	0.09
Бензо(а)антрацен (<i>BaA</i>)	<u>5040</u> 10.1	<u>11550</u> 10.1	<u>4610</u> 9.8	<u>2190</u> 8.8	<u>4770</u> 9.1	<u>2350</u> 9.3	<u>5790</u> 9.7	<u>4040</u> 8.3	<u>3310</u> 7.5	<u>11860</u> 8.3	<u>6340</u> 8.5	< 2	0.05
Бензо(б)флуорантен (<i>BbF</i>)	<u>5290</u> 10.6	<u>11870</u> 10.4	<u>4380</u> 9.3	<u>2870</u> 11.5	<u>6990</u> 13.3	<u>2760</u> 10.9	<u>5850</u> 9.8	<u>6860</u> 14.1	<u>5380</u> 12.1	<u>15070</u> 10.5	<u>10170</u> 13.7	67	0.1
Бенз(а)пирен (<i>BaP</i>)	<u>4100</u> 8.2	<u>11620</u> 10.1	<u>4880</u> 10.4	<u>2200</u> 8.8	<u>5630</u> 10.7	<u>2350</u> 9.3	<u>5360</u> 9.0	<u>4930</u> 10.4	<u>4040</u> 9.1	<u>15700</u> 11.0	<u>7930</u> 10.7	51	1.0
Индено(1,2,3-с, d)пирен (<i>IP</i>)	<u>2810</u> 5.6	<u>7120</u> 6.2	<u>4360</u> 9.3	<u>1860</u> 7.5	<u>5210</u> 9.9	<u>2170</u> 8.6	<u>4590</u> 7.7	<u>4580</u> 9.4	<u>3140</u> 7.1	<u>11460</u> 8.0	<u>5890</u> 7.9	< 15	0.1
Дибензо(а, h)антрацен (<i>DbA</i>)	<u>1100</u> 2.2	<u>1090</u> 1.0	<u>600</u> 1.3	<u>630</u> 2.5	<u>1620</u> 3.1	<u>670</u> 2.6	<u>1390</u> 2.3	<u>1310</u> 2.7	<u>980</u> 2.2	<u>3790</u> 2.6	<u>1870</u> 2.5	< 5	1.4
Бензо(g, h, i)перилен (<i>BgP</i>)	<u>3200</u> 6.4	<u>7510</u> 6.6	<u>4630</u> 9.9	<u>2030</u> 8.2	<u>5940</u> 11.3	<u>2180</u> 8.6	<u>5510</u> 9.2	<u>5220</u> 10.7	<u>3140</u> 7.1	<u>11290</u> 7.9	<u>5420</u> 7.3	< 10	1.0
Сумма	49840	114580	46940	24880	52490	25340	59610	48820	44400	142970	74370	1306	–
Соотношение К/Т	1.43	1.57	1.43	1.48	1.59	1.52	1.51	1.48	1.43	1.47	1.57	0.27	–
Доля 3,4-бенз/а/пирена от суммы ПАУ (%)	8.2	10.1	10.4	8.8	10.7	11.1	9.0	10.1	9.1	11.0	10.7	3.8	–
Показатель $K_{ПАУ}$	11194	26196	12550	6199	16309	11814	15705	14425	10583	38792	19457	69	–

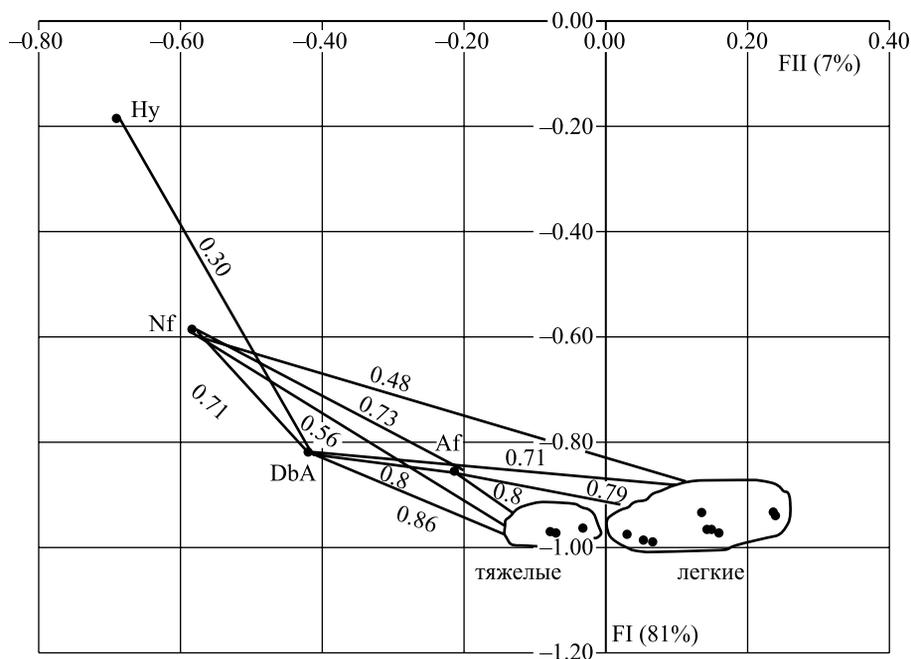


Рис. 4. Диаграмма нагрузок I и II факторов распределения концентраций полиаренов и НУ в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга (числа – значения коэффициентов корреляции между соответствующими веществами; для группы легких и тяжелых полиаренов даны средние значения коэффициентов).

ряд снижения загрязнения полиаренами поверхностного слоя осадков изученных водотоков можно представить следующей последовательностью: Екатерингофка > Мойка > Обводный канал > Смоленка > Карповка > Черная Речка > Ждановка > Прыжка > Фонтанка > Охта > канал Грибоедова. При этом распределение ПАУ в поверхностных осадках водотоков не всегда зависит от промышленной инфраструктуры. Часто пики концентраций наблюдаются на удалении от промышленных зон и, вероятно, обусловлены аэротехногенным переносом и поступлением ПАУ в составе ливневых вод.

Факторный анализ содержания полиаренов и НУ в отложениях водотоков методом главных компонент (рис. 4) позволил выявить 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, фиксируя по величине значений компоненты наиболее загрязненные водотоки. Второй фактор (вклад в дисперсию 8%) отражает загрязнение поверхностного слоя осадков НУ. По значениям первой компоненты максимальное загрязнение присуще рр. Екатерингофка, Черная Речка и Обводному каналу. На диаграмме факторных нагрузок (см. рис. 4) выделены два поля, фиксирующие положение легких (3–4 ядерных) и тяжелых (5–6 ядерных) полиаренов.

Коэффициенты корреляции (r) внутри этих групп достигают величин 0.95–0.99; между тяжелыми и легкими изомерами среднее значение r чуть ниже (0.88). Из полиаренов обособленную позицию в структуре факторов занимают аценафтен (Af), дибензо(а, h)антрацен (DbA) и нафталин (Nf). Последние два имеют значимую нагрузку на «нефтяной» фактор. Известно, что нафталин служит индикатором загрязнения нефтью [9]. Упоминания об индикаторных свойствах DbA в литературе нам неизвестны, но он единственный из полиаренов имеет статистически значимую положительную корреляцию с НУ.

Изучение содержания ПАУ в разрезе современного комплекса отложений показало разный тренд их распределения. В целом же максимальная концентрация приходится на 1960–1970 годы и современный период, а минимальная на 1990-е годы. Это отличает полиарены от нефтяных углеводородов и ТМ, характеризующихся выраженным снижением концентрации во всех изученных водотоках в последние годы.

От содержания и состава веществ группы ПАУ зависит степень их канцерогенности, которая оценена с использованием показателя опасности ПАУ ($K_{ПАУ}$). Он рассчитывается по индексу токсичности (I_t) [12] и содержанию полиаренов в донных осадках (C_t , мкг/кг) и основывается на

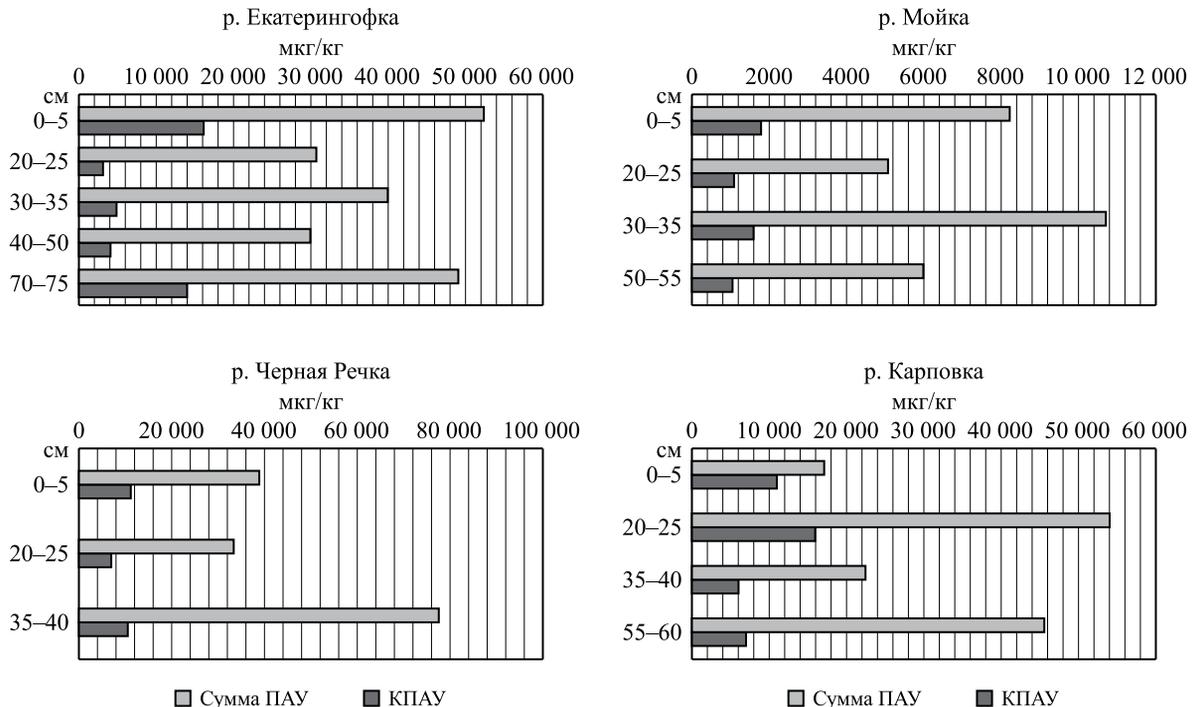


Рис. 5. Суммарное содержание ПАУ и коэффициент опасности в разрезе донных осадков.

приведении всех изучаемых полиаренов к уровню канцерогенности 3,4-бенз/а/пирена:

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

Фоновое значение показателя опасности ПАУ в р. Нева составило 69. Результаты оценки опасности осадков рек и каналов свидетельствуют (см. табл. 3), что данный показатель коррелирует с содержанием тяжелых изомеров техногенного происхождения. Наиболее высокий уровень экологической опасности установлен в осадках рр. Екатерингофка, Мойка, Смоленка, Карповка и Обводного канала. Сравнительно низкий $K_{\text{ПАУ}}$ отмечается в водотоках Центрального района города (канал Грибоедова, р. Фонтанка).

Важно, что для $K_{\text{ПАУ}}$ в качестве ориентировочно допустимой величины (ОДВ) можно принять ПДК 3,4-бенз/а/пирена в почве (20 мкг/кг). Корректность использования норматива для донных осадков обусловлена тем, что лимитирующим признаком вредности этого вещества служит общесанитарный, т.е. уровень токсического воздействия на микробиоценоз почв. Логично предположить, что микробиоценозы почв и донных осадков в одинаковой степени реагируют на воздействие поллютанта. Таким образом, средние значения $K_{\text{ПАУ}}$ для водотоков города превышают ОДВ от 310 (канал Грибоедова) и до 1940 (р. Екатерингофка) раз.

Интересный результат получен при анализе изменения величины $K_{\text{ПАУ}}$ по разрезу донных отложений. Как отмечалось выше, в распределении суммарного содержания изученных полиаренов в толще осадков отсутствует четкая закономерность. Но при этом в большинстве водотоков фиксируется рост коэффициента опасности осадков ($K_{\text{ПАУ}}$) вверх по разрезу (рис. 5). Поверхностный слой отложений характеризуется либо максимальным в разрезе значением $K_{\text{ПАУ}}$ (рр. Екатерингофка, Мойка, Черная Речка), либо близким к максимальному (р. Карповка, канал Грибоедова) с выраженным трендом нивелирования различий в содержании полиаренов. Иными словами, положительная корреляция величины $K_{\text{ПАУ}}$ и суммарного содержания ПАУ выражена далеко не всегда. Отсюда можно сделать вывод, что в последние годы техногенная трансформация состава осадков рек и каналов Санкт-Петербурга проявилась в изменении структуры полиаренов. Она выразилась в увеличении доли тяжелых изомеров, ответственных за рост показателя опасности (канцерогенности) в поверхностном слое (см. рис. 5). Перестройка структуры свидетельствует о появлении нового источника ПАУ на фоне снижения сбросов и выбросов стационарных источников [7]. Анализ распределения концентраций, а также полученных величин соотношения изомеров позволяет констатировать, что таким источником выступает автомобильный

и водный транспорт. Действительно, за период 1994–2011 гг. автопарк города вырос почти в 2.5 раза, в последние годы значительно активизировался водный транспорт экскурсионного и хозяйственного назначения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам изучения состава донных осадков рек и каналов Санкт-Петербурга было установлено, что наиболее значительная трансформация в режиме осадконакопления произошла с началом широкого использования в городской энергетике и промышленности мазута. С конца 1950-х – начала 1960-х годов сброс мазута в городские водотоки стал одной из причин формирования режима устойчивой аккумуляции техногенных осадков в результате их битумизации и закрепления на дне. Скорости осадконакопления выросли до 6.0 см/год. Отличительной особенностью техногенных илов, особенно ИГЭ 3–1, служит аномально высокое загрязнение нефтяными углеводородами, охватывающее все изученные акватории.

Содержание тяжелых металлов, достигающее рудных концентраций, установлено вблизи предприятий, занятых металлообработкой (Co-Fe-Mn), производством аккумуляторов (Cd-Cr-Ni) и лакокрасочных изделий (Ba), а также имеющих гальванические цеха (Cr-Ni). Ассоциация Cu-Zn-Pb отражает гетерогенный характер загрязнения, свойственный мегаполису, и распространена повсеместно. В валовом содержании ТМ отмечается высокая доля подвижных (сорбционно-карбонатных) форм (до 65%), что служит подтверждением техногенной природы трансформации химического состава донных отложений. Для нефтяных углеводородов и металлов выражено снижение концентрации вверх по разрезу техногенного комплекса отложений, что хорошо согласуется с падением производства и комплексом водоохранных мероприятий, проводимых в последние годы в городе.

В группе ПАУ в осадках водотоков ведущее значение имеют 4–6-циклические изомеры (бензо/а/антрацен, бензо/в/флуорантен, 3,4-бенз/а/пирен, индено/1,2,3с, д/пирен) с доказанным канцерогенным воздействием на человека. Использование показателя опасности ПАУ ($K_{ПАУ}$) свидетельствует о значительном превышении его значений над ориентировочно допустимой величиной (20 мкг/кг) и фоном в р. Нева (69 мкг/кг). Особенностью распределения полиаренов в донных отложениях является отсутствие выраженного

тренда изменения содержания ПАУ по разрезу, присутствующего ТМ и НУ.

Наиболее значимым с экологической точки зрения представляется вывод о том, что канцерогенная опасность полиаренов в осадках многих изученных водотоков достигает максимума в поверхностном слое. Это обусловлено тем, что в настоящее время основным источником полиаренов выступает автомобильный и водный транспорт, роль которого в загрязнении водоемов будет возрастать. При этом связь индивидуальных веществ ПАУ с содержанием нефтяных углеводородов в основном отсутствует, за исключением нафталина и дибензо(а, h)антрацена.

По степени интегрального загрязнения (ТМ, НУ, ПАУ) донных осадков изученные водотоки города ранжированы в следующей последовательности: Екатеринбург >> Карповка > Черная Речка > Обводный канал > Мойка > Смоленка ≈ Охта > Пряжка > Ждановка > Фонтанка > канал Грибоедова. Наиболее низкий уровень загрязнения типичен для водотоков, протекающих в зоне жилой застройки (р. Фонтанка и канал Грибоедова), и осадки которых сложены супесчаными фракциями (рр. Ждановка и Фонтанка).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Немировская И.А.* Особенности распределения углеводородов в дельте Северной Двины во время половодья // *Геохимия*. 2011. № 8. С. 863–874.
2. *Немировская И.А., Лисицын А.П.* Пространственная изменчивость различных соединений в воде, взвеси и осадках Волги // *ДАН*. 2011. Т. 437. № 6. С. 813–819.
3. *Опекунов А.Ю.* Экологическая седиментология. Уч. пос. СПб.: СПбГУ, 2012. 224 с.
4. *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 // Вестник С.-Петерб. ун-та. 2012. Сер. 7. Вып. 2. С. 65–80.
5. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Шейнерман Н.А. Особенности техногенного осадконакопления в водотоках центральной части Санкт-Петербурга // Биосфера. 2014. Т. 6. № 3. С. 250–256.
 6. Опекунов А.Ю., Митрофанова Е.С., Санны С., Коммедал Р., Опекунова М.Г., Андреа Б. Полициклические ароматические углеводороды в донных отложениях рек и каналов Санкт-Петербурга // Вестн. С.-Петерб. ун-та. 2015. Сер. 7. Вып. 4. С. 98–109.
 7. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2009 году / Под ред. Д.А. Голубева, Н.Д. Сорокина. СПб.: ООО “Сезам-Принт”, 2010. 440 с.
 8. Растворова О.Г., Андреев Д.П., Гагарина Э.И., Касаткина Г.А., Федорова Н.Н. Хим. анализ проб. Уч. пос., СПб.: СПбГУ, 1995. 264 с.
 9. Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. 247 с.
 10. Петрова В.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в донных осадках Мирового океана // Автореф. дис... докт.г.-м.н., СПб.: ВНИИОкеангеология. 1999. 30 с.
 11. Петрова В.И., Батова Г.И., Куршева А.В., Литвиненко А.В., Савинов В.М., Савинова Т.М. Геохимия полициклических ароматических углеводородов донных осадков восточно-арктического шельфа // Океанология. 2008. Т. 48. № 2. С. 215–223.
 12. Смола В.И. ПАУ в окружающей среде: проблемы и решения. Ч. 1. М.: Полиграф сервис, 2013. 384 с.
 13. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). М.: ИМГРЭ, 2002. 52 с.
 14. Ingvartsen S. T., Marcussen H., Holm P. E. Pollution and potential mobility of Cd, Ni and Pb in the sediments of a wastewater-receiving river in Hanoi // Vietnam Environmental Monitoring and Assessment. 2013. V. 185. Iss. 11. P. 9531–9548.
 15. Harris K.A., Yunker M.B., Dangerfield N., Ross P. S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters // Environmental Pollution. 2011. 159. P. 2665–2674.
 16. Sanctorum H., Elskens M., Leermakers M., Gao Y., Charriau A., Billon G., Goscinny S., De Cooman W., Baeyens W. Sources of PCDD/Fs, non-ortho PCBs and PAHs in sediments of high and low impacted transboundary rivers (Belgium–France) // Chemosphere. 2011. V. 85. Iss. 2. P. 203–209.
 17. Slukovskii Z. I. Geoecological assessment of small rivers in the big industrial city based on the data on heavy metal content in bottom sediments // Russian Meteorology and Hydrology. 2015. V. 40. Iss. 6. P. 420–426.
 18. Yunker M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Organic Geochemistry. 2002. V. 33. P. 489–515.

REFERENCES

1. Nemirovskaya, I.A. *Osobennosti raspredeleniya uglevodородов v del'te Severnoi Dviny vo vremya polovod'ya* [Properties of hydrocarbons distribution in North Dvina River during floods] *Geokhimiya*, 2011, no. 8, pp. 863–874 (in Russian).
2. Nemirovskaya, I.A., Lisitsyn, A. P. *Prostranstvennaya izmenchivost' razlichnykh soedinenii v vode, vzvesi i osadkakh Volgi* [Spatial variability of various substances in water, suspended matter and sediments of Volga river] *DAN*, 2011, vol. 437, no. 6, pp. 813–819 (in Russian).
3. Opekunov, A. Yu. *Ekologicheskaya sedimentologiya. Uchebnoe posobie*. [Ecological sedimentology. Textbook]. St. Petersburg, SPbGU Publ., 2012, 224 p. (in Russian).
4. Opekunov, A. Yu., Manuilov, S.F., Shakhverdov, V.A., Churakov, A.V., Kurinnyi, N.A. *Sostav i svoistva donnykh otlozhenii r. Moiki i Obvodnogo kanala Sankt-Peterburga* [Composition and properties of sediments in Moika River and Obvodnoi Canal in St. Petersburg]. *Vestnik S.-Peterb. un-ta*, 2012, series 7, no. 2, pp. 65–80 (in Russian).
5. Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E.S., Sheinerman, N.A. *Osobennosti tekhnogenno osadkonakopleniya v vodotokakh tsentral'noi chasti Sankt-Peterburga* [Features of technogenic sedimentation in water bodies of the central part of St. Petersburg] *Biosfera*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 250–256 (in Russian).
6. Opekunov, A. Yu., Mitrofanova, E.S., Sanni, S., Kommedal, R., Opekunova, M.G., Andreа, B. *Politsiklicheskie aromatische uglevodороды v donnykh otlozheniyakh rek i kanalov Sankt-Peterburga* [Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of rivers and canals of St. Petersburg]. *Vestnik S.-Peterb. un-ta*, 2015, series 7, no. 4, pp. 98–109 (in Russian).
7. Golubev, D.A., Sorokin, N.D. *Okhrana okruzhayushchei sredy, prirodnopol'zovanie i obespechenie ekologicheskoi bezopasnosti v Sankt-Peterburge v 2009 godu* [Protection of the environment, natural resource management and environmental safety in St. Petersburg in 2009]. St. Petersburg, Sezam-Print Publ., 2010, 440 p. (in Russian).
8. Rastvorova, O.G., Andreev, D.P., Gagarina, E.I., Kasatkina, G.A., Fedorova, N. N. *Khimicheskii analiz prob. Uchebnoe posobie* [Chemical analysis of samples. Textbook], St. Petersburg, SPbGU Publ., 1995, 264 p. (in Russian).
9. Patin, S.A. *Neft' i ekologiya kontinental'nogo shel'fa* [Oil and continental shelf ecology]. Moscow, VNIRO Publ., 2001, 247 p. (in Russian).
10. Petrova, V. I. *Geokhimiya politsiklicheskiх aromaticeskikh uglevodородов v donnykh osadkakh Mirovogo*

- okeana. Diss. dokt.g.-m.n.* [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in the World Ocean. Doctoral Sci. (Geol.-Min.) dissertation.], St. Petersburg, VNIIOkeangeologiya Publ., 1999, 30 p. (in Russian).
11. Petrova, V.I., Batova, G.I., Kursheva, A.V., Litvinenko, A.V., Savinov, V.M., Savinova, T. M. *Geokhimiya politsiklicheskikh aromaticheskikh uglevodorodov donnykh osadkov vostochno-arkticheskogo shel'fa* [Geochemistry of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the East Arctic shelf]. *Okeanologiya*, 2008, vol. 48, no. 2, pp. 215–223 (in Russian).
 12. Smola, V.I. *PAU v okruzhayushchei srede: problemy i resheniya* [PAHs in the environment. Problems and decisions]. Part 1. Moscow. Poligraf servis Publ., 2013, 384 p. (in Russian).
 13. Yanin, E. P. *Tekhnogennye geokhimicheskie assotsiatsii v donnykh otlozheniyakh malyykh rek (sostav, osobennosti, metody otsenki)* [Technogenic geochemical associations in bottom sediments of small rivers (composition, features, evaluation methods)]. Moscow, IMGRE, 2002. 52 p. (in Russian).
 14. Ingvertsen, S. T., Marcussen, H., Holm, P. E. Pollution and potential mobility of Cd, Ni and Pb in the sediments of a wastewater-receiving river in Hanoi. *Vietnam Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, vol. 185, issue 11, pp. 9531–9548.
 15. Harris, K.A., Yunker, M.B., Dangerfield, N., Ross, P.S. Sediment-associated aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal British Columbia, Canada: Concentrations, composition, and associated risks to protected sea otters. *Environmental Pollution*, 2011, no. 159, pp. 2665–2674.
 16. Sanctorum, H., Elskens, M., Leermakers, M., Gao, Y., Charriau, A., Billon, G., Goscinny, S., De Cooman, W., Baeyens, W. Sources of PCDD/Fs, non-ortho PCBs and PAHs in sediments of high and low impacted transboundary rivers (Belgium–France). *Chemosphere*, 2011, no. 85, pp. 203–209.
 17. Slukovskii, Z. I. Geoeological assessment of small rivers in the big industrial city based on the data on heavy metal content in bottom sediments. *Russian Meteorology and Hydrology*, 2015, vol. 40, issue 6, pp. 420–426.
 18. Yunker, M.B., Macdonald R.W., Vingarzan R. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, pp. 489–515.

TECHNOGENIC TRANSFORMATION OF THE BOTTOM SEDIMENTS OF RIVERS AND CANALS OF St. PETERSBURG

A. Yu. Opekunov, E. S. Mitrofanova, M. G. Opekunova

St. Petersburg state university, Institute of Earth Sciences, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia. E-mail: a_opekunov@mail.ru; mitrofanova.ek@mail.ru; m.opekunova@mail.ru

The purpose of the study was to investigate the transformation of the bottom sediments' composition in watercourses of a metropolis under the anthropogenic impact. The object of study were 11 bottom sediments of rivers and canals in the central part of St. Petersburg. During the research, the chemical composition and the amount of modern complex technogenic sediments were studied. It is shown that under the anthropogenic impact in the last 50–60 years sedimentation processes transformed, which led to an increase in sedimentation rate and a sharp increase in the content of oil hydrocarbons (OH), heavy metals (HM) and 15 individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are characterized by abnormal concentrations in the modern sediment complex. The content of OH in sediments in some parts of watercourses may reach and even exceed 3%. The concentration of heavy metals reaching ore values were found near the enterprises involved in metalworking (Co–Fe–Mn), the production of batteries (Cd–Cr–Ni) and paint products (Ba), and electroplating (Cr–Ni). Widespread Cu–Zn–Pb association testifies to the heterogeneous origin of pollution. In the total content of metals, a share of mobile forms increases (65%). 4–6-cyclic isomers of PAHs (benzo/a/anthracene, benzo/b/fluoranthene, benzo/a/pyrene, indeno/1,2,3c, d/pyrene) with a proven human carcinogenicity have the leading concentration in sediments. The average content of PAHs 18–106 times exceeds the background values found in the Neva River. The patterns of pollutants accumulation in rivers and canals due to industrial and transport infrastructure of the surrounding area were found. The bottom sediment cores in the investigated watercourses proved that the HM pollution has reduced in the last decade due to wastewater treatment measures undertaken by the city authorities, which led to a reduction in the industrial wastewater discharge. At the same time, the surface layer's pollution by the most dangerous PAH 4–6 cyclic compounds increased due to the growing role of vehicles and water transport in the PAH contamination, which have become leading after the emissions from stationary sources reduced. In assessing the level of PAH contamination, PAH hazard index was used as the benzo/a/pyrene equivalent. Basing on this index, an increase in carcinogenic risk of sediments in St. Petersburg water bodies in recent years was revealed. In terms of HM concentration, OH, PAH in sediments a sequence of watercourses' pollution levels was built.

Key words: *bottom sediments, engineering geological element, heavy metals, oil hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, contamination.*