



Введение

При разливе нефти правительствам и другим организациям, как правило, требуется информация об уровне загрязнения ключевых ресурсов или степени воздействия аварии на морскую среду. Данная информация важна в целях определения необходимости принятия экстренных мер для защиты здоровья населения или уязвимых природных ресурсов. Для упрощения процесса принятия решений целесообразно реализовать программы мониторинга, которые, в том числе, включают в себя проведение исследований, а также отбор проб нефти, воды, грунта и биоты для последующего химического анализа.

В настоящем документе представлен широкий обзор процедур мониторинга и отбора проб, которые можно применять для количественного и качественного анализа и наблюдения за загрязнением нефтью. Тогда как по данным качественного анализа определяется источник загрязнения нефтью, программы мониторинга в основном фокусируются на количественных изменениях в уровнях углеводородов с течением времени. В настоящем документе приведены рекомендации из передовой практики по методам анализа и разъяснена основная терминология. В рамки документа не входит рассмотрение методов и замечаний по наблюдению за конкретными экологическими и биологическими последствиями, а также по наблюдению за загрязняющими веществами в воздухе.

Обзор

Наблюдения после разлива проводятся различными методами, в зависимости от задач программы мониторинга. Первым этапом любой такой программы, как правило, является документирование масштаба нефтяного загрязнения по данным воздушной разведки и обследований, проводимых с судов или на берегу. При этом определяется степень распространения и территория загрязнения и, по возможности, стратегии ликвидации разлива для защиты ресурсов, относимых к группе риска. В целях подготовки программы мониторинга и определения мест расположения станций отбора проб в пределах и за пределами пострадавшего участка в соответствии с конкретными задачами мониторинга используется визуальное представление пострадавшего от загрязнения участка (Рис. 1). Целесообразность ведения наблюдений после разлива нефти определяется обстоятельствами каждой конкретной аварии. Мониторинг не всегда необходим, особенно если разлив небольшой и не создает угрозы ресурсам или если последствия разлива нефти для конкретных видов ресурсов хорошо известны. В тех случаях, когда принимается решение о целесообразности мониторинга, его основными задачами, как правило, являются:

- определение источника загрязнения нефтью;
- определение уровня риска попадания загрязняющих веществ в пищевую цепочку человека;
- определение последствий загрязнения для промышленного рыболовства с целью принятия решения о необходимости установления ограничений на вылов рыбы и морепродуктов;
- контроль причин и следствий, т. е. наличия прямой зависимости между повышением концентрации нефти в результате конкретного случая загрязнения и наблюдаемыми экологическими изменениями;
- измерение концентрации углеводородов в отложениях или воде для принятия решения о продолжении или прекращении мероприятий по ликвидации разлива;
- выявление снижения концентрации углеводородов в морской среде и наблюдение за восстановлением;
- определение условий, подходящих для начала и продолжения мероприятий по природовосстановлению;
- предоставление сведений об оценке ущерба, нанесенного в результате разлива, о ходе процесса восстановления и о том, что уровень концентрации нефти в морской среде возвращается к фоновому;
- выполнение требований по проведению мониторинга,



Рис. 1: После разлива нефти может потребоваться развертывание программы мониторинга, позволяющей определить динамику уровней загрязняющих веществ в окружающей среде.

установленных действующими государственными нормами, например требований к проверке воды для купания.

Цель программы мониторинга должна состоять в предоставлении надежной, объективной и полезной информации по конкретным разумным вопросам и проблемам, связанным с наличием разлитой нефти в окружающей среде. Наиболее важным аспектом большинства программ мониторинга является определение динамики масштаба загрязнения и уровня загрязняющих веществ в окружающей среде. В случае подавляющего большинства аварий необходимым является измерение только этих параметров. Параллельно с наблюдением за загрязняющими веществами можно проводить изучение потенциального воздействия нефтяного загрязнения на окружающую среду, однако методы исследования отдельных ресурсов и сред обитания чрезвычайно разнообразны и многочисленны. В этой связи в настоящем документе особое внимание уделяется обоснованию и методам мониторинга загрязняющих веществ, по данным которого принимаются решения относительно ликвидации разлива.

Очень важно, чтобы задачи программы мониторинга были четко очерчены еще до начала работ; возможно, потребуются предусмотреть поэтапное включение дополнительных задач

или изменение исходных задач в зависимости от результатов, полученных на предыдущих этапах исследований.

Три взаимодополняющих подхода к реализации программ мониторинга:

- сравнение данных, полученных до и после разлива;
- сравнение данных с загрязненными и незагрязненными (контрольными) участками;
- отслеживание изменений с течением времени.

Наблюдение представляет собой важное связующее звено между научным, юридическим, эксплуатационным и финансовым аспектами аварии. Систематически получаемые результаты можно использовать в качестве подтверждения информации об источнике разлива и, соответственно, о юридической ответственности; в качестве оценки решений, принятых во время мероприятий по очистке (например, о целесообразности методов и оптимальных моментах для завершения операций); для отслеживания процесса восстановления окружающей среды. Результаты наблюдений могут оказать значительное влияние на размеры компенсационных выплат и другие финансовые вопросы, поэтому самым конструктивным подходом к проведению мониторинга является сотрудничество между всеми сторонами. Для достижения этой цели можно организовать совместный отбор и анализ проб, привлечь для этих задач независимую организацию или поручить отбор и анализ проб одной стороне, которая предоставит результаты остальным. Хотя при оценке результатов мнения могут разойтись, каждый из этих подходов предупреждает дублирование усилий и затрат и повышает вероятность достижения согласия по основным пунктам.

Разработка программы мониторинга

Понимание поведения, механизмов действия и последствий разлива нефти, а также потенциальных направлений воздействия углеводородов на ресурсы значительно способствует принятию решения о необходимости реализации программы мониторинга и ее структуре¹. Данные о территории загрязнения позволяют ограничить участок исследования, хотя может потребоваться пересмотр этих границ в случаях, когда выброс нефти продолжается, ранее прибитая к берегу нефть перемещается, либо когда результаты анализа первых проб показывают наличие

загрязнения на участке, границы которого отличаются от установленных изначально. При разработке программы мониторинга также необходимо принимать во внимание такие важные показатели, как вид разлитой нефти и вероятную степень ее воздействия на природные ресурсы. Учет этих факторов, а также потенциальных направлений воздействия позволит надлежащим образом определить пространственные и временные рамки программы.

Первым этапом разработки программы мониторинга является четкое определение задач исследования, а также информации и данных, необходимых для решения этих задач. Задачи, как правило, определяются государственными органами или формулируются в ответ на возможные требования, предъявленные ответственной за загрязнение стороне. Согласно задачам определяется объем и содержание программы. В любом случае масштаб исследования и план его реализации должны быть согласованы на раннем этапе и, желательно, при участии всех сторон, как уже было пояснено выше.

После согласования задач составляется подробный план мониторинга с указанием характера данных и сведений, которые требуется получить, необходимости отбора проб, расположения станций отбора проб, а также вида, количества и объема проб по каждой станции. Частота отбора проб, виды проводимого анализа и общая продолжительность исследования зависят от задач мониторинга. Например, если задачей ставится выявление снижения уровня концентрации нефти в среде до фонового, то исследование считается завершенным при достижении фонового уровня или в том случае, если по результатам анализа выявлены удовлетворительные темпы снижения этого уровня. Во многих случаях разливов нефти с судов данные по состоянию до разлива практически отсутствуют, и получить достоверные контрольные пробы представляется маловероятным. По этой причине программы мониторинга часто опираются на контрольные данные, полученные уже во время аварии с незагрязненных контрольных участков, расположенных неподалеку. Важно обеспечить репрезентативность выбранных контрольных участков по типам среды обитания, исследуемой на пострадавшем участке, а также сопоставимость этих участков по биоте,

¹ См. отдельные документы ИТОПФ: «Поведение морских разливов нефти», «Последствия загрязнения нефтью для рыбного промысла и морского фермерства», «Последствия нефтяного загрязнения для социальной и экономической деятельности» и «Последствия нефтяного загрязнения для окружающей среды».

Регион	Задача	Мероприятие
Южная Америка	Определение масштаба загрязнения нефтью и необходимости продолжения мероприятий по очистке	Проведены обширные судовые исследования в море и осмотр береговой линии для визуального подтверждения наличия или отсутствия нефти на поверхности воды и степени загрязнения береговой линии. Выявлены загрязненные нефтью участки, требующие очистки, и рекомендованы подходящие методы очистки. Непрерывные наблюдения в ходе операций по очистке и окончательная проверка по завершении работ позволили сделать рекомендации относительно соответствующего момента прекращения очистных мероприятий.
Европа	Определение уровня загрязнения нефтью грунта на наиболее важных участках, пострадавших в результате аварии	В течение 3 месяцев осуществлялся регулярный отбор проб грунта на пляжах и мелководных участках, которые пострадали от загрязнения нефтью во время аварии. Проведен анализ проб на общее содержание углеводородов и содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Результаты мониторинга показали, что большая часть грунта после разлива нефти осталась относительно чистой.
Индийский океан	Выявление загрязнения питьевой воды в водозаборных скважинах вдоль береговой линии в результате потери груза фосфата и бункерного топлива	Отобраны пробы воды из скважин вдоль загрязненного побережья и из скважин за пределами пострадавшей территории. Проведен анализ отобранных проб на содержание фосфата, ПАУ и тяжелых металлов. Сравнение средних показателей воды, взятой из контрольных скважин и скважин на загрязненной территории не показало никаких существенных различий, что позволило сделать вывод об отсутствии загрязнения питьевой воды в данном районе после аварии.
Атлантический океан	Определение пространственных границ и продолжительности потенциального воздействия загрязнения на промышленное рыболовство	Была запущена программа по отбору образцов видов на загрязненной территории и на контрольных участках на протяжении нескольких месяцев. Образцы подвергались анализу в целях контроля темпов выведения ПАУ и сравнения с достигнутыми фоновыми уровнями.

▲ Таблица 1: Примеры задач мониторинга и мероприятий, проводимых после аварий, вызвавших загрязнение нефтью. Различные проанализированные параметры рассматриваются далее в Выноске 1.

топографии и параметрам их физической природы, например, степени воздействия течений и волн. Кроме того, при проведении количественных исследований необходимо учитывать естественную изменчивость, свойственную экосистеме. Сравнение динамических рядов данных замеров, полученных с контрольных участков и с пострадавшей территории, позволяет учитывать имеющиеся место естественную изменчивость и сезонные изменения.

В Таблице 1 приведены примеры задач мониторинга по данным произошедших в прошлом аварийных разливов, вызвавших загрязнение нефтью, и обзор проведенных мероприятий наблюдения.

Местоположение и количество участков ведения наблюдений

Для быстрого сбора сведений о местоположении и степени загрязнения нефтью с географической привязкой рекомендуются полевые исследования. Исследования также могут быть целесообразны в рамках качественного мониторинга эффективности операций по очистке береговой линии и темпов естественного восстановления, особенно если они проводятся на регулярной основе. Местоположение и количество участков, на которых проводятся полевые исследования или размещаются станции отбора проб, во многом зависят от разнообразия воздействия, а также разнообразия и протяженности пострадавшей береговой линии. В любом случае необходимо убедиться, что выбранные для ведения наблюдений участки являются репрезентативными в пределах подвергаемой очистке территории, для наблюдаемого загрязнения или взятой под контроль среды обитания. Тем не менее, в большинстве случаев разлива нефти не требуется применение сложных статистических процедур с целью определения количества обследуемых участков или количества проб, которое необходимо собрать. На практике зачастую рекомендуется идти на компромисс и проявлять определенную степень прагматизма, чтобы удовлетворить требования как статистической надежности, так и практичности учета всего диапазона пространственных и временных изменений в сложных экосистемах в пределах установленных сроков и с учетом финансовых ограничений. Кроме того, существует несколько универсальных правил оптимального размещения и выбора количества станций отбора проб для проведения исследований после разливов. При принятии решения следует ориентироваться на задачи программы мониторинга и некоторые характерные для того или иного случая переменные, в частности:

- количество и вид разлитой нефти;
- поведение нефти при выветривании (например, распространение, растворение и т. д.);
- физические характеристики пострадавшей территории (например, песчаный пляж, незащищенный участок и т. д.);
- характер и местоположение уязвимых природных ресурсов;
- средства для отбора проб и проведения анализа;
- физические условия, которые могут усложнить отбор проб (например, сложность доступа или погодные условия).

В простейших ситуациях, например, когда поставленная задача заключается в установлении источника загрязнения, проводить вероятностный отбор проб не требуется. В этом случае небольшое число проб, отобранных из нефтяного пятна или на загрязненной береговой линии, как правило, принимается всеми сторонами как репрезентативное для данного загрязнения.

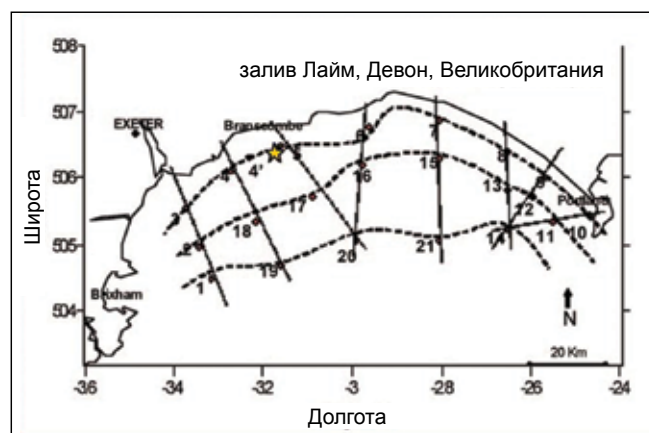
В некоторых случаях оптимальное место размещения и количество станций отбора проб можно определить логически путем наложения карты района исследования на сетку с границами нефтяного загрязнения, снабженную комментариями с GPS-координатами. Для определения тенденций в зависимости от расстояния до источника загрязнения (Рис. 2) или других экологических переменных, таких как высота прилива, рекомендуется сделать

поперечный разрез или серию поперечных разрезов. Такой системный подход может оказаться особенно целесообразным для территорий с относительно однородной береговой линией, например обширных болот или песчаных участков. В случае прибрежных зон со сложным набором физических характеристик (например, изолированные бухты), а также если в результате разлива пострадали обширные участки береговой линии, можно раздробить эти зоны на более мелкие стратифицированные участки и вести наблюдения на каждом из них в отдельности. На практике станции отбора проб следует выбирать с учетом распространения нефти и естественных градиентов условий среды, и в этом отношении при планировании программы мониторинга рекомендуется опираться на знания, накопленные на местном уровне.

Существует подход, предполагающий полностью случайный метод отбора проб, однако если пробы отбираются исключительно в целях определения загрязняющих веществ в рамках программы мониторинга, такой подход избирается только в редких случаях. Несмотря на то, что случайный отбор проб позволит сделать более широкие статистические выводы, которые можно использовать в отчетах о результатах, при этом потребуется проанализировать значительно большее количество проб, что повлечет гораздо более высокие расходы, но обусловит только незначительное повышение качества полученных данных. Вместо этого, в сложных случаях рекомендуется принять компромиссное решение и только для некоторых аспектов исследования выбрать методы случайного отбора, как, например, стратифицированный случайный отбор или более комплексный поэтапный (то есть гнездовой) или составной отбор. В таких случаях для выработки соответствующего вероятностного подхода к отбору проб может возникнуть необходимость привлечения специалиста по статистике окружающей среды. Различные подходы к выработке статистического подхода в рамках плана отбора проб приведены в Таблице 2.

Роль временного фактора в программе мониторинга

Определенные сроки для мониторинга загрязняющих веществ и отбора проб после разлива отсутствуют, однако чем раньше мониторинг будет инициирован, тем быстрее удастся обнаружить краткосрочные эффекты и отразить в записях процесс изменения масштаба загрязнения. Если отбор проб необходим, из потенциальных источников загрязнения берут пробы нефти и сохраняют на период отбора проб на пострадавших территориях для проверки соответствия источника, а также отбора проб для получения краткосрочных данных (в частности, проб воды). Поскольку многие методики



▲ Рис. 2: Место размещения станций отбора проб неподалеку от судна, севшего на мель (отмечено желтой звездочкой). (Источник: Мониторинг окружающей среды с оценкой последствий, проводившийся в заливе Лайм после посадки на мель судна MSC NAPOLI в январе 2007 года. По данным отчета № 61 Центра научных исследований в области охраны окружающей среды, рыболовства и аквакультуры (Centre for the Environment, Fisheries and Aquaculture Science, CEFAS) о мониторинге водной среды — <http://cefas.defra.gov.uk>)

Метод отбора проб	Основные характеристики, относящиеся к мониторингу среды после разливов
Субъективный отбор проб	Простой в реализации подход на основе «здравого смысла»; особенно целесообразен в контексте согласованных, не предполагающих существенных усилий программ мониторинга, направленных на определение источника загрязнения. Пример отбора проб без вероятностной составляющей, основанный на суждениях ответственного за отбор проб сотрудника.
Простой случайный отбор проб	Пробы отбираются исключительно случайным образом из большой группы проб. Статистически обоснованный подход, который легко реализовать на однородных территориях (открытое море, ровная береговая линия большой протяженности, места рыбного промысла); труден в реализации на территориях с неоднородной береговой линией и различными уровнями загрязняющих веществ.
Стратифицированный случайный отбор проб	«Субъективный» вариант метода простого случайного отбора проб, который предполагает дробление территории на репрезентативные для конкретного разлива нефти участки (или страты) для случайного отбора проб. Рекомендуется для неоднородных (различных по своему характеру) территорий, когда участки в пределах территории в целом отличаются друг от друга.
Систематический отбор проб по сетке	Подходит для больших территорий с минимальной известной неоднородностью, особенно в случае отбора проб с судна, когда можно создать поперечные разрезы. Трудоемкий с точки зрения статистики, если в анализе регулярно используются другие переменные (например, другие источники загрязняющих веществ).
Гнездовой отбор проб	Эффективный многоэтапный подход, который предусматривает второе, более детальное исследование наиболее загрязненных участков, выявленных на первом этапе (зачастую при отборе проб по сетке).
Составной отбор проб	В высшей степени эффективный поэтапный подход, предполагающий объединение проб для анализа и применяемый для контроля состояния обширных территорий. Нецелесообразен для территорий с высоко варьирующимся характером загрязнения.

▲ Таблица 2: Типичные статистические подходы к расположению станций отбора проб при мониторинге после разливов.

оценки последствий основаны на прогнозировании по данным моделирования, краткосрочные данные могут оказаться важными для документирования фактических концентраций, действию которых была подвергнута биота, в целях проверки достоверности прогнозных значений.

Продолжительность программы мониторинга и частота отбора проб зависят от задач программы и характеристик, присущих конкретным измеряемым параметрам. Например, в случае мониторинга такого параметра, как общая концентрация нефти в загрязненной среде, могут потребоваться недели или месяцы, пока не восстановятся фоновые значения концентрации. С другой стороны, если задача заключается в определении действенности того или иного метода ликвидации разлива, например, применения диспергентов, то для своевременного принятия решений важнейшее значение приобретает немедленное развертывание мониторинга и оперативная обработка результатов.

Следует также учитывать наличие свободных ресурсов, например, обученного персонала и подходящих судов для отбора проб, а также логистический и экономический факторы. Частота отбора проб, обеспечивающая достаточный уровень безопасности и точность данных, определяется погодными условиями, волнением моря и удобством доступа к точкам отбора проб. Если требуется оценить краткосрочный эффект, то для выполнения работ в течение заданного отрезка времени может потребоваться корректировка области охвата или выбор рациональной частоты отбора проб. Во всех случаях при определении сроков реализации и общей структуры программы необходимо принимать во внимание вероятное время на обработку проб в аналитических лабораториях и требуемую скорость получения результатов. Например, в случае выяснения возможности влияния разлива на места рыбного промысла определение сроков отбора и анализа проб будет, очевидно, зависеть от потребности в данных для обоснования решений по запрету или разрешению рыболовства в данной зоне.

Разработка бюджета затрат

Ответственность по финансированию программы мониторинга регулируется правовым режимом, действующим в стране, где произошла авария или был нанесен ущерб. На кого бы ни была возложена обязанность финансирования, целесообразно уже на ранних этапах процесса подготовить предложение, содержащее разбивку бюджета по пунктам (Таблица 3). При необходимости данный проект бюджета перед началом работ можно обсудить с органами, выплачивающими компенсацию.

Как правило, общая стоимость мониторинга должна отражать масштаб работ, частоту предпринимаемых исследований, число проб или станций отбора проб и виды требуемых анализов. Кроме того, следует соблюдать пропорциональность бюджета спектру решаемых задач. В связи с тем, что некоторые затраты являются фиксированными, как, например, фрахт судов, общее число отобранных проб не обязательно влияет на итоговую стоимость каждой пробы – в этой связи существует возможность отбора проб свыше определенного минимального количества при незначительном повышении общей стоимости. С другой стороны, поскольку затраты на анализ обычно прямо пропорциональны числу проб, то, как правило, рекомендуется подвергать анализу только минимально необходимое количество проб, а оставшиеся хранить в надлежащих условиях на случай востребования в будущем.

Еще одна стратегия контроля затрат — поэтапный подход. По сравнению с начальным этапом отбора проб, который имеет место непосредственно после разлива, последующие этапы обычно носят более узкий характер. Критерии определения момента завершения программы мониторинга следует разработать уже на самых ранних этапах, однако мониторинг загрязняющих веществ обычно завершается только по достижении фоновых уровней загрязнения.

Предпосылки	Отбор проб	Анализ	Логистика
<ul style="list-style-type: none"> Наименование аварии, даты, местоположение Фамилии и принадлежность членов научной группы Задачи, методы и процедуры 	<ul style="list-style-type: none"> Период и частота Территориальный охват Виды проб 	<ul style="list-style-type: none"> Лаборатории, выполняющие анализ Планы анализа и соответствующие затраты Обязательства по срокам публикации отчета 	<ul style="list-style-type: none"> Описание и стоимость оборудования и материалов Оценка стоимости специального логистического обеспечения Оценки расходов на проезд и проживание

▲ Таблица 3: Типичные компоненты проекта бюджета.

Выбор лаборатории

Выбор лабораторий, ответственных за анализ проб, согласованно осуществляется всеми сторонами на этапе разработки программы. Выбранная лаборатория должна обладать достаточной мощностью для обработки предполагаемого числа проб и располагать технологиями, требуемыми для решения задач программы. Для определения пригодности той или иной лаборатории следует предварительно получить ответы на следующие вопросы:

- Обладают ли лаборанты достаточным опытом и квалификацией для анализа углеводородов?
- Имеется ли в данной лаборатории в наличии требуемое оборудование, прежде всего, для ультрафиолетовой флуориметрии, газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором и газовой хромато-масс-спектрометрии (в соответствии с описанием далее в настоящем документе)?
- Обладает ли лаборатория государственной аккредитацией или международным признанием?
- Какие процедуры обеспечения качества и контроля качества применяются в лаборатории?
- Существует ли возможность приоритетной обработки материалов по разливу нефти по сравнению с плановыми работами?
- Каковы затраты на обработку проб и выполнение анализа?
- В какой форме будет составлен отчет о результатах?
- Готова ли лаборатория в случае необходимости давать пояснения результатов и защищать их в суде?

Контроль качества

Для обеспечения высокого качества отбора проб и анализа во всех планах по мониторингу должны быть отражены следующие два ключевых элемента:

- обеспечение качества (Quality Assurance, QA), предполагающее наличие процессов и процедур контроля правильности выполнения всех аспектов плана мониторинга, в частности, отбора проб и анализа (аудит процесса);
- контроль качества (Quality Control, QC), позволяющий гарантировать достижение запланированных целей плана мониторинга (проверка итогового результата).

В целях контроля качества пробы можно разделить по различным принципам. Способ разделения определяется перед этапом отбора проб.

- Разделенные пробы: каждая полностью гомогенизированная проба разделяется после отбора, в результате чего обеспечивается возможность ее независимого анализа двумя или несколькими сторонами.
- Дублированный/повторный отбор проб в поле: с помощью одного и того же приспособления, по одинаковой процедуре и в одной точке отбираются две или несколько проб, в результате чего обеспечивается наличие двух или нескольких проб, которые можно считать идентичными. Эти пробы используются для определения дисперсии выборки, причем лаборатория может не ставиться в известность о тождестве этих проб.
- Дублированный/повторный отбор проб в лаборатории: в одну лабораторию для анализа передаются разделенные пробы, которые, однако, описываются как две не связанные друг с другом пробы. Этот прием можно использовать для контроля точности лабораторного анализа.

Реализация программы отбора проб и мониторинга

Тип и объем собираемых полевых данных и сведений зависят от задач проводимых наблюдений. Например, в случае

мониторинга эффективности применения диспергентов помимо визуального наблюдения со стороны экспертов можно применять флуориметрию для получения данных о концентрации нефти в водной толще². При этом полученные результаты следует своевременно передавать в командный пункт для поддержки процесса принятия решений.

Для получения данных об общей территории распространения нефти в море и на берегу достаточно воздушной разведки, однако для выбора надлежащих методов очистки требуется более детальное обследование береговой линии, позволяющее получить критически важную информацию. Помимо записей и сделанных от руки набросков, в целях документирования результатов обследования береговой линии часто используются фотографии и видеозаписи. При проведении как воздушной разведки, так и обследования береговой линии изображения следует сохранять вместе с данными GPS для однозначной идентификации данных и сведений³.

Если данные о нефти и окружающих условиях, полученные во время разлива, свидетельствуют о значительном количестве затонувшей нефти, то может потребоваться проведение подводных исследований для подтверждения факта затопления и оценки размера загрязненных участков. Такие исследования проводятся различными методами, например, в виде визуальной оценки с привлечением водолазов, с использованием аппарата на дистанционном управлении с акустическими датчиками и гидролокатором или с применением механических методов. В целях обнаружения затопленной нефти после ряда произошедших в прошлом аварий применялись механические методы, заключающиеся в установке сорбентов в фиксированное положение с помощью якорей или протаскивании по морскому дну (Рис. 3).

Независимо от типа данных и сведений, получаемых в полевых исследованиях, необходимо разработать соответствующие правила, как, например, SCAT (Shoreline Clean-up Assessment Technique or Team — Команда по оценке или Метод оценки очистки береговой линии), для обеспечения точности и последовательности сбора данных и сведений. Кроме того, лица, участвующие в проведении исследований, должны обладать соответствующей квалификацией. Все данные и сведения, полученные в полевых условиях, должны быть надлежащим образом классифицированы, сохранены и архивированы, чтобы обеспечить возможность

² См. отдельный документ ИТОПФ о применении диспергентов для ликвидации разливов нефти.

³ См. отдельные документы ИТОПФ о воздушном наблюдении морских разливов нефти и распознавании нефти на береговой линии.



▲ Рис. 3: Применение сорбентов для отбора проб в сублиторальной зоне. Рама с прикрепленными сорбционными материалами протаскивается вдоль морского дна. Наличие нефти на извлеченном сорбенте позволяет определить территорию распространения опустившейся на дно нефти.

Описание	Примерный минимально необходимый объем одной пробы
Проба нефти без примесей из источника	30–50 мл
Нефть с примесями (например, эмульгированная, собранная с побережья, в виде смеси смолистых шариков и песка и т. д.)	10–20 г
Мусор с содержанием нефти или нефтезагрязненный песок	Количество, обеспечивающее содержание нефти около 10 г
Загрязненные нефтью перья	5–10 перьев, в зависимости от количества на них нефти
Рыба, моллюски (плоть и органы)	Несколько особей одного вида, в общей сложности 30 г
Проба воды с видимым содержанием нефти	1 литр
Проба воды без видимого содержания нефти	3–5 литров

▲ Таблица 4: Рекомендации по минимально требуемому объему проб для углеводородного анализа.

их соотнесения с любыми другими данными мониторинга.

Отбор проб

Процедуры отбора проб должны соответствовать стандартам, принятым в международной практике; их следует подробно описать в плане мониторинга. Такой подход позволяет специалистам по отбору проб ориентироваться в полевых работах на один и тот же набор правил и при этом обеспечивает получение объема информации, достаточного для корректной интерпретации результатов. Кроме того, результаты, полученные при следовании принятым в международной практике процедурам, с большей вероятностью будут приняты к рассмотрению судом, если в этом возникнет необходимость. Рекомендации по размеру и объемам различных видов проб приведены в Таблице 4.

Пробы из источника

К наиболее важным пробам, которые требуется получить на ранних этапах программы мониторинга, относятся проверенные пробы нефти без примесей из всех возможных источников (Рис. 4). Если источник загрязнения известен (например, прорыв трубы или резервуара на судне) и доступ к нему не затруднен, отбор проб можно провести непосредственно силами квалифицированного персонала (Рис. 5). Если источник доподлинно неизвестен, то пробы следует взять из нескольких потенциальных источников. Тогда как пробы нефти из грузовых цистерн в общем случае можно взять в одном местоположении, содержимое нефтяных бункеров или трюмов редко бывает достаточно однородным, чтобы допустить отбор проб в одной точке,

поэтому пробы обычно требуется отбирать с нескольких отметок глубины бункера, как правило, с поверхности, из толщи и со дна.

Обычно при загрузке нефти на судно в грузовую цистерну или нефтяной бункер отбираются пробы нефти, которые сохраняются в соответствии с установленной технологической практикой на случай коммерческого спора. Несмотря на то, что они могут пригодиться в качестве проб из источника загрязнения, следует отметить возможность возникновения вереницы проблем в связи с качеством таких проб, а также ответственностью за обеспечение их сохранности, в особенности, если пробы хранились в пластиковых емкостях. Если источником нефти признано затонувшее судно, доступ к которому для отбора проб не представляется возможным, пробы можно собрать по мере подъема нефти к поверхности моря непосредственно над местом затопления. Если после крушения проводятся операции по устранению нефти, то небольшое количество собранной нефти можно получить у спасательной команды. В случаях, когда возможность получения пробы из источника отсутствует, рекомендуется взять несколько проб нефти с загрязненной береговой линии для использования в качестве приближенных к источнику проб.

Отбор проб разлитой нефти

Пробы плавающей или выброшенной на берег нефти обычно берут в целях качественного анализа для подтверждения источника нефти, но не количественного анализа для определения уровней концентрации. Для анализа, как правило, требуется небольшое количество нефти (10–20 г). Пробы с поверхности воды могут быть собраны непосредственно с помощью склянок для отбора проб или



▲ Рис. 4: Сцеживание пробы бункерного топлива на борту судна, потерпевшего крушение.



▲ Рис. 5: Отбор проб на судне-источнике является технически сложной и потенциально опасной операцией, которая должна проводиться экипажем судна, морскими инспекторами или спасателями.



▲ Рис. 6: Сбор плавающей нефти чистым сорбционным матом.

сорбционных матов (Рис. 6). Если доступ к месту отбора проб ограничен, пробы можно собрать, опустив ведро на веревке, или с помощью телескопического багра. Отбор проб следует проводить в носовой части судна, не допуская попадания в пробу нефтяной пленки с корпуса судна, из отработавшей воды из двигателя или охлаждающей воды.

Иногда требуется получить пробы нефтяной пленки, для отбора которых существует специальное оборудование, такое как мелкоячеистая пробоотборная сеть. Пробы нефтяной пленки содержат очень небольшое количество нефти, и чем тоньше пленка, пробу которой необходимо получить, тем выше риск загрязнения пробы (например, веществами на пробоотборной склянке или приспособлении для отбора проб). Для контроля качества неиспользованные пробоотборные сети или сорбционные маты следует передать в лабораторию для анализа наряду с пробами.

Процедура отбора проб прибитой к берегу нефти на береговой линии или в пределах литоральной (приливно-отливной) зоны, как правило, включает в себя соскабливание или сбор нефти в пробоотборную склянку (Рис. 7). Это необходимо делать с должной аккуратностью, минимизирующей содержание песка и мусора в пробе.

Пробы из окружающей среды

При отборе проб и проведении мониторинга в целях определения количественного содержания углеводородов объектом исследований становится не разлитая нефть, а среда, которая, предположительно, пострадала от загрязнения. Первоначальный подход обычно заключается в отборе проб из водной толщи, поскольку именно через водную толщу нефть перемещается к береговой линии, достигает грунта и поражает биоту в районе аварии. В зависимости от задач, поставленных на начальном этапе мониторинга, подтверждение повышенной концентрации нефти в водной толще может стать основанием для расширения диапазона отбора проб и включения в него других объектов, например биоты. В других случаях может оказаться необходимым развертывание интенсивной программы мониторинга окружающей среды (в том числе мониторинг содержания загрязняющих веществ и оценка воздействия на биологическую среду), для целей которой потребуются весь спектр проб воды, грунта и биоты, но это, как правило, имеет место только в случае обширного загрязнения, последствия которого могут быть потенциально значительными.

Важно обеспечить последовательность мероприятий по сбору проб и, по возможности, отбирать только сопоставимые пробы. Например, в случае мониторинга загрязнения моллюсков в нескольких географических точках в каждой из них следует отбирать особей одного вида, желательно находящихся на одной стадии развития, чтобы получить



▲ Рис. 7: Отбор проб выброшенной на берег нефти.

возможность провести полноценный количественный сравнительный анализ.

Необходимый объем/вес пробы зависят от количества и видов запланированных исследований, концентрации нефти в пробе, количества участвующих в проведении анализа организаций, каждой из которых требуется отдельная часть разделенной пробы, а также числа дублированных или повторных проб для целей контроля качества. Современные методики допускают возможность анализа проб очень малого объема в случае анализа нефти, в которой практически нет примесей (Таблица 4).

Отбор проб воды

Мониторинг водной толщи обычно проводится путем измерения параметров в полевых условиях (полевых измерений) непосредственно на месте или путем ручного отбора проб, которые сохраняются и направляются в лабораторию для анализа. К полевым измерениям относятся, в числе прочего, базовая оценка качества воды и анализы на содержание нефти. Для каждого из этих измерений используются портативные полевые датчики, которые обеспечивают передачу показаний в режиме реального времени:

- Электронные датчики качества воды измеряют такие химические и физические переменные, как pH, минерализация, проводимость, химическая потребность в кислороде (ХПК) и биологическая потребность в кислороде (БПК). Они не имеют непосредственного отношения к мониторингу нефтяных загрязнений, но могут пригодиться для проведения смежных исследований в рамках мониторинга состояния окружающей среды.
- Полевые датчики, предназначенные для контроля разливов нефти, такие как буксируемые многоволновые флуориметры, более широко применяются в операциях по ликвидации разливов нефти, например, для контроля концентраций диспергированной нефти, нежели для мониторинга окружающей среды.

Отбор проб воды вручную рекомендуется проводить с помощью специальных пробоотборников, которые опускаются на нужную глубину в закрытом положении (Рис. 8). По достижении требуемой глубины пробоотборник открывают, а затем для подъема снова закрывают, чтобы избежать загрязнения проб нефтяной пленкой, которая может присутствовать на поверхности моря. Отбор проб вручную для последующего лабораторного анализа



▲ Рис. 8: Сцеживание проб воды из пробоотборника в стеклянные бутылки в целях получения разделенных проб.

представляет собой стандартную практику мониторинга загрязняющих веществ.

Отбор проб грунта

В рамках программ мониторинга загрязняющих веществ нередко требуется количественное определение общего содержания нефти или оценка динамики состава нефти по мере ее разложения в грунте (Рис. 9). Отбор проб грунта в сублиторальной зоне обычно выполняется с использованием судов, и поскольку интенсивность проникновения нефти в отложения грунта этого вида невелика, отбор проб, как правило, проводится на небольших глубинах черпачными пробоотборниками. Черпаки надлежащей конструкции исключают вымывание содержимого при подъеме пробы. В соответствии с принятыми нормами проведения работ между пробами черпак промывается подходящим растворителем. Иногда используются керноотборники, приводимые в действие водолазами, в особенности в случаях, когда существует подозрение на наличие предшествующих загрязнений из других источников. Отбор проб отложений

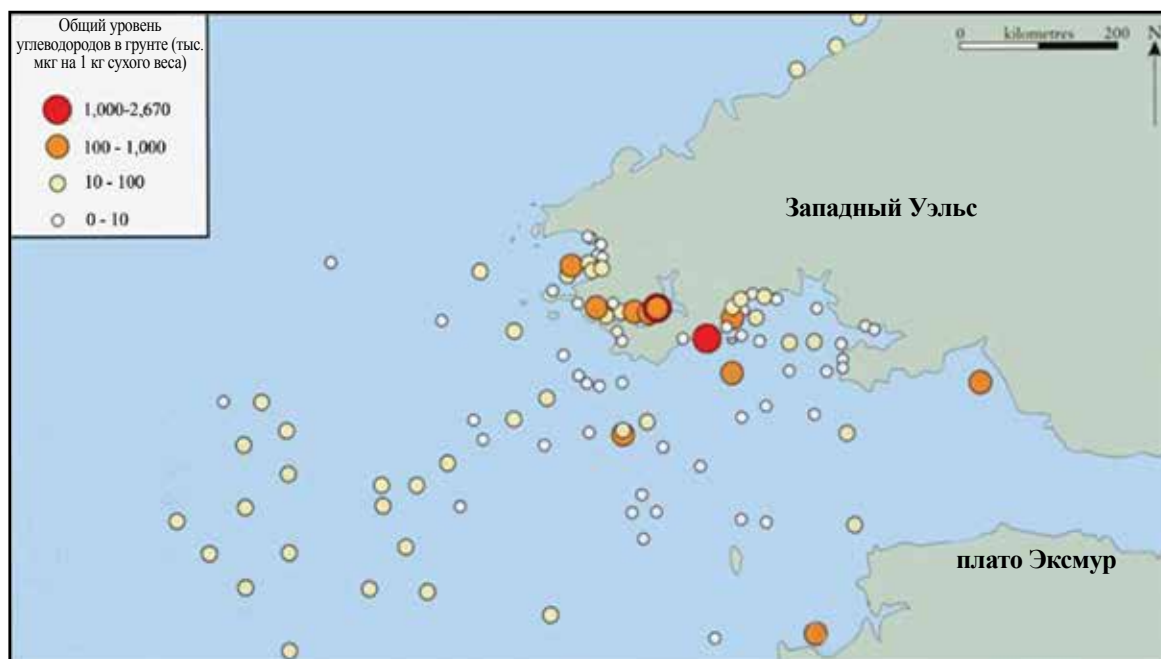
в приливной зоне обычно осуществляется с помощью поверхностных скребков или керноотборников. Полученные результаты можно использовать, например, при принятии решений о прекращении операций по очистке.

Отбор проб биоты

Процедуры отбора проб биоты различаются в зависимости от конкретных организмов и сред обитания, например для демерсальных или пелагических видов (т. е. видов, обитающих вблизи морского дна или в водной толще), бентосных видов (обитающих на поверхности морского дна или в грунте), а также птиц и млекопитающих. Основной задачей исследований должно быть обнаружение тенденций в экосистеме, а не попытка документирования всех отклонений от нормы. Наиболее успешным подходом в этом смысле оказывается работа с ключевыми индикаторными видами. Обычно выбираются виды, значимые с коммерческой точки зрения, или те виды, которые в силу своей природы и характера контакта с загрязняющими веществами предоставляют возможность документирования загрязнений (например, мидии и другие организмы-фильтраторы). Возможен отбор проб из определенных органов (например, из идентичных органов нескольких особей) или исследование целых организмов с гомогенизацией всех мягких тканей (Рис. 10).

Для отбора проб флоры и фауны подходят как дикие, так и сельскохозяйственные виды, например, представленные на морских фермах. Отбор проб на морских фермах следует координировать с управляющим хозяйством, а к выбору репрезентативных мест отбора следует привлечь специалистов по отбору проб. В случае диких популяций видов, имеющих коммерческое значение, допускается приобретение проб у рыболовов, однако с этим подходом связано множество сложностей ввиду затрудненности контроля качества и определения места и времени вылова рыбы, а также риска перекрестного загрязнения. Отбор проб совместно с рыболовами позволяет этого избежать. Оптимальным, повсеместно, является сотрудничество с рыболовами, осуществляющими кустарный промысел, когда лов носит местный характер, и добытая продукция выгружается на берег ежедневно.

Птицы, млекопитающие и другие высшие животные



▲ Рис. 9: Места размещения станций отбора проб, выбранные для оценки загрязнения нефтью донных отложений после разлива с судна SEA EMPRESS в Уэльсе, Великобритания. После этого крупномасштабного разлива было отмечено, что загрязнение донных отложений сохранялось в течение шести месяцев в основном на мелководье вблизи берега. (Источник: Воздействие на окружающую среду разлива нефти с судна SEA EMPRESS; Комиссия по оценке воздействия на окружающую среду SEA EMPRESS (SEA EMPRESS Environmental Evaluation Committee, SEEEC), 1998 г.)

являются нетипичными объектами исследования при мониторинге загрязнения нефтью, поскольку загрязнение обычно можно определить визуально, и оно носит менее однородный характер среди особей по сравнению с низшими видами-индикаторами, такими как мидии. Пробы с животных, загрязненных нефтью, следует отбирать либо с трупов, либо с живых особей, но неинтрузивными способами, например, путем сбора пропитанных нефтью перьев или меха.

Обработка проб

Во многих случаях на момент отбора пробы пути ее дальнейшего использования и результаты анализа неизвестны. Для обеспечения целостности и сохранности пробы в целях дальнейшего использования необходимо соблюдение надлежащих протоколов по обработке и хранению. Обработка проб в полевых условиях подразумевает хранение, маркировку, стабилизацию перед передачей в лабораторию, упаковку, транспортировку, а также управление процессом. Сопутствующая хронологическая документация иначе именуется цепью ответственности за обеспечение сохранности проб.

Хранение

Хранение является неотъемлемой частью отбора проб, поскольку полученные материалы немедленно и непосредственно помещаются в емкость для сведения к минимуму перекрестного загрязнения и разложения. В некоторых случаях в качестве приспособления для отбора пробы применяется непосредственно емкость для ее хранения, например, в случае снятия нефти с поверхности воды или сбора загрязненного нефтью песка в склянку. Снабжение надлежащими емкостями для хранения проб следует запланировать заранее. Использование емкостей, не предназначенных для хранения проб, например, пластиковых (полимерных) бутылок для воды, следует избегать во всех случаях кроме безвыходных. При наличии риска загрязнения пробы растворенными полимерами можно выполнить анализ самой емкости и использовать полученные данные в качестве опорных при анализе пробы. Многие из характеристик подходящих емкостей для хранения проб приведены в Таблице 5 и на рис. 11 и 12.

Маркировка

Правила хранения и маркировки прорабатываются совместно всеми сторонами, поскольку движение пробы по цепи ответственности за обеспечение сохранности фактически начинается с помещения пробы в емкость. Программа отбора проб на большой территории или с временными промежутками потребует множества емкостей, и возможность замешательства и непреднамеренного перепутывания емкостей невозможно переоценить. Чтобы

этого не допустить, следует подготовить стандартные этикетки, которые позволят пользователю снабдить каждую пробу уникальным идентификатором и сведениями о месте и времени отбора пробы, а также о лице, выполнившем отбор. Если проба отбирается в рамках совместных учений по отбору проб, следует также указать имя и контактные данные свидетеля отбора проб.

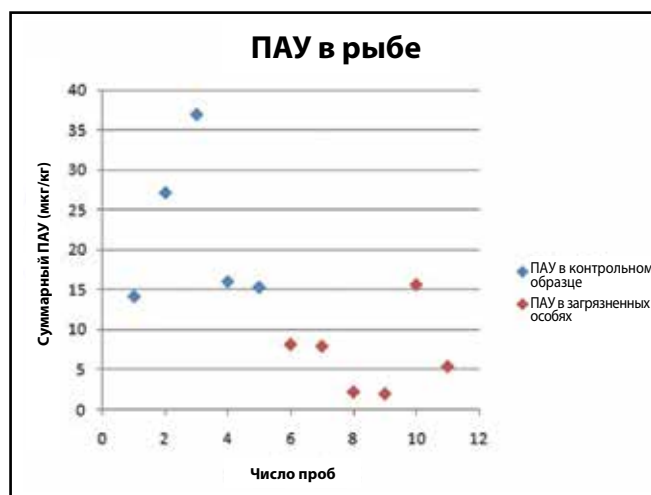
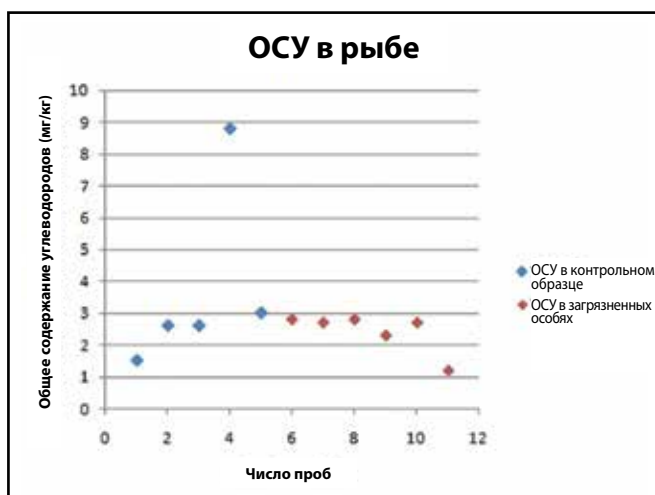
Кроме того, следует вести параллельный перечень проб, например, в виде электронной таблицы, в которой отражаются те же сведения. Копии этого параллельного перечня могут предоставляться заинтересованным сторонам и в аналитическую лабораторию. Помимо регистрации исследуемых величин, специалисты по отбору проб также должны фиксировать имена, даты, местоположение и другие подробности, связанные с обеспечением сохранности проб при их передаче от одной стороны к другой. Строгое следование цепи ответственности за обеспечение сохранности позволяет гарантировать отсутствие риска несанкционированного физического доступа к пробам, перекрестного загрязнения или любой другой порчи проб, будь то намеренной или нет.

Стабилизация

Многие виды проб сохраняют свое состояние в течение некоторого времени, и их можно хранить непосредственно в емкостях, использованных для отбора, поскольку они не подвержены разложению в сколько-нибудь значительной степени. К таким пробам относятся сгустки выветрелой нефти или чистая нефть без примесей, а также охлажденные или замороженные пробы, например, образцы тканей рыб. В зависимости от протокола мониторинга для проб воды и грунта может требоваться их стабилизация в полевых условиях. Такая ситуация возникает, если между отбором и доставкой в лабораторию должно пройти значительное время, и встает вопрос обеспечения целостности и сохранности проб. Для проб может применяться подкисление или добавление биоцидов, однако общепринятой является практика экстрагирования проб растворителями в день отбора. Даже в замороженном состоянии остается риск разложения пробы и впитывания вещества в стенки емкости. Следовательно, некоторые протоколы анализа могут строго регламентировать допустимое время хранения проб. Кроме того, необходимо обеспечить предельно возможную чистоту растворителей, применяемых для экстрагирования. Загрязняющие вещества, содержащиеся в растворителях, могут затруднить обнаружение или замаскировать определяемые вещества, в особенности в случаях, когда эти вещества присутствуют в чрезвычайно низких концентрациях.

Упаковка и транспортировка

Как правило, пробы хранятся в стеклянных емкостях, которые



▲ Рис. 10: Результаты измерений общего содержания углеводов (ОСУ) и концентрации полициклических ароматических углеводов (ПАУ) в рыбе.

требуют тщательной упаковки перед транспортировкой для предотвращения повреждения, утечки или разложения проб. Применяются ящики с обивкой и перегородками, а также холодильные шкафы с твердой оболочкой, если существует возможность безопасно доставить эти контейнеры в аналитическую лабораторию. Добросовестное выполнение процедур во всех случаях предполагает сведение к минимуму содержания забранной воды в пробах нефти, соблюдение надлежащей температуры хранения биологических материалов, маркировку всех транспортировочных емкостей с записью наименования аварии и вложением перечня проб, входящих в партию. Поскольку внутренние правила транспортировки в разных странах различаются, следует обратиться за консультацией к местным компетентным лицам. Международная транспортировка проб, как правило, более сложна и требует соблюдения строгих правил упаковки и маркировки: на требования к упаковке и способу транспортировки могут влиять свойства нефти, например, температура вспышки.

Методы анализа загрязнения нефтью

После выбора подходящей лаборатории и отбора проб в полевых условиях можно приступить к анализу проб в целях определения источника нефти или степени загрязнения. Неспециалисты, как правило, не привлекаются к выполнению анализа, однако лицам, осуществляющим планирование программ мониторинга и управление ими, полезно иметь представление о различных методах анализа, а также их целях и задачах.



▲ Рис. 11: Надлежащим образом маркированные пробы бункерного топлива в широкогорлых склянках (в данном случае показаны разделенные пробы из одного резервуара).

Для понимания принципов выбора определенной методики анализа в целях определения уровня загрязнения нефтью отобранных проб и выяснения источника конкретного вида нефти может оказаться полезным знакомство с химическим составом нефти, обобщенным в выноске на следующей странице.

Единого международного стандарта или набора руководящих принципов в сфере анализа проб загрязнения нефтью не существует. Тем не менее, при анализе проб приветствуется следование ряду протоколов международного и национального уровня, в том числе, опубликованных следующими организациями:

- Американское общество по испытанию материалов (American Society for Testing and Materials, ASTM);
- Американский нефтяной институт (American Petroleum Institute, API);
- Управление охраны окружающей среды США (US Environmental Protection Agency, EPA);
- Канадский совет министров по охране окружающей среды (Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME);
- Европейская комиссия по стандартизации (European Committee for Standardisation, CEN);
- Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС).

После поступления проб в лабораторию и перед началом работ по анализу их необходимо подвергнуть очистке для удаления инородных материалов и концентрирования углеводородов. Среди наиболее часто применяемых методов можно выделить экстракцию растворителями и хроматографию. Выбор процесса на этом подготовительном этапе зависит от



▲ Рис. 12: Узкогорлые бутылки прозрачного стекла (слева) или бутылки из полимерных материалов (справа) желательно не применять в целях мониторинга.

Общие рекомендации	Замечания
Пробы следует хранить в чистых склянках с крышками из политетрафторэтилена (тефлон) или крышками, снабженными прокладками из чистой алюминиевой фольги. Сбор текучих видов нефти допускается в емкости из нержавеющей стали. Переносить твердые или полутвердые пробы можно с помощью неиспользованных палочек для леденцов или деревянных шпателей. При работе необходимо использовать нитриловые перчатки из (Рис. 7).	Емкости из полимерных материалов могут загрязнить пробы. Перед использованием склянки следует промыть подходящим растворителем. Для каждой пробы необходимо использовать новую палочку. Перчатки позволяют устранить риск загрязнения проб следами жиров с поверхности кожи.
Следует использовать бутылки из янтарного стекла либо хранить и транспортировать пробы в условиях затемнения.	Особенно важно обеспечить защиту от фотоокисления и разложения, в частности, в случае проб, отобранных из толщи воды.
Для нефти без примесей и загрязненного нефтью грунта следует использовать склянки объемом в 30 мл и более. Рекомендуется использовать широкогорлые сосуды с винтовыми крышками.	Узкогорлые сосуды и сосуды тонкого стекла сложно заполнять и легко повредить при транспортировке.
Склянки для проб не следует доверху заполнять жидкостью или нефтезагрязненным мусором.	Необходимо оставить некоторый пустой объем для температурного расширения, особенно в случае риска замерзания.
Необходимо обеспечить точную маркировку склянок следующими данными: уникальный ссылочный номер, место, время и дата отбора, вид пробы и прочие значимые сведения (например, глубина отбора).	Стандартизованные этикетки с максимальным объемом данных следует подготовить непосредственно перед отбором пробы. Для заполнения этикетки используется стойкий маркер; после заполнения этикетка заклеивается прозрачной клейкой лентой во избежание ухудшения читаемости.
Зафиксируйте крышку для предотвращения пролива и в доказательство отсутствия неправомерного доступа к пробе при движении по цепи ответственности за обеспечение сохранности проб.	Для обеспечения фиксации крышки используется клейкая лента.
Следует избегать загрязнения проб.	Пробоотборные приспособления между операциями отбора необходимо подвергать очистке растворителем. Курение запрещается! Избегайте контакта с выхлопными газами судна и т. п.

▲ Таблица 5: Общие рекомендации по хранению проб.

используемого метода анализа и состояния проб. Например, из проб грунта необходимо удалить механические примеси; эмульсии подлежат расщеплению (т. е. отделению и сжиганию воды), а пробы нефти следует экстрагировать, даже если визуально они представляются чистыми (Рис. 13).

Хроматография представляет собой один из множества методов, связанных с прохождением подвижной фазы (содержащей очищаемую пробу) через неподвижную фазу. Чаще всего используются два метода фракционирования и разделения групп молекул углеводородов: газовая хроматография (ГХ) с кварцевой колонкой и высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В то время как применение ГХ сравнительно широко распространено, для ВЭЖХ требуется весьма сложное оборудование и растворители высокой чистоты, поэтому этот метод является менее распространенным. ВЭЖХ, однако, обладает более высокой чувствительностью и

способностью к надежному определению полициклических ароматических углеводородов.

Для повышения экономической эффективности и ускорения процесса в целом обычно выполняется первичный скрининг проб с выбором образцов, заслуживающих более подробного исследования. Такой подход позволяет сократить количество проб, подвергаемых анализу по полному протоколу. Для скрининга обычно применяется комбинированный метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором, однако также возможно применение ультрафиолетовой флуориметрии и органолептического анализа. Органолептический анализ проводится с участием квалифицированной дегустационной комиссии, работающей в контролируемых условиях и определяющей вкус, запах и внешний вид проб⁴.

⁴ См. отдельный документ ИТОПФ «Последствия нефтяного загрязнения для рыбного промысла и морского фермерства».

Выноска 1: Состав нефти

Нефть представляет собой сложнейшую смесь веществ от низкомолекулярных углеводородов до смол и других макромолекул высокой плотности, содержащих металлы и другие элементы. После многих аварий, сопровождаемых разливом нефти, основной задачей программы мониторинга является определение **общего содержания углеводородов (ОСУ)**, также называемого **общим содержанием нефтяных углеводородов (ОСНУ)**. Это значение соответствует суммарной концентрации алифатических и ароматических соединений. Значение ОСУ обычно характеризует количество углеводородов, определяемое в пробе из окружающей среды, однако не позволяет судить об индивидуальных компонентах. Поскольку измеренное значение ОСУ зависит от используемых способов экстракции и поглощения экстрактом инфракрасного излучения, результаты зависят от используемого метода. Если требуется более подробное определение состава нефтяных загрязняющих веществ в пробе, например, при тестировании морепродуктов или определении источника нефтяного разлива, возможен индивидуальный анализ конкретных углеводородных соединений.

Нормальные **алканы** (н-алканы) представляют собой соединения, состоящие из прямых цепочек атомов углерода. Эти соединения обычно составляют большую часть сырой нефти и дистиллятов. Низкомолекулярные нормальные алканы подвержены испарению и биоразложению, в связи с чем относительное содержание нормальных алканов в выветрелой нефти обычно ниже, чем в пробах свежей нефти. Изоалканы, иначе называемые соединениями с разветвленной цепью, также широко представлены в сырой нефти и тоже подвержены биоразложению. Некоторые изоалканы могут использоваться как индикаторы биоразложения.

Алициклические соединения представляют собой циклические насыщенные углеводороды, которые сравнительно устойчивы к биоразложению. Термин «насыщенные» относится к полностью гидрогенизированным молекулам, обладающим только одинарными углерод-углеродными связями. Их относительная устойчивость позволяет использовать некоторые из сравнительно высокомолекулярных алициклических соединений в качестве маркеров для идентификации отдельных видов нефти. Эти соединения называются биомаркерами*, поскольку они происходят из биологических материалов, преобразованных в ходе геологических процессов формирования нефти.

Алифатические углеводороды включают в себя вещества с прямыми, разветвленными или замкнутыми (не ароматическими) цепочками атомов углерода; к ним относятся как нормальные алканы, так и алициклические соединения.

Ароматические соединения представляют собой ненасыщенные циклические углеводороды, как правило, с чередованием двойных и одинарных углерод-углеродных связей и одним или несколькими кольцами из шести атомов углерода (бензольными кольцами). К этой категории относятся летучие органические соединения (ЛОС) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). ЛОС, например, бензол и толуол, обладают небольшим молекулярным весом и быстро испаряются, поэтому отбор проб и определение ЛОС связаны со значительными трудностями и требуют специализированных методик.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются токсичными и канцерогенными веществами, которым уделяется много внимания в программах мониторинга окружающей среды. В частности, 16 ПАУ, указанных Управлением охраны окружающей среды США (US Environment Protection Agency, EPA) как «приоритетные загрязнители», определяются особенно часто и потому более подробно рассматриваются в отдельном документе ИТОПФ «Последствия нефтяного загрязнения для рыбного промысла и морского фермерства». Разные составы смесей ПАУ, образующиеся при формировании залежей нефти, позволяют связать с каждым видом нефти индивидуальный профиль ПАУ. Данное свойство вместе с их высокой стойкостью к выветриванию обуславливает высокую значимость ПАУ для идентификации различных видов нефти. Исследование ПАУ также позволяет определить возможные источники загрязнения воды, поскольку таким образом удается различить пирогенные (продукты сгорания), петрогенные (из сырой нефти) и биогенные (связанные с биологическими процессами) источники нефти.

* В мониторинге окружающей среды термин «биомаркер» может означать, как в данном случае, вещества, используемые для идентификации нефти, либо вещества, указывающие на уровень ферментативной активности животных. Относительно второго случая см. отдельный документ ИТОПФ «Последствия нефтяного загрязнения для окружающей среды».

Ультрафиолетовая флуориметрия

Ультрафиолетовая флуориметрия представляет собой метод качественного и количественного анализа, который может использоваться для определения наличия нефти либо непосредственно в толще воды на месте загрязнения с использованием портативных устройств, либо в пробах в лабораторных условиях. Испытуемый материал облучается УФ-излучением с волнами определенной длины, в результате чего ароматические молекулы переходят в возбужденное состояние и флуоресцируют, т. е. испускают более длинноволновый свет, который затем регистрируется спектрометром. Поскольку состав ПАУ уникален для каждой нефти, УФ-флуориметрия хорошо подходит для определения различных видов нефти (Рис. 14), а также для определения ОСУ в пробах. Данный метод также позволяет определять чрезвычайно низкие концентрации нефти в воде, обычно до 1,0 мкг/л (т. е. частей на миллиард) в полевых условиях, 0,1 мкг/л в лаборатории и 1,0 мкг/кг (т. е. частей на миллион) в грунте при условии калибровки по пробе из известного источника. Ультрафиолетовая флуориметрия считается быстрым и эффективным методом скрининга, однако для подтверждения пробы из источника она обычно не используется, поскольку в таком случае требовался бы анализ отдельных компонентов нефти, в частности, перечисленных в Выноске 1. УФ-флуориметрия не пригодна для идентификации источников нефти по составу, поскольку возможно наложение спектров излучения неуглеводородных молекул, присутствующих в пробе, на спектры исследуемых молекул, что искажает сигналы ПАУ.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД)

ГХ представляет собой метод анализа, связанный с расщеплением сложной смеси углеводородов нефти на компоненты. Небольшая порция исследуемой жидкости впрыскивается в длинную и узкую металлическую колонку, которая подвергается контролируемому нагреву в заданном диапазоне температур. Колонка непрерывно продувается газом-носителем, обычно гелием. Особые покрытия, нанесенные на внутреннюю поверхность колонки, взаимодействуют с испаренными соединениями по ходу колонки, вследствие чего молекулы этих веществ разделяются в соответствии с их свойствами, такими как летучесть, и в результате происходит извлечение каждого из соединений через определенные интервалы времени, называемые временем удерживания.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД) — это датчик, реагирующий на ионы, образующиеся в результате горения молекул, извлекаемых из хроматографической колонки и



▲ Рис. 13: Экстрагирование проб нефти с помощью делительной воронки (любезно предоставлено CEFAS).

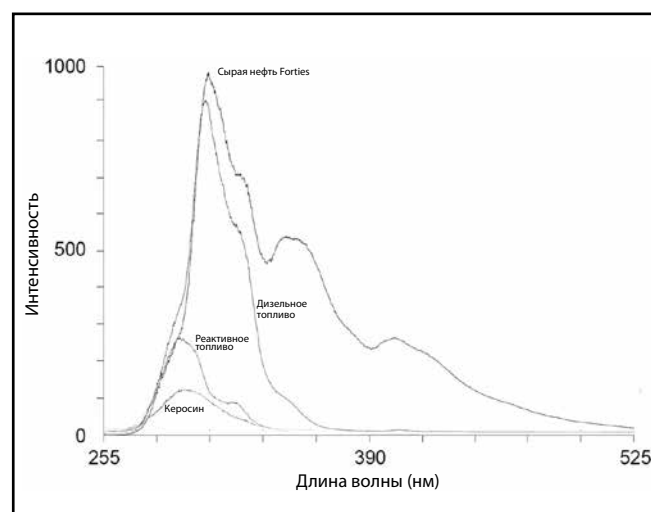
сжигаемых в пламени водородной горелки. Более легкие молекулы проходят сквозь колонку быстрее тяжелых, поэтому время удерживания в колонке коррелирует с молекулярным весом, а использование эталонов позволяет идентифицировать отдельные углеводороды. Чем выше концентрация определенного соединения, тем сильнее сигнал ПИД, который в результате компьютерной обработки выводится на итоговой хроматограмме в качестве пика. ГХ-ПИД представляет собой сравнительно быстрый комбинированный метод скрининга и идентификации видов нефти; этот метод также пригоден для количественного определения углеводородов.

Поскольку всем видам нефти присущи индивидуальные закономерности распространения или характерные признаки, многие пробы можно идентифицировать по результатам сравнительного анализа хроматограмм ГХ-ПИД для источника и разлива. В некоторых случаях для опровержения идентичности двух проб (например, демонстрации несовпадения пробы разлитой нефти с нефтью из источника) может быть достаточно результатов ГХ-ПИД, особенно в случае сравнительно свежих разливов. Однако если результаты не позволяют сделать окончательный вывод, и существует лишь косвенные данные о совпадении, либо если необходимо количественно определить конкретные соединения, то в дальнейших исследованиях может потребоваться более высокая разрешающая способность метода ГХ-МС.

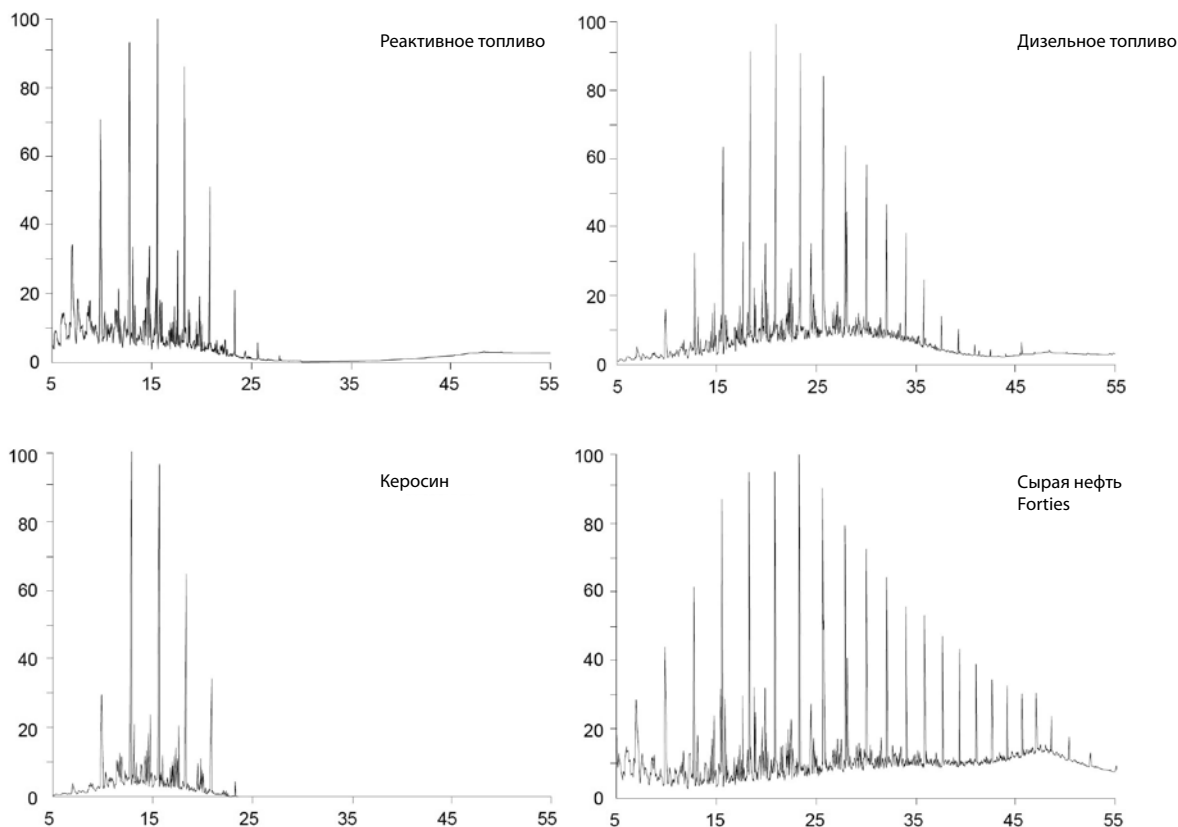
Газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС)

Комбинированный метод газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) заключается в использовании газового хроматографа в связке с масс-спектрометром (МС), определяющим и анализирующим каждую молекулу в отдельности. В результате достигается определение молекул с высокой разрешающей способностью и низкой погрешностью. Метод масс-спектропии сводится к четырехэтапному процессу ионизации, фрагментации, отклонения в магнитном поле и обнаружения положительных ионов. Подсчет и графическое представление различных фрагментов ионов позволяет составить общую картину структуры молекулы (Рис. 15).

Благодаря высокой разрешающей способности ГХ-МС используется в качестве первоочередного метода идентификации биомаркеров, ЛОС и отдельных ПАУ. Пределы обнаружения для ГХ-МС обычно составляют



▲ Рис. 14: Совмещенные УФ-флуориметрические спектры испускания для четырех разных типов нефти. Эти спектры можно сравнить с хроматограммами ГХ-МС тех же образцов нефти на следующей странице. (Адаптировано по данным отчета № 12 о мониторинге водной среды CEFAS «Методы анализа углеводородов и ПАУ в морских пробах», 2000 г.)



▲ Рис. 15: Четыре типичные полные ионные хроматограммы (ГХ-МС) для реактивного топлива, дизельного топлива, керосина и сырой нефти с месторождения Forties. В дизельном топливе наблюдается преобладание легких фракций. В сырой нефти месторождения Forties наблюдается двойственная картина легких и более тяжелых фракций нефти. (Адаптировано по данным отчета № 12 о мониторинге водной среды CEFAS «Методы анализа углеводородов и ПАУ в морских пробах», 2000 г.)

около 0,1 мкг/кг, однако существуют методы определения концентраций вплоть до триллионных долей (т. е. нг/кг), впрочем, необходимость такой чувствительности в контексте мониторинга загрязнения морской среды с судов представляется спорной.

Выбор методов анализа

Выбор подходящих методов определяется целями программы мониторинга (Таблица 6). Если задача заключается в доказательстве того, что разлив произошел из подозреваемого источника, то обычно применяется качественный анализ, состоящий из этапов ГХ-ПВД скрининга и ГХ-МС анализа биомаркеров. Такие методы, как ультрафиолетовая флуориметрия и ГХ-ПВД, могут применяться, если в задачи программы мониторинга входит исключительно отслеживание общей концентрации углеводородов в пробах окружающей среды и регистрация возврата показателей к фоновым уровням. ГХ-МС, в свою очередь, обычно используется для анализа биоты загрязненного района и, в особенности, для анализа видов, предназначенных для употребления в пищу человеком, то есть в случаях, когда может потребоваться количественное определение ПАУ.

Интерпретация результатов анализа и подготовка отчетов

Для интерпретации результатов, полученных с использованием описанных выше методов анализа, требуются глубокие знания применяемой методологии и опыт оценки аналитических данных. Таким образом, выполнение данных функций возможно лишь квалифицированными специалистами. Среди сложностей, связанных с интерпретацией результатов, можно выделить процессы выветривания, которым подвергается нефть перед отбором проб, а также наличие других петрогенных и биогенных источников углеводородных соединений, обычно входящих в состав нефти.

Результаты и выводы анализа нефти следует интерпретировать в контексте полевых наблюдений после аварии. Для всеобъемлющего понимания масштабов события и путей распространения загрязнения, вызванного разливом нефти, необходимо интерпретировать результаты исследования проб грунта, биоты и воды, отобранных в разных точках, и сравнивать результаты исследований с фоновыми уровнями концентрации углеводородов в каждой из точек отбора.

В отчеты по программе мониторинга следует включить подробные сведения о применяемых протоколах отбора и анализа проб. Интерпретация результатов должна сопровождаться необработанными данными, например, хроматограммами.

При подготовке отчетов о результатах визуального наблюдения и количественных данных в случае небольшого числа анализируемых проб может быть достаточно таблиц с указанием числовых данных, графиков и текстовых описаний (Рис. 16). С другой стороны, в случаях, когда район нефтяного загрязнения характеризуется сложными географическими условиями, в дополнение к таблицам с указанием числовых данных можно приложить карты с указанием наблюдаемой

Соединения	УФФ	ГХ-ПВД	ГХ-МС
Н-алканы		X	X
Изоалканы		X	X
Биомаркеры		X	X
ЛОС		X	X
ПАУ	X	X	X
ОСУ	X	X	

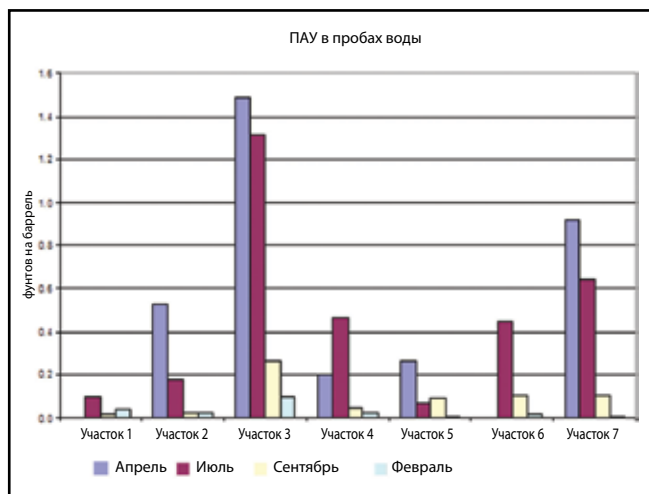
▲ Таблица 6: Методы анализа молекулярных групп.

степени загрязнения или результатов, полученных на отдельных станциях отбора проб.

Завершение мониторинга

На стадии разработки программы мониторинга необходимо рассмотреть предполагаемую продолжительность отбора проб в полевых условиях и критерии прекращения программы. Учитывая множество факторов, которые определяют продолжительность присутствия нефти в морской среде, — как природных, так и обусловленных мерами по ликвидации разлива, — прогнозирование требуемой длительности мониторинга является непростой задачей. Как следствие, программы мониторинга часто носят итеративный характер, когда результаты предшествующих работ по отбору проб кладутся в основу определения необходимости развертывания и круга задач следующего этапа, а также определения момента завершения программы мониторинга.

Развертывание программ мониторинга нефти в окружающей среде требуется не во всех случаях разлива. Обычно к этой мере прибегают в случае крупномасштабных аварий, когда нефть распространяется на обширном участке акватории, а также если нефть может причинить значительный ущерб окружающей среде, если существует риск загрязнения морепродуктов или если результаты мониторинга непосредственно влияют на меры по ликвидации разлива. Чрезвычайно важно обеспечить научный подход, объективность и сбалансированность мониторинга, целью которого должно являться предоставление надежной информации, пригодной для использования при оценке масштабов и степени загрязнения нефтью. Результаты правильно выполненного отбора проб загрязняющих веществ и реализованной программы мониторинга можно в ряде случаев объединять вместе с более продолжительными и глубокими исследованиями воздействия на окружающую



▲ Рис. 16: Результаты мониторинга возврата уровня ПАУ к фоновому уровню в прибрежных водах в ходе работ по очистке побережья. Участки 1 и 6 являются контрольными.

среду или же использовать для обоснования необходимости таких исследований.

Несмотря на давление со стороны политических и общественных организаций, настаивающих на проведении широкомасштабных программ мониторинга после аварий, наблюдение за всеми ресурсами и экосистемами, которые могли подвергнуться (или не подвергнуться) загрязнению в результате разлива, редко является необходимым или обоснованным. Исходя из опыта ITOPF, наиболее успешными оказываются надлежащим образом спланированные, целенаправленные программы мониторинга с ясными задачами, непосредственно связанными с аварией.

Основные выводы:

- Мониторинг не целесообразен, если разлив небольшой и не создает угрозы ресурсам или если последствия разлива нефти для конкретных видов ресурсов хорошо известны.
- Совместный отбор и анализ проб являются конструктивным подходом к сотрудничеству при мониторинге.
- В программе мониторинга должны быть четко определены задачи исследования, а также сведения и данные, необходимые для решения этих задач.
- Оптимальное место размещения и число станций отбора проб определяется этими задачами и конкретными факторами, связанными с аварией.
- Перед началом работ необходимо составить четкий бюджет расходов на программу и, в случае необходимости, согласовать его с органом, выплачивающим компенсацию.
- Контрольные участки следует выбирать по типам сред обитания, подвергшимся загрязнению и являющимся предметом исследования.
- Отбор проб из источника загрязнения является высоко приоритетной задачей, однако для этой операции может потребоваться участие персонала, обладающего разрешением к работе в замкнутых пространствах.
- Для обеспечения целостности и сохранности проб для анализа необходимо соблюдать соответствующие протоколы обработки и хранения.
- Результаты анализа проб, отобранных на более ранних этапах программы мониторинга, могут учитываться при принятии решений о масштабах и продолжительности дальнейших наблюдений.
- Выбор методов анализа проб зависит от задач мониторинга, однако для ограничения количества проб, подлежащих исследованию с использованием более сложных методов анализа, целесообразно применять методы скрининга.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДОКУМЕНТЫ

- 1 Воздушное наблюдение морских разливов нефти
- 2 Поведение морских разливов нефти
- 3 Применение боновых заграждений при ликвидации разливов нефти
- 4 Применение диспергентов для обработки нефтяных разливов
- 5 Применение скиммеров при ликвидации разливов нефти
- 6 Установление наличия нефти на береговой линии
- 7 Очистка береговой линии от нефти
- 8 Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти
- 9 Избавление от нефти и мусора
- 10 Лидерство, командование и управление при разливах нефти
- 11 Последствия нефтяного загрязнения для рыбного промысла и морского фермерства
- 12 Последствия нефтяного загрязнения для социальной и экономической деятельности
- 13 Последствия нефтяного загрязнения для окружающей среды
- 14 Отбор проб и мониторинг морских разливов нефти
- 15 Подготовка и предъявление исков о возмещении ущерба от нефтяного загрязнения
- 16 Разработка планов ликвидации аварий для морских разливов нефти
- 17 Ликвидация морских разливов химических продуктов

ИТОПФ - некоммерческая организация, созданная владельцами мирового танкерного флота и их страховщиками для эффективной ликвидации морских разливов нефти, химических продуктов и других вредных веществ. Технические услуги организации включают реагирование на аварийные ситуации, предоставление консультаций по методам очистки от загрязнения, оценку нанесенного ущерба, помощь в составлении планов ликвидации разливов и предоставление обучения. ИТОПФ является источником исчерпывающей информации о нефтяном загрязнении морской среды, и данный технический документ является одним из серии, документирующей опыт технического персонала ИТОПФ. Информация из данного документа может быть воспроизведена с предварительно полученного согласия ИТОПФ. Для получения дополнительной информации, пожалуйста, свяжитесь с нашей организацией.



ИТОПФ Ltd

1 Oliver's Yard, 55 City Road, London EC1Y 1HQ, United Kingdom

Тел.: +44 (0)20 7566 6999

Факс: +44 (0)20 7566 6950

Круглосуточная связь:

+44 (0)20 7566 6998

E-mail: central@itopf.org

Веб-сайт: www.itopf.org