

УДК 504.423:543.381

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-77-84

*М.А. Каспарова<sup>1,3</sup>, И.В. Сараева<sup>1</sup>, А.А. Исубутаева<sup>1</sup>, Ю.С. Хыдырова<sup>1</sup>, А.Ш. Рамазанов<sup>1,2</sup>*

## **Определение органических загрязнений в воде Каспийского моря в пределах города Махачкала**

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; a\_ramazanov@mail.ru

<sup>2</sup> Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики (филиал ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН»); Россия, 367030, г. Махачкала, пр. Имама Шамиля, 39а

<sup>3</sup> Прикаспийский зональный научно-исследовательский ветеринарный институт (филиал Федерального аграрного научного центра Республики Дагестан); Россия, 367000, г. Махачкала, ул. Дахадаева, 88

В работе приведены результаты определения массовой концентрации органических загрязнений в пересчете на химическое потребление кислорода (ХПК), нефтепродуктов, катионных и анионных поверхностно-активных веществ, полученные с применением высокочувствительного и экспрессного флуориметрического метода с использованием анализатора жидкости «Флюарат-02-3М». Целью исследования являлся мониторинг общего содержания органических загрязнений, в том числе наиболее распространенных и токсичных загрязняющих органических веществ – нефтепродуктов и синтетических анионных и катионных поверхностно-активных веществ, в пробах морской воды, отобранных с октября 2020 года по май 2021 года. Авторы исследовали пробы воды Каспийского моря с трех пляжей города Махачкалы.

Выявлено, что все пробы морской воды с трех точек отбора за весь период наблюдения по общему содержанию органических загрязнений не соответствовали санитарно-эпидемиологическим требованиям к морским водам для рекреационного водопользования ( $\text{ХПК}_{\text{ср}}$  не более 30 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$ ); содержание нефтепродуктов в пробах морской воды, отобранных в 2021 году, в 2–3 раза меньше, чем в пробах, отобранных в 2018 году, с превышением ПДК 0.05 мг/ $\text{дм}^3$  только в пробах воды, отобранных в марте 2021 года; наибольшее превышение ПДК (11 раз) для морских вод рекреационного водопользования связано с общим содержанием синтетических ПАВ.

**Ключевые слова:** Каспийское море, загрязнение, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, флуориметрия.

### **Введение**

Республика Дагестан в последние годы стала очень популярной среди туристов. За 2021-й год Дагестан посетил 1 млн человек. Это связано не только с красотой местной природы, культурой и традиционным гостеприимством жителей республики, но и с тем, что есть возможность отдохнуть на берегу Каспийского моря с теплой водой и песчаными пляжами. В 2023 году Дагестан получит федеральную поддержку в виде гранта на создание и развитие пляжных зон. В этой связи оценка химической чистоты морской воды является актуальной аналитической задачей.

Ранее было установлено [1–4], что приоритетными загрязняющими веществами антропогенного происхождения в пределах города Махачкалы являются токсичные органические вещества: нефтепродукты, синтетические поверхностно-активные вещества, фенолы, которые в морскую воду поступают с речным стоком, со сточными водами различного происхождения [2; 4].

Важными факторами, определяющими потенциальное негативное влияние органических загрязнений на морскую воду, являются степень токсичности их в водной среде, скорость и степень биодеградации [5–10].

Водорастворимые фракции органических загрязнений особенно опасны для эмбрионов и личинок рыб даже в концентрациях ниже ПДК.

В данной работе представлены результаты определения основных химических показателей наиболее опасных распространенных и приоритетных загрязняющих органических веществ: нефтепродуктов и синтетических анионных и катионных поверхностно-активных веществ в пробах морской воды, отобранных с октября 2020 года по май 2021 года с пляжей города Махачкала.

### **Экспериментальная часть**

Отбор проб морской воды осуществляли с пляжа «Березка», городского пляжа и места купания на Редукторном поселке 5 числа каждого месяца с октября по май по ГОСТ Р 59024-2020 [11]. При отборе пробы морской воды фиксировали направление ветра и волн, температуру воздуха и воды.

Основные гидрохимические показатели проб морской воды определяли по методикам, приведенным в [12].

Массовую концентрацию органических загрязнений в пересчете на химическое потребление кислорода (ХПК), нефтепродуктов (НП), катионных и анионных поверхностно-активных веществ (КПАВ, АПАВ) определяли флуориметрическим методом. Прибор «Флюарат-02-3М», градуировали с использованием государственных стандартных образцов (ГСО): состава НП в гексане ( $1 \text{ мг}/\text{см}^3$ ) ГСО 7950-2021; КПАВ ГСО 8068-2021 ( $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) и АПАВ ГСО 8049-2021 ( $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ), ХПК ГСО 7425-97  $10000 \text{ мг}/\text{дм}^3$  [13–16].

### **Результаты и их обсуждение**

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что в период наблюдения с октября 2020 года по февраль 2021 года температура воздуха и морской воды понижалась с  $21$  до  $3,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , а в мае 2021 года повышалась до  $14\text{--}15 \text{ }^\circ\text{C}$ . Погода менялась от солнечной до дождливой, направление волн и ветра менялось от северо-западного до юго-восточного.

**Таблица 1. Погодные условия в период отбора проб морской воды в пределах города Махачкалы с октября 2020 по май 2021 года**

Месяц отбора	T воздуха, $^\circ\text{C}$	T воды моря, $^\circ\text{C}$	Направление волн	Направление ветра	Погода
2020 год					
Октябрь	21	19.1	Северо-западный	Северо-западный	Солнечная
Ноябрь	16	14	Юго-	Юго-	Солнечная

			восточный	восточный	
Декабрь	6	9.9	Северо-западный	Северо-западный	Ветреная
2022 год					
Январь	5	4.3	Юго-восточный	Юго-восточный	Небольшой дождь
Февраль	5	3,5	Юго-восточный	Юго-восточный	Облачная
Март	7	5	Северо-западный	Юго-восточный	Малооблачная
Апрель	12	8	Юго-восточный	Юго-восточный	Солнечная
Май	15	14	Северо-западный	Северо-западный	Малооблачная

Результаты анализа показали (табл. 2), что pH проб морской воды колеблется в пределах 7.0–8.0 и соответствует ПДК для вод рекреационного водопользования и рыбохозяйственного назначения pH 6.5–8.5 [17]. Максимальное значение pH 8.0 наблюдали в пробе воды, отобранный в декабре, минимальное pH 7.0 – в пробе воды, отобранный в ноябре 2020 г. с места купания в Редукторном поселке, это связано со сбросом коммунально-бытовых сточных вод в этом районе [2; 4]. Наименьшей минерализацией ( $M$ ) 7252–7757 мг/дм<sup>3</sup> и соответственно содержанием хлоридов 2889–3031 мг/дм<sup>3</sup> характеризуются пробы морской воды, отобранные в декабре 2020 года. В это время дул сильный северо-западный ветер и наблюдали высокие волны (табл. 1), которые за счет нагона пресной воды реки Сулак привели к некоторому разбавлению морской воды.

**Таблица 2. Некоторые химические показатели проб морской воды, отобранных в пределах города Махачкалы с октября 2020 по май 2021 года**

Дата отбора	Пляж «Березка»			Городской пляж			Поселок Редукторный		
	pH	M, мг/дм <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	pH	M, мг/дм <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	pH	M, мг/дм <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>
2020 год									
Октябрь	7.8	11573	4998	7.9	12486	4928	8.0	12169	4591
Ноябрь	7.1	9620	3811	7.2	12049	3917	7.0	9150	3545
Декабрь	7.4	7252	2889	7.3	7757	3013	7.2	7265	3031
2022 год									
Январь	7.9	10250	4059	7.9	10080	4130	7.9	9797	3900
Февраль	7.8	10788	4059	7.8	12471	4662	7.3	11179	4378
Март	7.9	12596	4626	7.7	12917	4839	7.3	11975	4449
Апрель	7.5	12652	4910	7.4	12478	4343	7.9	12147	4396
Май	7.7	12367	4874	7.3	11294	4963	7.7	12732	4662

Полученные нами данные по общему колесодержанию в морской воде Западного Среднего Каспия, к которому относится акватория Махачкалы, сопоставимы с литературными данными [18].

Интегральным показателем загрязненности морских вод органическими веществами является величина окисляемости, определяемая использованием дихромата калия при определенных условиях ( $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ ).

Из данных, приведенных в таблице 3, следует, что все пробы морской воды с трех точек отбора за весь период наблюдения по общему содержанию органических загрязнений не соответствуют санитарно-эпидемиологическим требованиям к морским водам для рекреационного водопользования ( $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$  не более  $30 \text{ мгO}_2/\text{дм}^3$ ) [17].

Наиболее загрязненными оказались пробы морской воды, отобранные с места купания в Редукторном поселке, превышение в них ПДК составило 7–14,7 раза. В пробах воды с пляжа «Березка» и городского пляжа превышение ПДК составило 3–7,1 и 2,5–9,3 раза соответственно.

**Таблица 3. Содержание органических загрязнений ( $\text{ХПК}_{\text{Cr}}$ ) в пробах морских вод, отобранных в пределах г. Махачкалы**

Дата отбора	$\text{ХПК}_{\text{Cr}}, \text{мгO}_2/\text{дм}^3$		
	Место отбора		
	Пляж «Березка»	Городской пляж	пос. Редукторный
2020 год			
Октябрь	214	132	370
Ноябрь	155	120	383
Декабрь	153	129	210
2022 год			
Январь	128	74	223
Февраль	171	75	323
Март	90	85	311
Апрель	157	278	441
Май	169	144	401

До 2019 года в районе Редукторного поселка в море открыто сбрасывались большие объемы не очищенных коммунально-бытовых сточных вод, которые в настоящее время по трубе отведены в море на некоторое расстояние. Так как на Каспии практически каждый день наблюдаются слабые или сильные волны, то на качество морской воды существенно влияют сточные воды.

В связи с неблагоприятным воздействием НП на биоценозы водоемов контроль над содержанием НП в водах обязателен и строго регламентируется. Для определения общего содержания НП широко применяют: гравиметрию, УФ-спектрометрию и ИК-спектрометрию, флуориметрию [18]. Из этих методов высокой чувствительностью и экспрессностью анализа характеризуется флуориметрия. Нижний предел определения НП составляет от  $0.005 \text{ мг}/\text{дм}^3$  [19].

Из данных, приведенных в таблице 4, следует, что только в пробах воды, отобранных в марте 2021 года, содержание НП превышает ПДК  $0.05 \text{ мг}/\text{дм}^3$  [20]. Следует отметить, содержание НП в пробах морской воды отобранных в 2021 году, в 2–3 раза

меньше, чем в пробах, отобранных в одно и то же время с одного и того же места в 2018 году [3].

**Таблица 4. Содержание нефтепродуктов (НП) в пробах морских вод, отобранных в пределах г. Махачкалы**

Дата отбора	Содержание, мг/дм <sup>3</sup>		
	Место отбора		
	Пляж «Березка»	Городской пляж	пос. Редукторный
2020 год			
Октябрь	0.03	0.01	0.03
Ноябрь	0.02	0.03	0.03
Декабрь	0.02	0.03	0.02
2022 год			
Январь	0.02	0.01	0.01
Февраль	0.04	0.04	0.04
Март	0.07	0.05	0.08
Апрель	0.04	0.04	0.07
Май	0.04	0.04	0.06
2018 год [3]			
Февраль	0.10	0.08	0.15
Март	0.14	0.10	0.81
Май	0.15	0.12	0.21

Результаты анализов проб морских вод Каспия в 2012 и 2018 гг. [1; 3] свидетельствовали, что наибольшее превышение ПДК для морских вод рекреационного водопользования связано с общим содержанием синтетических ПАВ.

Из данных, приведенных в таблице 5 видно, что общее содержание СПАВ во всех пробах воды, превышает ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения 0.1 мг/дм<sup>3</sup> в 2 – 11 раз. Максимальное превышение обнаружено в пробах, отобранных в октябре 2020 года на городском пляже и в мае 2021 года на пляже «Березка», в 11 и 10 раз соответственно.

В 2020 году с 3 точек отобрано 9 проб морской воды. В 8 пробах содержание анионных ПАВ в несколько раз превышало содержание катионных ПАВ. Объяснить это тем, что анионные ПАВ производятся в мире в большем количестве, широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и быту не представляется возможным, так как иная картина наблюдалась при анализе проб, отобранных в 2021 году. В 13 пробах морской воды содержание катионных ПАВ превышало содержание анионных ПАВ (табл. 5).

**Таблица 5. Содержание синтетических поверхностно-активных веществ в пробах морских вод, отобранных в пределах г. Махачкалы**

Месяц отбора	Пляж «Березка»			Городской пляж			Поселок Редукторный		
	АПАВ мг/дм <sup>3</sup>	КПАВ мг/дм <sup>3</sup>	Сумма мг/дм <sup>3</sup>	АПАВ мг/дм <sup>3</sup>	КПАВ мг/дм <sup>3</sup>	Сумма мг/дм <sup>3</sup>	АПАВ мг/дм <sup>3</sup>	КПАВ мг/дм <sup>3</sup>	Сумма мг/дм <sup>3</sup>
2020 год									

Октябрь	0.50	0.03	0.52	0.75	0.39	1.14	0.49	0.25	0.73
Ноябрь	0.40	0.05	0.46	0.39	0.06	0.45	0.20	0.18	0.38
Декабрь	0.16	0.05	0.22	0.18	0.37	0.55	0.14	0.02	0.17
2021 год									
Январь	0.14	0.05	0.19	0.15	0.41	0.56	0.13	0.03	0.16
Февраль	0.10	0.93	1.03	0.09	0.44	0.53	0.09	0.39	0.48
Март	0.11	0.29	0.40	0.10	0.49	0.59	0.10	0.24	0.35
Апрель	0.10	0.38	0.47	0.10	0.43	0.53	0.09	0.10	0.20
Май	0.11	0.89	1.02	0.11	0.39	0.49	0.11	0.25	0.36

Наиболее загрязненными оказались пробы воды, отобранные с пляжа «Березка» в феврале и мае 2021 года, превышение ПДК в 9 раз. Последнее время роль катионных ПАВ в различных видах современной технологии постоянно возрастает. Например, катионные ПАВ применяют в качестве присадки к топливам и смазочным маслам как ингибиторы коррозии, как реагенты для деэмульгирования и обессоливания сырой нефти, как бактерицидные и бактериостатические средства, фунгициды, альгициды. В связи с чем источником их повышенного содержания в морской воде, по-видимому, являются неочищенные городские сточные воды различного происхождения.

### **Заключение**

Применением высокочувствительного флуориметрического метода определено общее содержание органических загрязняющих веществ, в том числе НП и СПАВ, в пробах морской воды, отобранных в период с октября 2020 года по май 2021 года с мест купания в городе Махачкале.

Для установления индивидуального и количественного состава органических загрязняющих веществ и источников поступления их в воду Каспия в последующих исследованиях будет использован метод газовой хроматографии с масс-селективным детектором, который позволит не только достичь необходимой чувствительности, но и определить широкий спектр индивидуальных органических компонентов.

### **Литература**

1. *Каспарова М.А., Рамазанов А.Ш., Сараева И.В.* Гидрохимическая оценка качества морских вод в административных границах г. Махачкалы // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. – С. 172–178.
2. *Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В.* Оценка качества сточных вод в пределах г. Махачкалы по химическим показателям // Юг России: экология, развитие. 2014. Т. 31, № 2 (31). – С. 139–146.
3. *Каспарова М.А., Киякова З.М., Мамедова З.Д.* Определение нефтепродуктов и поверхностно-активных веществ в морской воде в пределах города Махачкалы // II съезд химиков Республики Дагестан. Материалы съезда, г. Махачала, 14–15 июня 2019 г. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2019. – С. 176–178.
4. *Каспарова М.А.* Сточные воды, поступающие с территории Махачкалы, – источник загрязнения акватории Каспийского моря // Вестник Дагестанского государственного университета. Сер. 1: Естественные науки. 2018. Вып. 4. – С. 107–113.
5. *Осипова В.П., Берберова И.Т., Пименов Н.Т.* Пути попадания нефти в акватории Каспийского моря. Токсичность и механизм самоочищения // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2015. № 2 – С. 15–21.

6. *Обухова О.В., Светашёва Д.Р.* Загрязнение нефтепродуктами акваторий Северного Каспия // Вестник АГТУ. 2011. № 1 (51). – С. 20–23.
7. *Быстрова А.К.* Проблемы транспортной инфраструктуры экологии в Каспийском регионе (добыча и экспортные перевозки углеводородов). – М.: ИМЭМО РАН, 2009. – 96 с.
8. *Плетнев М.Ю.* Поверхностно-активные вещества и композиции: справочник. – М.: ООО «Фирма Клавель». 2002. – 768 с.
9. *Ахмедова Г.А., Абдурахманов Г.А.* Влияние загрязнения нефтяными углеводородами на биоразнообразие Среднего Каспия // Проблемы региональной экологии. 2009. № 2. – С. 37–41.
10. *Барабашин Т.О., Кораблина И.В., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Короткова Л.И.* Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азовово-Черноморского бассейна // Водные биоресурсы и среда обитания. 2018. Т. 1, № 3–4. – С. 9–27.
11. ГОСТ Р 59024-2020 «Вода. Общие требования к отбору проб». – 36 с.
12. Фомин Г.С. ВОДА. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Протектор, 2000. – 848 с.
13. ПНД Ф 14.1:2:4.210-2005 Методика измерений бихроматной окисляемости (химического потребления кислорода) в пробах природных, питьевых и сточных вод фотометрическим методом с применением анализатора жидкости "Флюорат-02".
14. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
15. Методика измерений массовой концентрации катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
16. Методика измерений массовой концентрации анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
17. Санитарно-эпидемиологические требования к охране прибрежных вод морей от загрязнения в местах водопользования населения: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 19 с.
18. *Матиев Г.Г., Гасanova А.Ш., Kovaleva Г.В.* Влияние изменений гидролого-гидрохимического режима Каспийского моря на развитие микроводорослей в прибрежной зоне // ДАН. 2011. Т. 437, № 3. – С. 404–408.
19. *Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлужкая И.В., Цымбалюк К.К.* Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5, № 2. – С.58–72.
20. Приказ Министерства сельского хозяйства РФ от 10.03.2020 № 118 "О внесении изменений в приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения".

*Поступила в редакцию 26 августа 2022 г.*

UDC 543.381

DOI: 10.21779/2542-0321-2022-37-3-77-84

## **Organic Pollutions Determination in the Caspian Sea Waters Along the Coastline of Makhachkala**

***M.A. Kasparova<sup>1,3</sup>, I.V. Saraeva<sup>1</sup>, A.A. Isubutaeva<sup>1</sup>, Yu.S. Khydyrova<sup>1</sup>,  
A.Sh. Ramazanov<sup>1,2</sup>***

<sup>1</sup> Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; a\_ramazanov@mail.ru;

<sup>2</sup> Institute of Geothermy and Renewable Energy (branch of the Federal State Budgetary Institution "United Institute of High Temperatures of the RAS"); Russia, 367030, Makhachkala, I. Shamil ave., 39a; a\_ramazanov@mail.ru;

<sup>3</sup> Caspian Zonal Research Veterinary Institute (branch of Federal Agrarian Research Center of the Republic of Dagestan); Russia, 367000, Makhachkala, Dakhadaev st., 88;

The paper presents the results of determining the mass concentration of organic pollutions in terms of chemical oxygen consumption, petroleum products, cationic and anionic surfactants obtained using a highly sensitive and express fluorimetric method the fluid analyzer "Fluarat-02-3M". The aim of the study was to monitor the total content of organic pollutions, including the most common and toxic organic pollutants - petroleum products and synthetic anionic and cationic surfactants, in seawater samples taken from October, 2020 to May, 2021. The authors studied samples of the Caspian Sea water taken from three beaches of the city of Makhachkala.

It was revealed that all samples of the seawater for the entire period of observation for the total content of organic pollutions did not meet the sanitary and epidemiological requirements for seawater for recreational water use (no more than 30 mgO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>); the content of petroleum products in seawater samples taken in 2021 is 2–3 times less than in samples taken in 2018 and exceeded the MPC of 0.05 mg/dm<sup>3</sup> only in water samples taken in March 2021; the greatest excess of MPC (11 times) for marine waters of recreational water use is associated with the total content of synthetic surfactants.

**Keywords:** Caspian Sea, pollution, oil products, surfactants, fluorimetry.

*Received 26 August 2022*