

Водные биоресурсы и среда обитания
2018, том 1, номер 3–4, с. 9–27
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online



Aquatic Bioresources & Environment
2018, vol. 1, no. 3–4, pp. 9–27
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online

Обзорные статьи

УДК 502.175:543+504.5

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ АЗОВО-ЧЕРНОМОРСКОГО БАССЕЙНА

© 2018 Т. О. Барабашин, И. В. Кораблина, Л. Ф. Павленко,
Г. В. Скрыпник, Л. И. Короткова

Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, Ростов-на-Дону 344002, Россия
E-mail: barabashin_t_o@azniirkh.ru

Аннотация. Обсуждаются проблемы экологического мониторинга загрязнения элементов водных экосистем (вода, донные отложения, гидробионты), связанные со сложностью состава определяемых токсикантов и наличием многочисленных мешающих компонентов. В статье рассмотрены проблемы и пути решения определения приоритетных загрязняющих веществ, к которым по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности, распространенности, частоте встречаемости) относятся нефтепродукты (углеводороды и смолистые вещества), полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы, тяжелые металлы и мышьяк, фенолы и синтетические поверхностно-активные вещества. Для определения токсикантов подобраны оптимальные условия выделения и устранения мешающих определению факторов из воды, донных отложений, органов и тканей промысловых рыб, бентосных организмов. Количество определяемых веществ проводится высокоинформативными аналитическими методами: высокоэффективной жидкостной и газовой хроматографии, тонкослойной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, методами инфракрасной и ультрафиолетовой спектрометрии, люминесцентной спектроскопии, спектрометрии в видимой области, атомно-абсорбционной и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Методики определения всех контролируемых компонентов метрологически аттестованы и включены в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга.

Ключевые слова: водные экосистемы, мониторинг, загрязнение, приоритетные вещества, методики контроля

METHODOLOGICAL SUPPORT OF POLLUTION MONITORING OF THE AZOV AND BLACK SEAS WATER BODIES

T. O. Barabashin, I. V. Korablina, L. F. Pavlenko, G. V. Skrypnik, L. I. Korotkova

Azov Sea Research Fisheries Institute, Rostov-on-Don 344002, Russia

E-mail: barabashin_t_o@aznirrh.ru

Abstract. The problems of pollution monitoring of the aquatic ecosystem components (water, bottom sediments, hydrobionts), associated with the complex composition of the identified toxicants and the presence of numerous interfering substances, are discussed. The article describes the issues and solutions in the process of determining the priority pollutants, which, according to the criteria of environmental hazard (toxicity, genotoxicity, carcinogenicity, prevalence, frequency of occurrence), include petroleum products (hydrocarbons and resins), polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls, heavy metals and arsenic, phenols and synthetic surfactants. To determine the toxicants, the optimal conditions for their isolation from water, sediments, organs and tissues of commercial fish and benthic organisms are elaborated, as well as for elimination of the factors that interfere with such determination. Evaluation of the amount of identified substances is carried out by highly informative analytical methods: high-performance liquid and gas chromatography, thin-layer chromatography, chromatography mass spectrometry, infrared and ultraviolet-visible spectrometry, luminescence spectroscopy, spectrometry in the visible region of the spectrum, atomic absorption and x-ray fluorescence spectroscopy. Methods of determination of all the controlled substances are standardized, certified and included in the State Register of methods for quantitative chemical analysis and assessment of the state of environment components, approved for the state environmental control and monitoring.

Keyword: marine ecosystems, environmental monitoring, marine pollution, priority substances, methodology

ВВЕДЕНИЕ

Элементы практически всех водных экосистем Земли в большей или меньшей степени подвержены негативному действию ксенобиотиков, которое в первую очередь сказывается на водных биологических ресурсах. Основные источники, потоки и повышенные уровни загрязнения сосредоточены именно в тех зонах, где локализуется жизнь в гидросфере и отмечаются наиболее высокие значения численности и биомассы водных организмов. Это, прежде всего, морские прибрежные и шельфовые районы, эстуарии, поверхности раздела фаз «вода–атмосфера», «вода–дно». Считается, что глобальное загрязнение привело к снижению естественной продуктивности водных экосистем, в том числе промысловых гидробионтов, по самым скромным оценкам, не менее чем на 10 % в Мировом океане и не менее чем на 30 % — во внутренних водоемах. Потери биоресурсов при залповых загрязнениях, какими бы впечатляющими они ни казались, непоставимо малы по сравнению с потерями, вызываемыми хроническим воздействием антропогенных ксенобиотиков, накапливаемых в жизненно важных органах рыб. По масштабам воздействия на количественные показатели состояния промысловой ихтиофауны химическое загрязнение можно

сравнивать только с такими мощными факторами, как радикальные нарушения естественного воспроизводства и браконьерство. По влиянию же на качественные показатели ее состояния химическое загрязнение значительно превосходит все остальные антропогенные факторы.

Установление количественных зависимостей между загрязнением среды обитания гидробионтов, поступлением в море различных поллютантов и потерями биоресурсов является одной из наиболее актуальных задач рыбохозяйственной науки. Решение ее непосредственно зависит от того, насколько полно и точно получаемая информация о распространении и динамике состава поллютантов в основных элементах экосистемы отражает ее реальное состояние.

К числу приоритетных загрязняющих веществ по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности и распространенности, частоте встречаемости), обнаруженных в воде и донных отложениях водных объектов Азово-Черноморского бассейна, относятся нефтепродукты, хлорорганические соединения (пестициды и полихлорбифенилы), тяжелые металлы, в значительно меньшей мере — фенолы, синтетические поверхностно-активные соединения и другие вещества. Основными требованиями к методикам,

используемым в экологическом мониторинге водных объектов, являются специфичность, чувствительность и точность.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Тяжелые металлы и другие элементы. Распространение тяжелых металлов носит глобальный характер вследствие переноса растворимых соединений с течением рек и движением подземных вод, а нерастворимых — с ветром. Главным природным источником тяжелых металлов являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие материалы. Некоторые тяжелые металлы в виде высокодисперсных частиц включаются в качестве аксессуарных в массу горных пород, другие поступают с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями. Поступление тяжелых металлов в гидросферу вследствие техногенного рассеивания происходит в результате выбросов при высокотемпературных процессах в черной и цветной металлургии, при обжиге цементного сырья и сжигании минерального топлива, орошения водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, внесения осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения.

В ряду компонентов химического состава природных вод металлы занимают важное положение, что обусловлено их свойствами в водной среде (поливалентность, высокая реакционная способность, биологическая активность). Благодаря этим свойствам металлы принимают участие практически во всех физико-химических, химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах. В природных водах металлы присутствуют в основном в виде трех миграционных форм: растворенной, взвешенной и коллоидной, в донных отложениях — в водорастворимой (хлориды, сульфаты, комплексы с органическими соединениями), ионообменной и непрочно адсорбированной формах. Наиболее значительное их количество (85–95 %) находится в воде в виде ассоциатов с коллоидными частицами и комплексов с органическими и неорганическими лигандами, является наиболее токсичным и при этом легкодоступным для гидробионтов. Вследствие химической природы металлы именно в такой форме наиболее активно участву-

ют в метаболизме живых организмов и обладают тенденцией в них аккумулироваться [1].

Токсичное действие тяжелых металлов на гидробионты проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения и во многом зависит от свойств и особенностей поведения конкретного металла. Однако в природе ионы металлов редко встречаются изолированно друг от друга. Поэтому разнообразные комбинативные сочетания приводят к изменениям свойств отдельных элементов в результате их синергического или антагонистического воздействия на водные организмы. Например, смесь $Zn+Cu$ в пять раз токсичнее, чем арифметически полученная сумма их токсичности, что обусловлено синергизмом при совместном влиянии этих элементов. Подобным образом действует и смесь $Zn+Ni$. Однако существуют наборы элементов, совместное действие которых проявляется аддитивно. Ярким примером этого являются Zn и Cd , проявляющие взаимный физиологический антагонизм. Очевидны проявления синергизма и антагонизма металлов в их многокомпонентных смесях. Поэтому суммарный токсикологический эффект от загрязнения среды тяжелыми металлами зависит не только от набора и уровня содержания конкретных элементов, но и особенностей их совместного влияния на биоту.

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых проявляется по-разному и возрастает по мере увеличения атомной массы. Многие металлы при токсичных уровнях концентраций ингибируют деятельность ферментов (Cu , Hg), некоторые образуют хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами, нарушая нормальный обмен веществ (Fe). Такие металлы, как Cd , Cu , Fe взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость. Безопасность уровней накопления особо токсичных тяжелых металлов в гидробионтах нормируется санитарно-эпидемиологическим нормативом [2].

В соответствии с распространенностью и опасностью, в программу государственного мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна, проводимого АзНИИРХ, включено определение Cd , Cu , Pb , Zn , Cr , Mn и Ni во всех основных элементах экосистемы (вода, донные отложения (почвы), гидробионты), Al , Fe , As , Sr , Co и Ba — в воде и донных отложениях (почвах), Hg — в донных отложениях и гидробионтах, Be , Bi , Li , Ag , Sb , Tl и Sn — только в воде, V , Mg , Ti и S — только в донных отложениях (почвах).

В связи с тем, что в водные экосистемы тяжелые металлы поступают различными путями, контроль за их содержанием в природной воде различного солевого состава, донных отложениях, органах и тканях рыб осуществляется отдельно. Важным фактором адекватности и сопоставимости информации является одновременный отбор проб гидробионтов и элементов среды их обитания (воды, донных отложений) в одной точке.

При анализе природных проб сложного состава (вода, донные отложения, гидробионты) несоответствие результатов, получаемых разными методами, приводит к несопоставимости получаемых данных.

Следовательно, современный уровень оценки содержания металлов в различных элементах экосистемы водоемов предъявляет к методам анализа особые требования. Метод должен иметь ясную и хорошо обоснованную теоретическую основу, обладать достаточным нижним пределом определяемых содержаний, высокой точностью, надежностью, селективностью и экспрессностью, сочетаться с простой предварительной обработкой образцов.

В настоящее время для определения тяжелых металлов по причине вышеуказанных требований применяют лишь некоторые из большого числа аналитических методов: эмиссионный спектральный анализ, нейтронно-активационный анализ, фотометрические, потенциометрические, вольтамперометрические, атомно-эмиссионные, электрофоретические, радиохимические и др. Однако разработанные и включенные в федеральный перечень государственный реестр на их основе методики количественного химического анализа (КХА), рекомендованные к анализу объектов окружающей среды, не всегда являются удовлетворительными для целей экологического мониторинга как по нижнему пределу определяемых концентраций и селективности, так и по перечню определяемых элементов, возможности исследования различных объектов анализа одним методом, подготовке проб и т. д. Высокоэффективными методами определения фоновых концентраций металлов в различных звеньях экосистемы водоемов являются методы атомной абсорбции и рентгенофлуоресцентного анализа [3].

Для оценки содержания тяжелых металлов в природных (пресных и морских) водах, элементах биологической матрицы, а также *Cd* и *Hg* в донных осадках используется метод атомно-абсорбционной спектроскопии в двух модификациях: с электротер-

мической атомизацией и метод «холодного пара» (при определении *Hg*). Усовершенствованный метод КХА позволяет с высокой степенью надежности определять около 40 тяжелых металлов (в т. ч. входящих в стойкие комплексные соединения после предварительного их разрушения), 14 из которых относятся к приоритетным загрязняющим веществам и подлежат постоянному контролю в объектах окружающей среды.

Нефтепродукты. Повсеместное распространение в водных объектах компонентов нефти и нефтепродуктов (НП), их активное участие в протекающих физико-химических и биохимических процессах, взаимодействие с водными организмами обуславливает важную роль наблюдений за содержанием нефтяных компонентов при оценке состояния водных экосистем. В связи с этим нефть и нефтепродукты включены в перечень приоритетных показателей, подлежащих систематическому наблюдению и контролю в рамках национальных и международных программ по защите окружающей среды [4]. Нефть не является специфическим токсикантом, поражающим какую-либо одну систему, а вызывает несогласованные изменения в содержании белков, нуклеотидов и нуклеиновых кислот, влияющих на наследственные признаки. Степень интоксикации водных животных и растений углеводородами нефти зависит от концентрации и продолжительности воздействия вещества, температуры среды, освещенности, а также пола, возраста и размера организмов. Поступление в воду нефтяных компонентов, содержащих значительное количество легкоокисляющихся алифатических углеводородов, приводит к значительному снижению концентрации растворенного кислорода и способствует размножению анаэробных гнилостных бактерий (аммонификаторов). Ранние стадии онтогенеза рыб являются самыми уязвимыми к действию различных экстремальных факторов среды, в том числе химических веществ, обладающих токсичными свойствами. Растворенные фракции нефти токсичны для рыб уже в очень низких (0,0002–0,01 мг/л) концентрациях. Отрицательное влияние выражается в снижении выживаемости икры и личинок, замедлении роста личинок, уменьшении жизнеспособности, в нарушениях поведения. Концентрации 0,0025 и 0,005 мг/л стимулируют физиологические процессы эмбрионов на фоне снижения концентрации белка, что вызывает преждевременное вылупление предличинок и частичную их гибель на более

поздних стадиях развития. Концентрации нефтепродуктов в размере 0,01–0,1 мг/л приводят к гибели икры и различным уродствам личинок рыб [5].

В результате воздействия нефтяного загрязнения особенно опасно глубокое органическое поражение нервной системы у молоди рыб, в частности угнетение биохимических параметров аминокислотного и энергетического обмена мозга, при этом уменьшается площадь мозга, размеры и плотность нейронов, нарушается процесс их миграции и т. п. [6]. Эти изменения приводят к нарушению поведения рыб, снижению двигательной функции, функции защиты, нарушению миграций и жизнеспособности молоди рыб. При длительном пребывании икры и молоди осетровых в воде, содержащей НП в концентрации, даже не превышающей предельно допустимую (0,05 мг/л), значительно снижается оплодотворяемость икры, происходит аномальное развитие зародышей, выклев нежизнеспособных личинок [7]. Токсическое воздействие нефти на рыб проявляется уже при концентрациях НП 10^2 – 10^1 мг/л, выражаясь в нарушении их физиологического состояния, питания, размножения и других процессов жизнедеятельности. Особенно опасно воздействие дизельного топлива, которое проявляется уже при концентрации в 10 раз ниже ПДК — 0,005 мг/л. При такой концентрации оплодотворяемость икры осетра и севрюги снижается на 30–40 %, а количество уродливых личинок может достигать 30 % [8]. Наибольшее опасение вызывает хроническое воздействие нефтяных компонентов, накапливаемых в органах и тканях рыб даже при низких концентрациях водорастворимых фракций нефти — на уровне ПДК и ниже [9]. В связи с вышеизложенным уже в течение нескольких лет поднимается вопрос о целесообразности уменьшения принятой в настоящее время величины ПДК нефтепродуктов в воде рыбохозяйственных водоемов.

У взрослых рыб нефтяное загрязнение также вызывает глубокие нарушения обменных процессов, изменения биохимического и физиологического состояния, нарушение деятельности центральной нервной системы, поведения и путей миграции. Во время изучения влияния водорастворимых фракций нефти из разных каспийских месторождений при их концентрациях на уровне ПДК были обнаружены значительные изменения функций головного мозга четырехмесячной белуги, нарушения морфофункциональных характеристик нервной системы молоди стерляди, которые выражались в изменении

поведенческих и ориентационных реакций и, в конечном счете, приводили к снижению жизнеспособности молоди.

Высокие концентрации нефти (до 15 ПДК) вызывают снижение темпа роста и развития, подавляют воспроизводительную функцию рыб, причем плодовитость самок каждого последующего поколения снижается в несколько раз: в первом поколении на 10 %, во втором — на 25–30 %, в третьем — на 50 % [10].

Для бентосных организмов заметные функциональные и органические изменения наблюдаются уже при концентрациях нефти в донных отложениях, равных 0,1–1 г/кг, а при более высоком содержании (> 1 г/кг) могут отмечаться летальные эффекты [11]. При хроническом загрязнении донных отложений сокращение видов зообентоса наблюдается уже при концентрациях 0,03–0,06 г/кг, что приводит к заметному снижению кормовой базы для придонных рыб. При хроническом загрязнении донных отложений углеводородами сокращение видов зообентоса наблюдается при концентрациях 0,025–0,06 мг/г, для отдельных видов — при 0,01 мг/г, что приводит к заметному снижению кормовой базы придонных рыб в течение 7–8 лет после загрязнения. Нефтяное загрязнение влияет и на других представителей водных сообществ: начиная от растений, бактерий и простейших и заканчивая млекопитающими. Это ведет к нарушению трофических связей в экосистеме, что отражается на обилии и состоянии популяций рыб.

Конечным итогом негативного воздействия нефтяного загрязнения водных объектов является общее ослабление организма рыб, дезинтеграция деятельности практически всех функциональных систем и органов (особенно репродуктивных органов), снижение адаптивной возможности и жизнеспособности молоди, что сказывается на качестве всей популяции, а в случае ее выживания и на последующих поколениях.

Основными источниками нефтяного загрязнения морских экосистем являются речной сток, сточные воды предприятий, расположенных на прибрежных территориях моря, сбросы буровых растворов и шламов при бурении нефтегазовых скважин, дамлинг загрязненных донных отложений портовых акваторий, судоходство, атмосферные осадки и золотые выпадения. В последние годы интенсифицировалась деятельность водного транспорта, увеличились объемы перевозки различных грузов, осо-

бенно сырой нефти и нефтепродуктов, и соответственно — разгрузочно-погрузочных работ в портах. Объем перевалки грузов в портах Азово-Черноморского бассейна в 2015 г. составил 203,7 млн т, в т. ч. сухих грузов — 80,9 млн т, наливных — 122,8 млн т. В настоящее время через порты российского сектора Черного моря осуществляется экспорт около 20 % российского и большая часть казахстанского нефтяного экспорта — в общей сложности более 100 млн т нефти и нефтепродуктов. По данным спутникового мониторинга российского сектора Черного моря, проводимого НИЦ «Планета», в море постоянно фиксируются разливы нефтепродуктов, сбрасываемых с судов, проходящих через акваторию моря.

С начала 2000-х гг. на акватории Азовского и Черного морей интенсифицировались работы по поиску и разведке углеводородного сырья. Перспективные запасы углеводородов под акваторией восточной половины Азовского моря оцениваются более чем в 1,5 млрд т на 1 км², по Туапсинскому прогибу в восточной части Черного моря — в 3,0–11,5 млрд т условного топлива. В связи с этим опасность загрязнения юго-восточного района Азовского моря и шельфа северо-восточной части Черного моря нефтяными компонентами представляет серьезную угрозу для водных биологических ресурсов, для которых эти районы являются районом миграции, нагула и нереста (промысловые виды рыб).

Основные ошибки при оценке уровня нефтяного загрязнения природных вод связаны с очень сложным, разнообразным и многочисленным составом сырой нефти и продуктов ее переработки, насчитывающим тысячи соединений различного строения. Данная задача существенно усложняется трансформацией нефти и нефтепродуктов при их поступлении в водоем в миграционные формы, обусловленные их разрушением под действием микроорганизмов, света и кислорода воздуха, переходом в водную фазу, естественным диспергированием, улетучиванием легких фракций, сорбцией и переходом тяжелых компонентов в донные отложения и др. Распределение нефти и нефтепродуктов по миграционным формам одновременно сопровождается изменением их химического состава, поэтому аналитический контроль должен осуществляться с учетом очень сложного, неопределенного и постоянно меняющегося состава нефтяных веществ.

Основными групповыми компонентами нефти и нефтепродуктов являются углеводороды, смолы и

асфальтены. Учитывая сложность и существенное различие свойств этих компонентов, а также преобладание углеводородов в составе различных образцов нефти и нефтепродуктов, Комиссией по унификации методов анализа природных вод членом СЭВ еще в 1968 г. было принято ограничить понятие «нефтепродукты» суммой неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, т. е. углеводородной фракцией [12]. Данное ограничение действует и в настоящее время. В связи с этим для всех методик определения уровня суммарного нефтяного загрязнения природных водных объектов требуется наличие предварительной, во многом лимитирующей, стадии пробоподготовки — отделение углеводородной фракции от мешающих веществ и более полярных компонентов нефти и нефтепродуктов. Для этих целей используются в основном методы колоночной или тонкослойной хроматографии (ТСХ). Основным преимуществом колоночной хроматографии считается возможность учета летучих компонентов. С другой стороны, как показывает практика, при мониторинге природных вод в анализируемых пробах летучие компоненты присутствуют в минимальных количествах, а чаще вообще отсутствуют. Кроме того, при использовании очистки экстракта через колонку с оксидом алюминия II степени активности, что предусмотрено большинством методик, теряются наиболее стойкие к процессам деградации полициклические ароматические углеводороды, так как они необратимо сорбируются в колонке. Поэтому сочетание колоночной хроматографии с люминесцентным методом (по рекомендации большого количества разработчиков методик) дает заниженные результаты, т. к. именно полиарены обладают способностью люминесцировать. В то же время использование тонкослойной хроматографии имеет ряд существенных преимуществ: возможность получения данных о содержании смолисто-асфальтеновых веществ; идентификация источника загрязнения по интенсивности и цвету свечения хроматографической зоны углеводородов; фиксация присутствия биогенных углеводородов по цвету люминесценции хроматографической зоны смолистых веществ. Возможность определения смол и асфальтенов при использовании ТСХ повышает адекватность оценки уровня нефтяного загрязнения водных объектов, особенно донных отложений, в районах хронического загрязнения.

Несмотря на ограничение понятия «нефтепродукты», оценка нефтяного загрязнения водных

объектов представляет собой сложную аналитическую задачу, связанную с разнообразием состава углеводородной фракции, в которую входят углеводороды различных классов — парафиновые, наftenовые, моно- и полициклические ароматические, гибридного строения. Каждый их перечисленных классов углеводородов обладает различными физико-химическими свойствами — летучестью, растворимостью, интенсивностью химической и биологической деградации и оптическими свойствами. Среди оптических свойств углеводородов, положенных в основу их суммарного количественного определения, наиболее широко используется способность люминесцировать и поглощать в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

В случае хронического нефтяного загрязнения, которому подвержены все водные объекты, включая Арктические моря, отсутствие учета содержания смолистых веществ значительно занижает оценку уровня нефтяного загрязнения водных объектов. Как показали многолетние наблюдения, из-за большей, по сравнению с углеводородами, устойчивости к процессам деградации доля смолистых веществ в иных случаях может возрастать в водной среде до 30–50 %, в донных отложениях, например, портовых акваторий — до 90 % от общей концентрации нефтяных компонентов. Кроме того, токсичность нефтепродуктов, характеризующаяся их предельно-допустимой концентрацией, в значительной мере обусловлена также влиянием смол и асфальтенов, которое носит долговременный характер и может привести к изменениям в жизненно важных органах гидробионтов. Исследование флуоресцентных характеристик смол, асфальтенов и наиболее распространенных соэкстрагируемых веществ показало, что в основу аналитического определения смолистых веществ может быть положен метод флуоресцентной спектроскопии, так как соединения, экстрагирующиеся из исследуемых проб совместно с нефтяными компонентами и остающиеся в той же хроматографической зоне, что и смолистые вещества, флуоресцируют при других длинах волн по сравнению с областью максимальной флуоресценции смолистых веществ.

Многолетний опыт использования комплекса методик (комбинированный оптический и люминесцентный методы определения углеводородов и люминесцентный метод определения смолистых веществ) определения нефтяных компонентов в воде и донных отложениях водных объектов

Азово-Черноморского бассейна показал, что в результате процессов трансформации происходят существенные изменения между содержанием полициклических ароматических и алифатических углеводородов. Значения отношений интенсивности люминесценции (I) к интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (E) углеводородов, отделенных от смолистых веществ методом тонкослойной хроматографии, показывающих степень накопления более стойких к процессам деградации ПАУ, для донных отложений на порядок выше, чем для водной среды.

В настоящее время все большее внимание уделяется исследованию загрязнения донных отложений, так как они представляют собой важный и специфический объект исследования, состояние которого в значительной мере определяет степень загрязнения водных экосистем. Донные отложения являются более информативным объектом исследований, чем вода. Это обусловлено тем, что химический состав донных отложений, в отличие от водной среды, несет информацию как о природной, так и о техногенной составляющей загрязнения в течение более длительного периода времени. Учитывая важность наблюдений за состоянием донных отложений, Министерство природных ресурсов и экологии РФ в 2014 г. утвердило методические указания, согласно которым экологический мониторинг донных отложений водных объектов суши является составной частью общего экологического мониторинга водных объектов, предназначенного для их изучения и охраны. Проведение наблюдений за загрязненностью донных отложений рекомендовано также в международной программе «Глобальная система мониторинга окружающей среды» (ГСМОС/Вода).

Отсутствие утвержденных российских нормативов содержания загрязняющих веществ в донных отложениях морских акваторий существенно сужает возможности аргументированного заключения по результатам исследований об экологическом состоянии донных осадков и их влиянии на общее состояние водного объекта. По рекомендации ГОИН, оценку уровня загрязнения донных отложений можно проводить по соответствию уровней содержания загрязняющих веществ критериям экологической оценки загрязненности, приведенным по Голландским листам [13]. Согласно данным критериям оценки, допустимая концентрация (ДК) определяется как ориентировочно установленная

максимальная концентрация загрязняющего грунт вещества, не вызывающего негативного прямого или косвенного влияния на природную среду и здоровье человека. Учитывая зависимость степени накопления загрязняющих веществ от гранулометрического состава донных осадков, корректная интерпретация результатов анализа возможна только при нивелировании различий, связанных с гранулометрическим составом донных отложений различных районов исследования.

Сравнительная оценка загрязненности различных районов водных экосистем Азовского и Черного морей и Нижнего Дона проводится с использованием средней характерной концентрации (СХК) приоритетных загрязняющих веществ для различных типов грунта. Эта относительная величина не зависит от сорбционной способности донных осадков и позволяет проводить сравнение загрязненности различных районов исследуемых объектов. Для расчета СХК контролируемых токсикантов использовались результаты анализа донных отложений различного гранулометрического состава, полученные по данным многолетних наблюдений в различные сезоны года [14].

Накопление, выведение и трансформация нефтяных углеводородов (НУ) у гидробионтов — довольно сложный процесс, который зависит от уровня загрязненности среды их обитания, химических и физических свойств индивидуальных углеводородов, содержания липидов, ферментов, способных метаболизировать поступившие соединения. Биохимические превращения НУ приводят в некоторых случаях к образованию метаболитов более токсичных, чем исходные соединения. Поэтому содержание НУ в органах и тканях рыб отличается большой изменчивостью. Уровень накопления НУ в морских организмах в конечном счете определяется соотношением процессов поступления, ферментативного разложения, биосинтеза и выведения из организма. Кроме того, такие превращения происходят на фоне биосинтеза природных углеводородов (УВ) в органах и тканях рыб. Все это сильно усложняет задачу их идентификации и количественного определения.

Благодаря липофильным свойствам НУ повышенные концентрации их более характерны для органов и тканей с высоким содержанием липидов (мозг), а также для органов аккумуляции и метаболического разложения вредных веществ (гонады, печень). Высокие концентрации НУ

могут содержать жабры как органы, контактирующие с водной средой.

При выполнении рутинных анализов, требующих совмещения корректности результатов с минимизацией трудовых и материальных затрат, необходимы методики, обладающие высокими хемотрическими и экономическими показателями (точность, чувствительность, специфичность, стоимость, доступность). Этим требованиям соответствуют методики определения количественного содержания УВ, основанные на измерении интегральных оптических характеристик (ФР. 1.31.2005.01511; ФР.1.31.2005.01512; ФР.1.29.2012.12493; ФР.1.31.2013.15608).

В последние годы уровень нефтяного загрязнения Мирового океана значительно снизился. По данным АзНИИРХ, полученным в период с 1995 по 2014 г., уровень нефтяного загрязнения Азовского и Черного морей в среднем снизился в 5 раз (с 0,15 до 0,03 мг/л), что удовлетворительно согласуется с данными экспертной оценки загрязнения Мирового океана, согласно которой поступление углеводородов антропогенного происхождения за тридцать лет (с 1973 по 2003 г.) уменьшилось в 4,7 раза (с 6,1 млн т до 1,3 млн т). При этом количество биогенных УВ, входящих в состав органического вещества морских организмов и синтезируемых путем фотосинтеза, не изменилось и оценивается примерно в 10–12 млн т [15].

Для идентификации происхождения УВ используются данные хроматографического анализа *n*-алканов, которые являются биологическими маркерами. Количественно дифференцировать УВ по их происхождению чрезвычайно сложно, поскольку в исследуемых пробах обычно присутствует смесь УВ из разных источников. Поэтому можно говорить только о преобладании тех или иных углеводородов, которые в зависимости от их происхождения можно разделить на 4 группы:

- нефтяные углеводороды (антропогенные сбросы с судов, сбросы промышленных сточных вод, ливневые стоки, перенос с атмосферными осадками, аварийные ситуации и др.);
- автохтонные биогенные УВ, продуцированные планктонными организмами непосредственно в водных объектах;
- аллохтонные биогенные УВ, источниками которых является растительность терригенного происхождения;

– петрогенные УВ, связанные с миграционными потоками на морском дне за счет их просачивания по разломам и трещинам из нефтегазовых структур. По некоторым данным, поступление нефти за счет просачивания оценивается в среднем в объеме 50 % от суммарного потока нефти в Мировой океан.

В качестве критериев происхождения углеводородов используется критерий CPI (Carbon Preference Index), так называемый индекс нечетности, который рассчитывается по отношению углеводородов с нечетным и четным числом углеродных атомов. Однако по принятым критериям можно говорить только о преобладании нефтяных или биогенных углеводородов, но не о количественном их содержании.

Одним из компонентов нефтяного загрязнения являются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые включены в перечень приоритетных веществ, загрязняющих объекты окружающей среды. Опасность ПАУ обусловлена их мутагенной и канцерогенной активностью, способностью к накоплению в жизненно важных органах гидробионтов. В зависимости от условий одни и те же вещества обладают канцерогенной активностью и вызывают опухолевые изменения организма (онкогенез) или уродства (тератогенез), отравления (токсигенез), мутации (мутагенез). Сублетальные и пороговые эффекты ПАУ, выражающиеся в нарушении поведения, питания, физиолого-биохимических функций, патологических изменениях, включая канцерогенные новообразования в органах и тканях высших уровней трофических цепей, проявляются при концентрациях в воде от 1 мкг/л (для личинок — менее 1 мкг/л), в донных отложениях — от 10 до 100 мг/кг [11, 16]. При этих концентрациях отмечена корреляция с частотой возникновения опухолевых новообразований у донных рыб и возникновением рецессивных мутаций в прибрежной растительности.

Для бентосных организмов установленные пороговые уровни содержания в донных отложениях, вызывающие негативные воздействия, составляют: бенз(а)пирена — 0,4–0,7 мг/кг, метилнафталина — 0,005–0,30 мг/кг, аценафтена — 0,15 мг/кг, флуорена — 0,035–0,35 мг/кг, антрацена — 0,085–0,30 мг/кг [17]. При длительном хроническом воздействии, даже при низких концентрациях ПАУ, возникают стрессы у рыб, проявляющиеся в индуцировании биохимических реакций ферментных систем, повышении частоты гистопа-

тологических нарушений, распространении уродств на стадии развития эмбрионов и личинок и т. д. Рыбы и моллюски способны в различной степени накапливать и трансформировать ПАУ, содержащиеся в воде, донных отложениях, фито- и зоопланктоне, а также высшей водной растительности. Накопление происходит в результате процессов биосорбции при контакте органов и тканей гидробионтов с этими соединениями, находящимися в воде в растворенном и взвешенном состоянии и сорбированными донными отложениями.

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более 200 ПАУ, но их определение часто ограничивается только наиболее канцерогенным и широко распространенным из них — бенз(а)пиреном (БП), принятым в качестве индикатора на эту группу соединений. Однако из-за невысокой стабильности, плохой растворимости в воде и относительно низкого содержания в источниках эмиссии бенз(а)пирен не может служить универсальным индикатором группы ПАУ. Его обнаружение свидетельствует лишь о факте присутствия ПАУ в пробе. Ограничение определения ПАУ только БП связано с тем, что наблюдение и контроль за всей группой соединений — чрезвычайно сложная, дорогостоящая и не всегда обоснованная задача. Например, только для ПАУ с 4–6 циклами возможно наличие около 70 изомеров, и их число возрастает с включением в кольцо различных заместителей. В связи с этим различными международными организациями (Международным комитетом по стандартизации ИСО ТК/147, Всемирной организацией по здравоохранению, Американским агентством по охране окружающей среды (стандарт SRM 1647) предложено в качестве приоритетных определять ограниченное число потенциально опасных, обладающих канцерогенной и мутагенной активностью и наиболее распространенных в биосфере ПАУ.

Программы контроля состояния окружающей среды и глобального мониторинга предусматривают определение 16 приоритетных ПАУ, обладающих заметной канцерогенной активностью и наиболее широко распространенных в различных объектах окружающей среды. В перечень приоритетных ПАУ включены: нафталин, аценафтен, флуорен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, индено(1,2,3-сд)пирен, бенз(г, h, i)перилен.

В России установлены ПДК только для нафталина — 4 мкг/л (рыбохозяйственная норма) и бенз(а)пирена — 0,005 мкг/л (санитарно-гигиеническая норма). Системы нормативов для донных отложений вообще отсутствуют, поэтому для оценки степени их загрязнения бенз(а)пиреном используют санитарно-гигиеническую ПДК для почв, равную 20 мкг/кг.

Разнообразие, сложность состава ПАУ, их низкий уровень концентраций в анализируемых объектах и специфические особенности поведения при попадании в воду, почву и донные отложения (фотохимическое и бактериологическое окисление) существенно затрудняют их идентификацию и количественный анализ. Определение ПАУ в органах и тканях гидробионтов затруднено из-за присутствия липидов, наиболее трудно удаляемых из экстракта по сравнению с другими соэкстрагируемыми мешающими веществами.

Для количественного определения индивидуальных ПАУ наиболее распространены методы высокоэф. фективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), капиллярной газовой хроматографии (КГХ), различные варианты газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС): ФР.1.31.2007.03947; ФР.1.31.2007.03548; ФР.1.31.2011.10982.

Пестициды. Наиболее широким распространением и экологической опасностью характеризуются стойкие хлорорганические пестициды (ХОП), имеющие наивысший класс опасности (1-й класс). Они практически не подвержены биодegradации, легко накапливаются в биологических объектах, обладают высокой токсичностью и отрицательно воздействуют на репродуктивные процессы. Благодаря стабильности химической структуры и свойств, ДДТ долго не исчезает из окружающей среды, а в различных средах он частично трансформируется в родственные соединения ДДД и ДДЕ, обладающие не менее высокой токсичностью и стойкостью. Технический препарат ГХЦГ содержит 8 изомеров, из которых активным инсектицидом является γ -изомер (линдан), но сильное отрицательное воздействие на окружающую среду оказывают также α - и β -изомеры.

К источникам поступления ХОП в водоемы в условиях более чем 40-летнего запрещения их использования относятся: вымывание из грунтов, накопивших эти пестициды в результате их систематического применения; вынос с сельскохозяйственных полей; подземные ирригационные, сточ-

ные, коллекторные, дренажные воды сельскохозяйственных и промышленных предприятий; дноуглубительные работы, дампинг загрязненных грунтов; оседание выветриваемых частиц грунта, содержащих остатки ДДТ; в результате ветровых переносов ДДТ и ГХЦГ из мест, в которых они по-прежнему применяются, выпадение с атмосферными осадками; несанкционированное захоронение отходов, содержащих эти вещества. Кроме того, донные осадки представляют собой постоянно действующий источник вторичного загрязнения морской воды, которое происходит при взмучивании иловых отложений вследствие гидрологических явлений либо деятельности донных животных (биологическое взмучивание).

Предельно допустимые концентрации (ПДК) ХОП в воде рыбохозяйственных водоемов предусматривают полное отсутствие хлорорганических пестицидов в водоеме. Однако на практике те или иные ХОП практически всегда обнаруживаются в воде, поэтому для суммы изомеров ГХЦГ и суммы метаболитов ДДТ была принята условная величина ПДК, равная 0,000010 мг/л [18].

Влияние ХОП проявляется в основном при хроническом их действии в малых концентрациях. У рыб такое воздействие вызывает патоморфологические и патофизиологические изменения в крови, глубокие нарушения функций и гистологических структур печени, нарушается воспроизводительная функция, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряд других патологий. Специалистами АзНИИРХ установлена отчетливая зависимость между значениями концентраций ДДТ и его метаболитов в икре и печени рыб и их созреванием, доказано нарушение воспроизводительной функции осетровых рыб [19]. Потомство от производителей с высоким накоплением пестицидов в печени, гонадах и почках менее жизнестойкое и имеет большой набор функциональных нарушений.

Сложность и разнообразие состава пестицидов, большое количество мешающих веществ делают контроль над загрязнением водоемов пестицидами очень сложной аналитической задачей. Кроме того, состав применяемых пестицидов существенно изменяется во времени. Известно множество методик для определения одного или нескольких пестицидов в объектах окружающей среды, в т. ч. в водных объектах. Однако даже с учетом всех достоинств этих методик для систематических наблюдений за постоянно изменяющимся количеством

используемых в регионе пестицидов применение их нецелесообразно из экономических и временных соображений. Необходимость идентификации и количественного определения многочисленных соединений разных классов, с одной стороны, и широкое разнообразие предлагаемых операций на каждой стадии процедуры анализа, с другой, вызывают значительные трудности. Поэтому набор конт роллируемых веществ в существующих программах мониторинга сильно ограничен, что неизбежно приводит к серьезным, неприемлемым ошибкам в оценках состояния экосистем и прогнозировании тенденций его изменений.

Главным требованием, предъявляемым к методикам, используемым в экологическом мониторинге водных объектов, является адекватная оценка степени загрязнения элементов экосистем. При анализе природных проб воды, донных отложений и гидробионтов сложного состава несоответствие результатов, получаемых разными методами, становится более ощутимым. Важным фактором адекватности и сопоставимости информации является одновременный отбор проб гидробионтов и элементов среды их обитания — воды и донных отложений из одной точки отбора.

Наблюдения за содержанием пестицидов методом газожидкостной хроматографии с использованием различных вариантов детектирования, позволяющих определять широкий перечень пестицидов — галоген-, азот-, фосфор- и серосодержащих соединений, проводятся в АзНИИРХ с 1982 г. Выбор определяемых пестицидных препаратов осуществляется на основе перечня средств защиты растений, наиболее широко применяемых на водосборе Азово-Черноморского бассейна, а также на основе реестра пестицидов, запрещенных к использованию, но устойчивых к процессам разложения. В настоящее время в ФГБНУ «АзНИИРХ» определяется 22 пестицида в воде, 12 — в донных отложениях и 9 — в гидробионтах (ФР.1.31.2005.01513, ФР.1.31.2013.16637, ФР.1.31.2008.04701).

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) представляют собой группу стабильных хлорированных ароматических углеводородов, которые широко применялись во всех промышленно развитых странах с конца 20-х гг. прошлого столетия. Полихлорбифенилы являются одними из самых распространенных антропогенных загрязняющих веществ, входящих в так называемую «грязную дюжину» стойких органических загрязнителей (СОЗ), представляющих

собой серьезную глобальную угрозу здоровью человека и окружающей среде [20].

Основными отличительными чертами антропогенных СОЗ являются: стойкость в окружающей среде; биоаккумуляция; устойчивость к деградации; острая и хроническая токсичность; трансграничный перенос на большие расстояния по воздуху, воде либо с мигрирующими видами.

Производство ПХБ началось в 1929 г., когда перед мировой промышленностью была поставлена задача разработать материалы с исключительными электроизоляционными и теплофизическими характеристиками. С тех пор было получено более 1 млн т ПХБ [20].

Полихлорированные бифенилы являются уникальными веществами: они обладают превосходными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, высокой термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью. Это способствовало их широчайшему применению в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах, гидравлических жидкостей, теплоносителей и хладагентов, смазочных масел, компонентов красок, лаков и клеевых составов, пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах, антипиренов и растворителей.

Производство ПХБ было запрещено еще в 70-е гг. XX века. Однако, несмотря на повсеместный запрет использования, часть ПХБ-содержащих материалов и оборудования все еще находится в эксплуатации и является потенциальным источником загрязнения объектов окружающей среды.

Хлорированные бифенилы, отличающиеся количеством атомов хлора и их расположением в ароматических ядрах, называются конгенерами. В зависимости от строения конгенеры обладают различной токсичностью. К наиболее опасным относятся «диоксиноподобные» конгенеры, обладающие канцерогенным, тератогенным, эмбриотоксическим, мутагенным действием и способные наносить вред в очень низких концентрациях. По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи в результате селективной биотрансформации происходит потеря низкохлорированных компонентов. Поэтому в живых организмах накапливаются наиболее стабильные и опасные высокохлорированные ПХБ. В Российской Федерации и странах

Таможенного Союза, согласно санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01», утвержденным Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 06.11.2001 г., содержание ПХБ в рыбе и рыбной продукции не должно превышать 2 мг/кг [2].

По воздействию на репродуктивную функцию рыб ПХБ не уступают хлорорганическим пестицидам. Коэффициент накопления ПХБ в биоте очень высок, поскольку они практически не подвергаются ферментативному гидролизу в гидробионтах, и рыбы могут аккумулировать ПХБ в своем теле до концентраций, превышающих в 40×10^3 раз концентрации в воде. Выявлена прямая зависимость между накоплением в печени рыб ПХБ и увеличением гепатосоматического индекса, что приводит к изменениям биохимического состава печени [21].

По данным Всемирной организации здравоохранения, основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются: испарения из пластификаторов; выделение при сжигании бытовых и промышленных отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в котором используются ПХБ; утечки с другими промышленными отходами; вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации; другие неконтролируемые пути.

В России величины ПДК разработаны только для промышленных смесей ПХБ, и в качестве стандартной смеси, по которой производился расчет ПДК, был принят Арохлор 1254.

Согласно «Перечню предельно допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов», величина ПДК для ПХБ определена как «отсутствие», т. е. поступление данного соединения в водоемы недопустимо. Однако условно принята предельно допустимая концентрация, равная 10 нг/л. ПДК индивидуальных конгенов в объектах окружающей среды не разработаны.

При всем разнообразии методов определения ПХБ они включают ряд обязательных этапов: отбор и подготовку пробы, выделение искомого вещества из любой пробы, их очистку и концентрирование, качественное и количественное определение. Любая методика определения ПХБ в объектах окружающей среды и в биологических образцах должна обеспечивать высокую чувствительность, селективность, воспроизводимость результатов:

ФР.1.31.2007.03207; ФР.1.31.2011.10538; ФР.1.31.2013.14194; ФР.1.31.2016.22944.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ). СПАВ представляют собой обширную группу соединений, различных по своей структуре и относящихся к разным классам. Эти вещества способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз и вследствие этого понижать поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В зависимости от свойств, проявляемых СПАВ при растворении в воде, их делят на анионоактивные вещества (активной частью молекул является анион), катионоактивные (активной частью является катион), амфолитные и неионогенные (не ионизируются).

Анионоактивные СПАВ (АСПАВ) в водном растворе ионизируются с образованием отрицательно заряженных органических ионов. Из АСПАВ широкое применение нашли соли серноокислых эфиров (сульфаты) и соли сульфокислот (сульфонаты). Радикал -R- может быть алкильным, алкиларильным, алкилнафтильным, иметь двойные связи и функциональные группы.

Катионоактивные СПАВ (КСПАВ) — вещества, которые ионизируются в водном растворе с образованием положительно заряженных органических ионов. К ним относятся четвертичные аммониевые соли, состоящие из: углеводородного радикала с прямой цепью, содержащей 12–18 атомов углерода; метильного, этильного или бензильного радикала; хлора, брома, йода или остатка метил- или этилсульфата.

Амфолитные СПАВ ионизируются в водном растворе различным образом в зависимости от условий среды: в кислом растворе проявляют катионоактивные свойства, а в щелочном — анионоактивные.

Неионогенные СПАВ (НСПАВ) представляют собой высокомолекулярные соединения, которые в водном растворе не образуют ионов. Токсическое действие НСПАВ определяется главным образом неполярной частью молекулы, при этом оно более выражено при наличии в последней ароматического кольца [22].

В естественные водоемы СПАВ поступают в значительных количествах с хозяйственно-бытовыми (использование синтетических моющих средств в быту) и промышленными сточными водами (текстильная, нефтяная, химическая промышленность, производство синтетических каучуков), а

также со стоком с сельскохозяйственных угодий (в качестве эмульгаторов входят в состав инсектицидов, фунгицидов, гербицидов и дефолиантов). Главными факторами понижения их концентрации являются процессы биохимического окисления, сорбция взвешенными веществами и донными отложениями [23].

Степень биохимического окисления СПАВ зависит от их химического строения и условий окружающей среды. При биохимическом окислении СПАВ образуются различные промежуточные продукты распада: спирты, альдегиды, органические кислоты и др. В результате распада СПАВ, содержащих бензольное кольцо, образуются фенолы. Максимальные количества кислорода (БКК), потребляемые 1 мг/дм³ различных СПАВ, варьируют от 0 до 1,6 мг/дм³.

По биохимической устойчивости, определяемой структурой молекул, СПАВ делят на мягкие, промежуточные и жесткие с константами скорости биохимического окисления, соответственно, менее 0,3/1-е сутки, 0,3–0,05/1-е сутки и не менее 0,05/1-е сутки. К числу наиболее легко окисляющихся СПАВ относятся первичные и вторичные алкилсульфаты нормального строения. С увеличением разветвления цепи скорость окисления понижается. Наиболее трудно разрушаются алкилбензолсульфонаты на основе тетрамеров пропилена. При понижении температуры скорость окисления СПАВ уменьшается и при 0–5 °С протекает весьма медленно. Наиболее благоприятны для процесса самоочищения от СПАВ нейтральная или слабощелочная среды (рН 7–9) [24].

С повышением содержания взвешенных веществ и значительным контактом водной массы с донными отложениями скорость снижения концентрации СПАВ в воде обычно повышается за счет сорбции и соосаждения. При значительном накоплении СПАВ в донных отложениях в аэробных условиях происходит окисление микрофлорой донного ила. В случае анаэробных условий СПАВ могут накапливаться в донных отложениях и становиться источником вторичного загрязнения водоема.

СПАВ относятся к «экологически жестким» веществам: они очень трудно ассимилируются водной средой и крайне неблагоприятно изменяют состояние водоемов. На их окисление расходуются много растворенного кислорода, а это сокращает распад в воде других вредных примесей. Под воздействием даже небольших количеств СПАВ в

водоемах образуется обильная и стойкая пена, которая скапливается там, где течение реки задерживается плотинами, запрудами, шлюзами и другими перегораживающими устройствами. Способность к пенообразованию проявляется у большинства СПАВ уже при концентрации 1 мг/дм³ и не устраняется в процессе очистки сточных вод. Поступая в водоемы и водотоки, пена распространяется на значительные расстояния, осажается на берегах, ра зносится ветром. При су тствии е в водоемах СПАВ изменяет химический состав природных вод и естественный ход протекающих в них химических и биохимических процессов, угнетающе действует на биоценозы водной среды, оказывает значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим. СПАВ не являются высокотоксичными веществами, но имеются сведения о косвенном их воздействии на гидробионты. При концентрациях 5–15 мг/дм³ рыбы теряют слизистый покров, при более высоких концентрациях может наблюдаться кровотечение жабр, а в концентрациях свыше 25 мг/дм³ детергенты вызывают полную гибель многих рыб (для планктона эта величина близка к 1 мг/дм³). В меньших дозах СПАВ задерживают рост и развитие гидробионтов, ухудшают усвоение ими пищи, ингибируют функции хеморецепторов. При содержании в воде ~120 мг/дм³ детергентов анионного или ~70 мг/дм³ катионного типа резко замедляется рост водорослей. При этом нельзя не учитывать возможный эффект совместного действия СПАВ и других токсикантов, поступающих в природные воды, например, пестицидов. Фосфорсодержащие детергенты способствуют развитию процесса эвтрофикации водоемов. СПАВ парализует деятельность микроорганизмов, разрушающих органические вещества, при этом они плохо поддаются биохимическому разложению в водоемах: за три недели содержание СПАВ снижается на 20–50 %, затем их разложение идет еще более медленными темпами и через 6 месяцев в воде еще остается 20–45 % от исходного количества [25, 26].

В большинстве случаев для определения СПАВ используются экстракционно-фотометрические методы, основанные на экстракции органическими растворителями ионных ассоциатов соответствующих типов СПАВ с катионными красителями. Широкое распространение получил вариант с азуром I, который сам в хлороформе не растворяется, но образует с АСПАВ хорошо растворимые

в нем комплексные соединения. Определение НСПАВ несколько затруднено ввиду неоднородности химического состава неионогенных веществ и устойчивости их к кислотам, основаниям, окислителям, но поскольку все НСПАВ содержат полиоксиэтиленовую цепь, то в большинстве случаев используют реагенты, способные к образованию комплексов с повторяющимися группами окиси этилена (например, пирокатехиновый фиолетовый в присутствии КСПАВ — бромида додецилпиридиния или аналогичного) (ФР,1.31.2016.22946; ФР,1.31.2015.21648).

Фенолы. Фенолы, обнаруживаемые в окружающей среде, могут иметь как природное, так и антропогенное происхождение [27]. Природные фенолы образуются в процессе жизнедеятельности живых организмов и в результате процессов биохимического распада и трансформации. На долю фенольных соединений приходится до 2–3 % массы органического вещества растений, а в некоторых случаях — до 10 % и более. В животных организмах фенольных соединений значительно меньше. В водную среду фенолы попадают при отмирании растений. Содержание фенолов в незагрязненных поверхностных водах, как правило, не превышает 0,3 мкг/дм³.

Фенолы антропогенного происхождения попадают в водную среду со сточными водами предприятий химической, нефтехимической, лесохимической, лакокрасочной промышленности. Фенолы являются основой при производстве инсектицидов, фунгицидов и других биологически активных веществ. В сельском хозяйстве их используют при изготовлении различных ядохимикатов. Алкилфенолы используют в производстве ПАВ, стабилизаторов и присадок к топливу. Двухатомные фенолы и их производные входят в состав дубителей для кожи и меха, модификаторов и стабилизаторов резин и каучуков, применяются для обработки кино- и фотоматериалов.

Наличие многообразных форм фенола, отличающихся по своим физико-химическим свойствам, определяет их разную биологическую опасность для живых организмов, что необходимо учитывать при оценке загрязненности окружающей среды фенолами. В естественных концентрациях фенолы выполняют множество важнейших биологических функций.

В водоемах фенолы могут находиться в растворенном состоянии как в виде фенолятов, так и

свободных фенолов. Отрицательное влияние фенола на гидрохимический режим водоемов проявляется в уменьшении содержания кислорода, увеличении окисляемости, изменении величины рН. Фенолы способны влиять на гидробиологические и микробиологические показатели: на биомассу фитопланктона, валовую первичную продукцию, индекс сапробности и внутриводоемное продуцирование органического вещества. Считается, что неодинаковое влияние фенолов на разные группы водорослей позволяет им быть своеобразными регуляторами соотношения фитопланктонных групп. Так, фенолокислоты угнетают рост и развитие синезеленых водорослей, но при этом не оказывают существенного влияния на развитие зеленых, диатомовых и других водорослей.

Фенольные соединения крайне неблагоприятно действуют на все группы гидробионтов. Помимо токсического действия, фенолы снижают потребительские качества рыб, так как придают ей характерный фенольный привкус.

При определении фенолов, как правило, допускаются две довольно распространенные ошибки. Первая — это отнесение всех фенолов к загрязнителям техногенного происхождения, без учета существования природных фенолов, которых особенно много в торфяных водах. Вторая — при определении фенолов считают их валовое количество, не принимая во внимание огромное разнообразие форм существования этого вещества. Так, помимо свободных фенолов, существуют связанные и прочносвязанные, причем степень связанности может быть различной. Кроме того, фенолы могут находиться в молекулярной, ионной или радикальной формах или присутствовать в виде производных. Такие производные, не обладая свойствами истинных фенолов, могут, подвергаясь гидролизу, определяться как фенолы, искажая конечный результат исследования.

В настоящее время методик, учитывающих все вышесказанные особенности фенолов, практически нет. Существующие методические подходы, как правило, основаны на определении суммарного содержания фенолов, часто в пересчете на оксibenзол.

Методики по определению фенолов в воде предусматривают определение суммарного содержания фенолов гравиметрическим, бромометрическим (в пересчете на C₆H₅OH) и фотометрическим с применением 4-амино-антипирина (также в пересчете

на C_6H_5OH) методами и определение индивидуальных фенолов методами тонкослойной и газожидкостной хроматографии.

Определению фенолов в донных отложениях в гидрохимической практике уделяется значительно меньше внимания, но необходимость определения фенолов в донных осадках очевидна, поскольку оценка уровня загрязнения водных объектов без оценки загрязненности донных осадков недостаточна и не отражает действительного состояния водоема (ФР.1.31.2014.17914).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблемы экологического мониторинга загрязнения элементов водных экосистем (вода, донные отложения, гидробионты) связаны со сложностью состава определяемых токсикантов и наличием многочисленных мешающих компонентов.

По критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности, распространности, частоте встречаемости) к приоритетным загрязняющим веществам относятся нефтепродукты (углеводороды и смолистые вещества), алициклические и ароматические углеводороды, хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы, тяжелые металлы и мышьяк, фенолы и синтетические поверхностно-активные вещества.

Для определения токсикантов подобраны оптимальные условия выделения из воды, донных отложений, органов и тканей промысловых рыб, бентосных организмов, устранения мешающих определению факторов и определения их высокоинформативными аналитическими методами.

Методики определения всех контролируемых компонентов метрологически аттестованы и включены в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заботкина Е.А., Лапирова Т.Б. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб // Успехи современной биологии. 2003. Т. 123, № 4. С. 401–408.
2. СанПиН 2.3.2.1078-01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. Постановление № 36 от 14.11.2001 г. Дата введения: 01.07.2002 г. URL: <http://docs.cntd.ru/document/901806306> (дата обращения 22.10.2018).
3. El-Amri F.A., Damja R.I. Environment effects of trace elements concentration in sea snails using atomic absorption spectrometry // Trace Elements in Medicine. 2002. Vol. 3, no. 2. Pp. 32.
4. Постановление Правительства РФ № 681 от 9 августа 2013 г. «О государственном экологическом мониторинге и государственном фонде данных государственного экологического мониторинга». URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102167249> (дата обращения 22.10.2018).
5. Борисов В.М., Пономаренко В.П., Семенов В.Н., Осетрова Н.В., Сочнев О.Я. Влияние разработки морских месторождений нефти и газа на биоресурсы Баренцева моря. Методические рекомендации по оценке ущерба рыбному хозяйству. М.: Экономика и информатика, 2001. 272 с.
6. Обухов Д.К., Крючков В.И. Исследование влияния нефтяного загрязнения на развитие ЦНС молоди стерляди *Acipenser ruthenus* L. // Охрана водных биоресурсов в условиях интенсивного освоения нефтегазовых месторождений на шельфе и внутренних водных объектах Российской Федерации : матер. Междунар. семинара. М.: Экономика и информатика, 2000. С. 165–170.
7. Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М.: Пищепромиздат, 1979. 305 с.
8. Аббасов Р.Ю., Джабаров М.И., Мусаев С.М., Бабаева Р.Ф. Влияние различных концентраций дизельного топлива на эмбриональный период развития рыб : тезисы докл. 2-ой Всесоюз. конф. по рыбохозяйственной токсикологии. СПб, 1991. Т. 1. С. 3–4.
9. Михайлова Л.В. Действие водорастворимой фракции усть-балыкской нефти на ранний онтогенез стерляди // Гидробиологический журнал. 1991. № 3. С. 77–86.
10. Гераскин П.П., Катунин Д.Н. Рыба и нефть Каспийского моря // Рыбное хозяйство. 1996. № 4. С. 46–47.
11. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. М.: Изд-во ВНИРО, 1997. 349 с.
12. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. 336 с.
13. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник за 2004 / Под ред. А.Н. Коршенко, И.Г. Матвейчук, Т.И. Плотниковой, В.П. Лучкова, В.С. Кирьянова. М.: Изд-во Метеоагентства Росгидромета, 2006. 201 с.
14. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73, № 2. С. 31–35.
15. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов

- на участках современной серпентинизации в океане // *Геохимия*. 2004. № 10. С. 1106–1112.
16. Rice S.D. Effects of oil on fish // *Petroleum effects in the Arctic environment*. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1985. Pp. 157–182.
 17. Yunker M.W., MacDonald R.W. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf // *Arctic*. 1995. Vol. 48, no. 2. Pp. 118–129.
 18. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения / Под ред. С.А. Соколовой. М.: Изд-во ВНИРО, 2011. 257 с.
 19. Макаров Э.В., Семенов А.Д., Чебанов М.С. Влияние пестицидов на воспроизводительную систему азовских осетровых рыб // *Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна* : сб. науч. тр. АзНИИРХ. Ростов-н/Д.: Молот, 1997. С. 344–353.
 20. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Забелина О.Н., Салютин В.И., Чупахин О.Н. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации. М.: Красанд, 2011. 400 с.
 21. Герман А.В. Применение гепатосоматического индекса рыб в целях биоиндикации и биомониторинга : тезисы докл. 2-ого съезда токсикологов России (Москва, 10–13 ноября, 2003г.). М.: Изд-во Российского регистра потенциально опасных химических и биологических веществ Минздрава России, 2003. С. 75–76.
 22. Плетнев М.Ю. Поверхностно-активные вещества. М.: Высшая школа, 2002. 334 с.
 23. Стокер Х.С., Сигер С.Л. Загрязнение органическими веществами (нефть, пестициды и ПАВ) // *Химия окружающей среды*. М.: Химия, 1982. 672 с.
 24. Пузырева С.Г. Изучение возможности биodeградации СПАВ различной химической природы // *Успехи современного естествознания*. 2005. № 1. С. 28–29.
 25. Паршикова Т.В., Негруцкий С.Ф. Влияние поверхностно-активных веществ на водоросли (обзор) // *Гидробиологический журнал*. 1988. Т. 24, № 6. С. 46–57.
 26. Коскова Л.А., Козловская В.И. Токсичность СПАВ и моющих средств для водных животных (обзор) // *Гидробиологический журнал*. 1979. Т. 15, № 1. С. 77–83.
 27. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
 - of heavy metals on immunophysiological status of fish]. *Uspekhi sovremennoy biologii [Biology Bulletin Reviews]*, 2003, vol. 123, no. 4, pp. 401–408. (In Russian).
 2. SanPiN 2.3.2.1078-01. Gigenicheskie trebovaniya bezopasnosti i pishchevoy tsennosti pishchevykh produktov. Postanovlenie № 36 ot 14.11.2001 g. Data vvedeniya: 01.07.2002 g. [Sanitary Rules and Norms 2.3.2.1078-01. Hygienic requirements for safety and nutrition value of foodstuff. Resolution No. 36, dated 14.11.2001. Date of coming into effect: 01.01.2002]. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/901806306> (accessed 22.10.2018). (In Russian).
 3. El-Amri F.A., Damja R.I. Environment effects of trace elements concentration in sea snails using atomic absorption spectrometry. *Trace Elements in Medicine*, 2002, vol. 3, no. 2. pp. 32.
 4. Postanovlenie Pravitel'stva RF № 681 ot 9 avgusta 2013 g. "O gosudarstven n om ekologichesk om monitoringe i gosudarstven nom fonde dann ykh gosudarstvennogo ekologicheskogo monitoringa" [Resolution No. 681 of the Government of the Russian Federation, dated 09.08.2013. "Concerning the state of ecological monitoring and the state fund of the state ecological monitoring data"]. Available at: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102167249> (accessed 22.10.2018). (In Russian).
 5. Borisov V.M., Ponomarenko V.P., Semenov V.N., Osetrova N.V., Sochnev O.Ya. Vliyanie razrabotki morskikh mestorozhdeniy nef ti i gaza na bioresursy Barentseva morya. Metodicheskie rekomendatsii po otsenke ushcherba rybnomu khozyaystvu [Influence of development of the oil- and gas marine deposits on bioresources of the Barents Sea]. Moscow: Ekonomika i informatika [Economics and Information Science], 2001, 272 p. (In Russian).
 6. Obukhov D.K., Kryuchkov V.I. Issledovanie vliyaniya nef tyanogo zagryazneniya na razvitie TsNS molodi sterlyadi *Acipenser ruthenus* L. [Study of the influence of oil pollution on the development of central nervous system of sterlet *Acipenser ruthenus* L.]. In: *Sbornik materialov Mezhdunarodnogo seminara "Okhrana vodnykh bioresursov v usloviyakh intensivnogo osvoeniya neftegazovykh mestorozhdeniy na shel'fe i vnutrennikh vodnykh ob"ektakh Rossiyskoy Federatsii"* [Proceedings of the International Workshop "Conservation of aquatic bioresources in the context of intensive development of oil and gas marine deposits on the shelf and in inland water bodies of the Russian Federation"]. Moscow: Ekonomika i informatika [Economics and Information Science], 2000, pp. 165–170. (In Russian).
 7. Patin S.A. Vliyanie zagryazneniya na biologicheskie resursy i produktivnost' Mirovogo okeana [Impact of pollution on the biological resources and productivity of the World Ocean]. Moscow: Pishchepromizdat [Food Industry Publishing], 1979, 305 p. (In Russian).

REFERENCES

1. Zabotkina E.A., Lapirova T.B. Vliyanie tyazhelykh metallov na immunofiziologicheskiy status ryb [Effects

8. Abbasov R.Yu., Dzh abar ov M.I., Musaev S.M., Babaeva R.F. Vliyaniye razlichnykh kontsentratsiy dizel'nogo topliva na embrional'nyy period razvitiya ryb [Impact of various concentrations of diesel oil fuel on embryonic stage of fish development]. In: *Tezisy dokladov 2-oy Vsesoyuznoy konferentsii po rybokhozyaystvennoy toksikologii* [Abstracts of the 2nd All-Union Conference on Fishery Toxicology]. St. Petersburg, 1991, vol. 1, pp. 3–4. (In Russian).
9. Mikhaylova L.V. Deystvie vodorastvorimoy fraktsii ust'balykskoy nefti na ranniy ontogenez sterlyadi [Effect of water-soluble fraction of Ust-Balyk oil over the early ontogenesis of the sterlet]. *Gidrobiologicheskyy zhurnal* [Hydrobiological Journal], 1991, no. 3, pp. 77–86. (In Russian).
10. Geraskin P.P., Katunin D.N. Ryba i neft' Kaspiyskogo morya [Fish and oil of the Caspian Sea]. *Rybnoe khozyaystvo* [Fisheries], 1996, no. 4, pp. 46–47. (In Russian).
11. Patin S.A. Ekologich eskie problemy osvoeniya neftegazovykh resursov morskogo shel'fa [Ecological problems of oil and gas resources development on the marine shelf]. Moscow: VNIRO Publ., 1997, 349 p. (In Russian).
12. Lur'e Yu.Yu., Rybnikova A.I. Khimicheskyy analiz pr oizvodstven nykh stochn ykh vod. Izdanie 4-e, pererabotannoe i dopolnennoe [The chemical analysis of industrial waste water. The 4th edition, revised and enlarged]. Moscow: Khimiya [Chemistry], 1974, 336 p. (In Russian).
13. Kachestvo morskikh vod po gidrokhimich eskim pokazatelyam. Ezhegodnik za 2004 [Marine water quality according to hydrochemical parameters. Annual for 2004]. A.N. Kor shen ko, I.G. Matveych uk, T.I. Plotnikova, V.P. Luchkov, V.S. Kir'yanov. (Eds.). Moscow: Meteoenstvo Rosgidrometa [Meteorological Agency of the Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring of Russia] Publ., 2006, 201 p. (In Russian).
14. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. Nekotorye metodicheskie osobennosti opredeleniya urovnya neftyanogo zagryazneniya vodnykh ekosistem [Some methodological features of determining the level of oil pollution of aquatic ecosystems]. *Zavodskaya laboratoriya* [Industrial Laboratory], 2007, vol. 73, no. 2, pp. 31–35. (In Russian).
15. Pikovskiy Yu.I., Chernova T.G., Alekseeva T.A., Verkhovskaya Z.I. O sostave i prirode uglevodorodov na uchastkakh sovremennoy serpentinizatsii v okeane [Composition and nature of hydrocarbons in modern serpentinization areas in the ocean]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2004, no. 10, pp. 1106–1112. (In Russian).
16. Rice S.D. Effects of oil on fish. In: *Petroleum effects in the Arctic environment*. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1985, pp. 157–182.
17. Yunker M.W., MacDonald R.W. Composition and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mackenzie River and on the Beaufort Sea Shelf. Arctic, 1995, vol. 48, no. 2, pp. 118–129.
18. Normativy kach estva vody vodn ykh ob"ektov rybokhozyaystvennogo zn acheniya, v tom chisle normativy pr edel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob"ektov rybokhozyaystvennogo zn acheniya [Water quality standards for water bodies of fisheries importance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the water of water bodies of fisheries importance]. S.A. Sokolova. (Ed.). Moscow: VNIRO Publ., 2011, 257 p. (In Russian).
19. Makarov E.V., Semenov A.D., Chebanov M.S. Vliyaniye pestitsidov na vosproizvoditel'nyuyu sistemu azovskikh osetrovyykh ryb [Effects of pesticides on reproductive system of Azov sturgeons]. In: *Osnovnye problemy rybnogo khozyaystva i okhrany rybokhozyaystvennykh vodoemov Azovo-Chernomorskogo basseyna: Sbornik nauchnykh trudov AzNIIRKH* [Major issues of fishery and conservation of the water bodies in the Azov and Black Seas Basin. Collection of research papers of AzNIIRKH]. Rostov-on-Don: Molot [Hammer], 1997, pp. 344–353. (In Russian).
20. Gorbun ova T.I., Pervova M.G., Zabelina O.N., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. Polikhlorbifenily. Problemy ekologii, analiza i khimicheskoy utilizatsii [Polychlorinated biphenyls. Problems of ecology, analysis and chemical disposal]. Moscow: Krasand, 2011, 400 p. (In Russian).
21. German A.V. Primeneniye gepatosomaticheskogo indeksa ryb v tselyakh bioindikatsii i biomonitoringa [Application of hepatosomatic index in fish with the aim of bioindication and biomonitoring]. In: *2-oy s"ezd toksikologov Rossii (Moskva, 10-13 noyabrya, 2003): Tezisy dokladov* [The 2nd Congress of Toxicologists of Russia (Moscow, 10–13 November, 2003). Abstracts]. Moscow: Rossiyskiy registr potentsial'no opasnykh khimicheskikh i biologicheskikh veshchestv Minzdrava Rossii [Russian Register of Potentially Hazardous Chemical and Biological Substances] Publ., 2003, pp. 75–76. (In Russian).
22. Pletnev M.Yu. Poverkhnostno-aktivnyye veshchestva [Surface-active agents]. Moscow: Vysshaya shkola [Higher School], 2002, 334 p. (In Russian).
23. Stoker Kh.S., Siger S.L. Zagryazneniye organicheskimi veshchestvami (neft', pestitsidy i PAV) [Pollution by organic compounds (oil, pesticides, surfactants)]. In: *Khimiya okruzhayushchey sredy* [Environmental chemistry]. A.P. Tsygankov. (Ed.). Moscow: Khimiya [Chemistry], 1982, 672 p. (In Russian).
24. Puzyreva S.G. Izuchenie vozmozhnosti biodegradatsii SPAV razlichnoy khimicheskoy prirody [Study of the possibilities for biodegradation of synthetic surfactants of various chemical nature]. *Uspekhi sovremennogo*

- estestvoznaniya* [Advances in current natural sciences], 2005, no. 1, pp. 28–29. (In Russian).
25. Parshikova T.V., Negrutskiy S.F. Vliyanie poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na vodorosli (obzor) [Effect of surfactants on algae (a review)]. *Gidrobiologicheskii zhurnal* [Hydrobiological Journal], 1988, vol. 24, no. 6, pp. 46–57. (In Russian).
26. Koskova L.A., Kozlovskaya V.I. Toksichnost' SPAV i moyushchikh sredstv dlya vodnykh zhivotnykh (obzor) [Toxicity of synthetic surfactants and detergents to aquatic animals (a review)]. *Gidrobiologicheskii zhurnal* [Hydrobiological Journal], 1979, vol. 15, no. 1, pp. 77–83. (In Russian).
27. Elin E.S. Fenol'nye soedineniya v biosfere [Phenolic compounds in biosphere]. Novosibirsk: SB RAS Publ., 2001, 392 p. (In Russian).

Приложение

- Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бериллия, висмута, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, серебра, стронция, сурьмы, таллия, хрома и цинка в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2006.01514);
- Методика выполнения измерений массовых концентраций бария и олова в пробах природных (пресных и морских), питьевых и очищенных сточных вод методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2010.07370);
- Методика выполнения измерений массовых долей алюминия, бария, ванадия, железа, кобальта, магния, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, стронция, титана, хрома, цинка и серы (общей) в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом рентгенфлуоресцентного анализа (ФР.1.31.2006.02634);
- Методика выполнения измерений массовой доли кадмия в пробах донных отложений и почв методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2007.03104);
- Методика выполнения измерений массовых долей кадмия, меди, свинца и цинка в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2007.04014);
- Методика выполнения измерений массовой доли ртути в пробах гидробионтов методом беспламенной атомной абсорбции (ФР.1.31.2015.21649);
- Методика выполнения измерений массовой концентрации общей ртути в донных отложениях методом беспламенной атомной абсорбции (РД 15-226-91);
- Методика выполнения измерений массовых долей железа, марганца, мышьяка, никеля и хрома в пробах гидробионтов методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (НДИ 05.30-2018);
- Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод (ФР.1.31.2005.01511);
- Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов (ФР.1.31.2005.01512);
- Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов люминесцентным методом (ФР.1.29.2012.12493);
- Методика измерений массовой доли нефтяных углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектов люминесцентным методом (ФР.1.31.2013.15608);
- МВИ массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ФР.1.31.2007.03947);
- МВИ массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов (ФР.1.31.2007.03548);
- МВИ массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ФР.1.31.2011.10982);
- Методика выполнения измерений массовых концентраций пестицидов в пробах природных (пресных и морских), питьевых и очищенных сточных вод методом газожидкостной хроматографии (ФР.1.31.2005.01513);
- Массовые доли пестицидов в почвах и донных отложениях пресных и морских водных объектов. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии (ФР.1.31.2013.16637);
- Методика выполнения измерений массовых долей хлорорганических пестицидов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии (ФР.1.31.2008.04701);

- Методика выполнения измерений массовой доли смесевых препаратов полихлорбифенилов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии (ФР.1.31.2007.03207);
- Методика измерений массовых концентраций индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах природных (пресных и морских), питьевых и очищенных сточных вод методом хромато-масс-спектрометрии (ФР.1.31.2011.10538);
- Методика измерений массовых долей индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом хромато-масс-спектрометрии (ФР.1.31.2013.14194);
- Методика измерений массовых долей индивидуальных конгенов полихлорбифенилов в пробах биологического материала пресных и морских водных объектов методом хромато-масс-спектрометрии (ФР.1.31.2016.22944);
- Массовая доля анионных синтетических поверхностно-активных веществ в пробах почв и донных отложениях пресных и морских водных объектов. МИ экстракционно-фотометрическим методом (ФР.1.31.2016.22946);
- Массовая доля неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ в донных отложениях пресных и морских водных объектов и в почвах. МИ экстракционно-фотометрическим методом (ФР.1.31.2015.21648);
- Методика измерений массовой доли фенолов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов (ФР.1.31.2014.17914).

Поступила 29.10.2018

Принята к печати 18.11.2018