

19. Detection of POPs Emissions in the Waters of St. Petersburg and Leningrad Region

by Mr. A. Shushkin

http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/stpetbrg/shushkin.htm

This presentation does not pretend to give a global pollution assessment of St. Petersburg and the North-West Region, as this is a prerogative of such state bodies as Lenkomecologiya (Leningrad Environmental Committee), Goskomgidromet (State Hydro-Meteorological Committee), Lenvodocanal (Leningrad Water & Canal Authority), Sanepidnadzor (Sanitary Epidemiological Supervision Authority).

Our presentation touches upon specific issues of detecting POPs in water and is based on the work within the Helcom program, fulfilled by a team led by Yu. A. Ignatiev and A. A. Shushkin. The results were obtained at the certified analytical laboratory "Analect" of the Toxicology Institute, RF Health Ministry.

The Helsinki Convention on protecting marine life in the Baltic Sea Basin (1974-1992) is one of the major multilateral agreements on environmental protection. At the head of the work under the Convention is the Helsinki Commission (Helcom), comprising a number of committees. Helcom pays specific attention to reducing emissions of HmS/heavy metals and POPs and aims at their total cessation within 25 years.

According to the Program for the water pollution reduction in the Baltic Sea Basin, the Helcom participants are to submit regular reports, following the same form, and presenting information on the monitoring of water reservoirs and their fitness for use. The monitoring is to be based on the Helcom control program and the GEMS/Water program carried out jointly by WHO, UNEP, UNESCO and WMO and supported by Helcom.

Organic pollutants are among the parameters to be controlled within the GEMS/Water program. With account of this and the specificity of the Baltic Sea basin, the Third session of the Helcom Working group on the reduction of industrial emissions, having listened to the report presented by the Working group on toxic compounds, adopted the "List of Hazardous Pollutants (toxic and persistent organic compounds and heavy metals)". (See Fig. 1).

It includes 32 compounds - chemical elements, chlororganic and organophosphorus pesticides, industrial organic pollutants, in particular, volatile halogenated hydrocarbons (chloroform, carbon tetrachloride, trichlorethylene, tetrachlorethylene, 1,2-dichlorethane), triazine series herbicides (simazin, atrazin, propazin).

This list was used in the assessment of the pollution dynamics in the Neva river and the Gulf of Finland.

At the same time, we decided to review this list in the light of the situation in St. Petersburg and the Leningrad Region.

This resulted in adding some surface waters pollutants to the Helcom list because of their hazard in the region, while others were considered not relevant.

We excluded from the Helcom list such pesticides as hexachlorbutadiene, trifluoralene (triflan), azinephosmethyl, tin tributyl, tin triphenyl as, according to the Agricultural Ministry, they had been not applied in the Leningrad Region.

We also excluded dioxins for the reasons of economy (too expensive equipment and analyses needed).

It should be noted that all the excluded substances were not on the GEMS/Water list either. At the same time, upon consent of our customer (Lenkomecologiya), we added from the GEMS/Water list and the list of potential pollutants such compounds as geterophos, volaton, chlorophos, benzole, toluene, xylols, phenols, benzapyrene, and polychlorbiphenyls.

Thus we finally produced the amended list of controlled chemicals relevant to the regional features of St. Petersburg and the Leningrad Region (Fig. 2).

The final number of chemicals is 2 units longer (6 excluded and 8 added) compared to the original version.

Now let me explain the reasons for adding these very chemicals to the list.

1. Polychlorinated biphenyls (PCB) and chlororganic pesticides (COP)

Chloride containing organic compounds, such as PCB and COP, are chemicals alien to living organisms, and entering the biosphere due to the economic activity of man. The chemical stability of these compounds (half-life of 8-10 years), initially viewed as a benefit, played a fatal role in their global spreading. Especially acute is the pollution of the world ocean and the biota where more than 80% of the total PCB pollutants are concentrated.

It is known that PCBs are used in industry as mixtures of isomers, characterized by different chlorine content. In Russia such PCB mixtures as sovol and sovtol are used.

2. Polyaromatic hydrocarbons (benzapyrene) - PAM

According to international standards PAH are to be monitored in surface waters. Benzapyrene is a highly toxic pollutant of the PAH group with an expressed carcinogenic effect.

The major anthropogenic sources of PAH (and benzapyrene) emissions into the environment are different pyrolytic processes, primarily, burning of coal, gas, oil products and wood. Vehicle exhaust gases also make their contribution.

3. Volatile aromatic compounds (benzole, toluene, xylol)

Volatile aromatic compounds get into water through its contamination by petroleum products. St. Petersburg, like all other megalopolises of the world, is a major source of such emissions of petroleum products into water.

4. Organophosphorus pesticides (OPP)

The share of OPP in the market of synthetic organic insecticides is steadily growing. That is why, taking into account the possible use of OPP in the region, we entered them on our list.

5. Phenols

Phenols are anthropogenic pollutants and their monitoring has been considered mandatory in the recent years. They may be present in household and industrial wastes, natural waters and drinking water systems.

We studied water samples for the presence of these organic pollutants trying in some cases to detect the chemicals from the potential pollutants list as well.

The samples were surface water samples taken from the Neva River and the Neva Bay at representative stations of Goskomgidromet in the autumn seasons (september - november) of 1993-1994.

The map of sampling points in the Neva Bay is shown on Fig. 3.

The map of sampling points in the Neva River is shown on Fig. 4.

The water samples represented 24 points in the Gulf of Finland and 8 points along the Neva River and its tributaries at the place of their influx.

Now I want to sum up the main conclusions of our study.

- The Neva Bay points in the coastal zone demonstrated higher than MPC levels of zinc and arsenic;
- Zinc concentrations increase down the flow of the Neva River;
- The samples show no presence of pesticides, polyaromatic hydrocarbons, pentachlorophenol;
- The highest concentration of polychlorinated biphenyls is in the mouth of the Okhta River - 1.5 mkg/l. High PCB levels are also registered on the Chernaya River, Bely island, Sestroretsk coast;
- Benzopyrene is present in most samples in concentrations not exceeding MPC;
- The Neva River samples show no presence of chloroform and other volatile halogenated hydrocarbons (CCl₄, trichlorethylene etc.). At some points on the Neva Bay chloroform was detected in volumes equal to 0.1 MPC, other volatile halogenated hydrocarbons were not found;
- The Gulf of Finland samples possessed:

1) Cyclohexane derivatives (terpene);

2) Normal hydrocarbons with the chain length C₁₀ - C₃₀;

3) Phthalates (dibutyl, dioctyl)

4) Fatty acids with the hydrocarbon chain length C₁₄ - C₁₆.

Cyclohexane derivatives appear in water in the result of coniferous woods elution, while higher fatty acids are natural metabolites. They do not present any hazard.

- In some points on the Neva River petroleum products content (by saturated hydrocarbons C₁₀ - C₃₀) exceeds MPC up to 12 times.

On the basis of this data we make the following conclusions:

a) The results of identification and quantitative assessment of organic pollutants prove the actuality of the list of substances chosen for analysis. It should be noted that this list may (and should) be in future extended.

b) The high concentrations of PCBs, petroleum products and some metals (zinc, arsenic), as well as the presence of chloroform and benzopyrene in some samples from the Neva River and the Gulf of Finland prove the necessity of permanent surface waters monitoring by these parameters.

A principle issue in determining POPs at the regional level is the calibration of laboratories according to international standards.

In the process of our work within the Helcom program we analyzed the needed laboratory test materials of foreign and home make. The data are presented in our reports.

It was shown that in St. Petersburg there are laboratories employing the needed methods, but their calibration has not been carried out as yet.

Consequently, it is difficult to assess the reliability and comparability of results produced there. On the other hand, such calibration of laboratories is part of POPs monitoring. The monitoring methodology should envisage, inter alia, unification of controlled parameters, methods, sampling systems, data processing, documentation forms.

We made our proposals to this effect to the draft "Regulation for methodological support of inspections on Helcom recommendations" due to be incorporated into the Russian-Finnish agreement of 1992.

The POPs problem is taking a major place in the global environmental monitoring system now. I'd like to inform you that POPs monitoring started in St. Petersburg and the Leningrad Region as early as in 1992 and is going on till now.

But financial and economic difficulties of Russia do not allow us to carry out this work in full scale.

So the decisions and recommendations of this representative forum may draw the attention of the governments of Russia and St. Petersburg to this urgent problem.

Перевод...

19. Обнаружение СОЗ, выбросы в воды Санкт-Петербурга и Ленинградской области

г-н А. Шушкин

Этот документ не претендует дать оценку глобального загрязнения Санкт-Петербурга и Северо-Западного региона, так как это является прерогативой государственных органов, таких, как Ленкомэкология (Ленинградская экологический комитет), Госкомгидромет(государственный гидрометеорологический комитет), Ленводоканал (Ленинградский водоканал), Санэпиднадзор (санитарно эпидемиологический надзор).

Наш доклад затрагивает конкретные вопросы обнаружения СОЗ в воде и выполнен командой под руководством Ю. А. Игнатьева и А. А. Шушкина. Результаты были получены в сертифицированной аналитической лаборатории "Аналект" Института токсикологии, Минздрава РФ.

Хельсинкская конвенция по защите морской жизни в бассейне Балтийского моря (1974-1992 годы) является одним из основных многосторонних соглашений по охране

окружающей среды. Возглавляет работу Хельсинкская комиссия (Helcom), состоящая из ряда комитетов.

Helcom уделяет особое внимание сокращению выбросов тяжелых металлов и CO₂ и направлена на их полное прекращение в течение 25 лет.

Согласно программе по сокращению загрязнения водных ресурсов в бассейне Балтийского моря, участники Helcom должны регулярно представлять доклады о мониторинге водных ресурсов водохранилищ и их пригодности для использования. Контроль должен проводиться по программе контроля Helcom и ГСМОС / Водная программа и осуществляется совместно с ВОЗ, ЮНЕП, ЮНЕСКО и ВМО при поддержке Helcom.

Органические загрязнители относятся к числу параметров, которые подлежат контролю в рамках ГСМОС / Водной программы.

Учитывая это и специфику региона Балтийского моря, третья сессия рабочей группы Helcom по сокращению промышленных выбросов, выслушала доклад о токсичности соединений, принятых в "Перечне опасных загрязнителей (токсичные и стойкие органические соединения и тяжелые металлы)". (См. рис. 1).

Она включает 32 соединения - химические элементы, хлорорганические и фосфорорганические пестициды, промышленные органические загрязнители, в частности, летучие галогенированные углеводороды (хлороформ, тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, 1,2-дихлорэтан), триазинов серии гербицидов (симазин, атразин, пропазин).

Этот перечень использовался при оценке динамики загрязнения в р. Нева и Финском заливе.

В то же время, мы решили рассмотреть этот список в свете ситуации в Санкт-Петербурге и Ленинградской области.

Результатом этого является добавление некоторых загрязняющих веществ поверхностных вод в список Helcom из-за их опасности в регионе.

Мы исключили из списка Helcom такие пестициды, как гексахлорбутадиен, трифлуорален (трифлан), азинефосметил, олово трибутил, олово трифенил, так как согласно данным министерства сельского хозяйства они не применялись в Ленинградской области.

Мы также исключили диоксины по соображениям экономии (слишком дорогое оборудование и необходимые анализы).

Следует отметить, что все исключенные вещества также не входили в ГСМОС / Водный список.

В то же время, по согласию клиента (Ленкомэкология), мы добавили в ГСМОС / Водный список, и список потенциальных загрязнителей, такие соединения как гетерофос, волатон, хлорофос, бензол, толуол, ксилолы, фенолы, бенз(а)пирен и полихлорбифенилы.

Таким образом, мы, наконец, подготовили исправленный перечень контролируемых химических веществ, имеющих отношение к региональным особенностям Санкт-Петербурга и Ленинградской области.

Окончательное количество химических веществ составляет на 2 единицы больше (6 исключены и 8 добавлено) по сравнению с первоначальной версией.

Теперь позвольте мне объяснить причины для добавления этих самых химических веществ, в список.

1. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) и хлорорганические пестициды (ХП)

Хлорид содержащие органические соединения, такие как ПХБ, и ХП, являются несвойственными химическими веществами для живых организмов, и вносятся в биосферу при хозяйственной деятельности человека. Химическая стабильность этих соединений (полураспад в 8-10 лет), первоначально рассматриваемая как благо, сыграла роковую роль в их глобальном распространении. Особенно критическим является загрязнение Мирового океана и биоты, где ПХБ находится более чем 80% от общего объема концентраций загрязняющих веществ в атмосфере.

Известно, что ПХБ используются в промышленности, как смеси изомеров, характеризующихся различным содержанием хлора. В России используются такие ПХБ, как смеси соволов и совтола.

2. Полиароматические углеводороды (бенз(а)пирен) - ПАУ

Согласно международным стандартам ПАУ, подлежат надзору в поверхностных водах. Бенз(а)пирен является наиболее токсичным загрязнителем из группы ПАУ с выраженным канцерогенным эффектом.

Основными антропогенными источниками ПАУ (и бенз(а)пирена) являются выбросы в окружающую среду различных пиролитических процессов, таких как, сжигание угля, газа, нефтепродуктов и древесины. Выхлопные газы транспортных средств также вносят свой вклад.

3. Летучие ароматические соединения (бензол, толуол, ксилол)

Летучие ароматические соединения попадают в воду при загрязнении нефтепродуктами. Санкт-Петербург, как и все другие мегаполисы в мире, является одним из основных источников таких выбросов нефтепродуктов в воду.

4. Фосфорорганические пестициды (ФОП)

Доля ФОП на рынке синтетических органических инсектицидов, постоянно растет. Именно поэтому, с учетом возможного использования ФОП в регионе, мы включили их в наш список.

5. Фенолы

Фенолы являются антропогенными загрязняющими веществами и их мониторинг в последние годы рассматривается как обязательный. Они могут присутствовать в бытовых и промышленных отходах, природных водах и системах питьевого водоснабжения.

Мы изучили пробы воды на наличие этих органических загрязнителей, пытаясь отделить химические вещества от потенциальных загрязнителей.

Пробы поверхностных вод взяты из реки Невы и ее бухты на станциях Госкомгидромета в осенний сезон (сентябрь - ноябрь) в 1993-1994 годах.

Карта точек отбора проб в бухте Невы показана на рис. 3.

Карта створов на Неве показана на рис. 4.

В пробах воды представлены 24 пункта в Финском заливе и 8 точек вдоль реки Невы и ее притоков в месте их слияния.

Теперь я хотел бы подытожить основные выводы нашего исследования.

- В пунктах прибрежной зоны бухты Невы концентрации цинка и мышьяка оказались выше, чем уровень ПДК;
- Концентрации цинка увеличиваются вниз по потоку реки Невы;
- Пробы не показывают присутствие пестицидов полиароматических углеводородов, пентахлорфенола;
- Наиболее высокие концентрации полихлорированных дифенилов в устье реки Охга - 1,5 мкг/л. Высокий уровень ПХБ также зарегистрирован на Черной реке, Белом острове, Сестрорецком побережье;
- Бенз(а)пирен присутствует в большинстве проб в концентрациях, не превышающих ПДК;
- В Неве образцы не показывают присутствие хлороформа и других летучих галогенированных углеводородов (CCl₄, трихлорэтилена т.д.). В некоторых точках на притоке Невы хлороформ был обнаружен в равных объемах до 0,1 ПДК, другие летучие галогенированные углеводороды не были найдены;
- В Финском заливе образцы обладают:

- 1) Циклогексан производными (терпеновые);
- 2) Нормальными углеводородами с длиной цепи C10 - C30;
- 3) Фталатами (дибутил, диоктил)
- 4) Жирными кислотами с длиной цепи углеводородов C14 - C16.

Циклогексан производные присутствуют в воде в результате элюирования хвойных лесов. Они не несут какой-либо опасности, так как большинство жирных кислот являются естественными метаболитами.

- В некоторых точках на Неве содержание нефтепродуктов (насыщенных углеводородов C10 - C30) превышает ПДК до 12 раз.

На основе этих данных мы делаем следующие выводы:

а) результаты идентификации и количественной оценки органических загрязнителей доказали актуальность перечня веществ, выбранных для анализа. Следует отметить, что этот список может (и должен) быть в дальнейшем расширен.

б) высокой концентрацией ПХБ, нефтепродуктов и некоторых металлов (цинк, мышьяк), а также присутствие хлороформа и бенз(а)пирена в некоторых пробах из реки Невы и Финского залива доказывает необходимость постоянного мониторинга поверхностных вод по этим параметрам.

Главной проблемой в определении СОЗ на региональном уровне, является калибровка лабораторий в соответствии с международными стандартами.

В процессе нашей работы в рамках программы Nelcom мы анализировали необходимые лабораторные испытания материалов за рубежом и дома. Эти данные представлены в наших докладах.

Было показано, что в Санкт-Петербурге имеются лаборатории, использующие необходимые методы, но их калибровки еще не проводились.

Соответственно, трудно оценить надежность и сопоставимость результатов, полученных там.

С другой стороны, такие калибровки лабораторий являются частью мониторинга СОЗ. Методология мониторинга должна предусматривать, в частности, объединение контролируемых параметров, методов, систем отбора проб, обработки данных, форм документации.

Мы внесли свои предложения по этому проекту "Правил для методологической поддержки инспекций по Nelcom рекомендации", который должен быть включен в российско-финском соглашении от 1992 года.

Проблема СОЗ занимает центральное место в глобальной системе мониторинга окружающей среды в настоящее время.

Я хочу проинформировать Вас о том, что наблюдения СОЗ начались в Санкт-Петербурге и Ленинградской области еще в 1992 году и продолжаются до сих пор.

Но финансовые и экономические трудности в России не позволяют нам выполнять эту работу в полном объеме.

Таким образом, решения и рекомендации этого представительного форума могут привлечь внимание правительства России и Санкт-Петербурга к этой важной проблеме.