

УДК 504.064:543

А.М. Андрианов, *д.х.н.*, ***О.В. Недоступ**, *к.т.н.*, ***Т.Н. Ковальчук**, *к.х.н.*,
***Е.К. Малиновский**, *к.х.н.*, **И.В. Безлуцкая**, *к.х.н.*, **И.И. Чеботарская**,
В.П. Антонович, *д.х.н.*

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,

**СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины*

ИНДИКАТОРНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МОРСКОЙ СРЕДЫ

В результате определений разными методами различных нормируемых компонентов в пробах морской воды и донных отложений из района острова Змеиный и акваторий портов Рени и Южный предложено устанавливать антропогенное влияние на морскую среду по содержанию нефтепродуктов (индикаторный показатель) в донных отложениях (характеристический объект).

Ключевые слова: морская среда, антропогенное загрязнение, индикаторный показатель.

Экологические проблемы северного Причерноморья обостряются в связи с повышенной антропогенной нагрузкой на морскую среду, что связано с развитием экономик причерноморских стран, увеличением морских грузопотоков, включая экологически опасные грузы, а также с активизацией деятельности по освоению нефтегазовых месторождений на шельфе Черного моря, которые планируют разрабатывать, как правило, без надлежащего мониторингового и научного сопровождения [1].

Характеристику экологического состояния Черного моря получают в результате систематических и разноплановых исследований, завершающая химико-аналитическая стадия которых состоит в установлении содержаний токсикантов (ионов металлов, анионов, органических веществ, в том числе пестицидов, детергентов, нефтепродуктов, фенолов и др.) в морской воде, донных отложениях, водорослях, гидробионтах. Ряд таких веществ относится к нормируемым компонентам с установленными значениями предельно-допустимых концентраций (ПДК). Разнообразие объектов исследования, огромный перечень определяемых загрязнителей, широкие интервалы их содержаний вызывают необходимость привлечения самых современных инструментальных методов анализа (прежде всего спектроскопических и хроматографических) в условиях стационарных хорошо оснащенных лабораторий, эффективное функционирование которых сопряжено с большими финансовыми затратами. Существенно, что поступление токсикантов в окружающую среду связано не только с хозяйственной деятельностью, но и с природными процессами (тектоническими разломами, атмосферными переносами и др.). В результате многотрудный и дорогостоящий химико-аналитический контроль состояния объектов окружающей среды, направленный на установление антропогенной составляющей общего загрязнения, в ряде случаев не позволяет сделать однозначные выводы о конкретных виновниках (отраслях индустрии, объектах хозяйственно-промышленной деятельности) ухудшения экологической ситуации на море. Достаточно сказать, что до настоящего времени не выяснены истинные причины неуклонного сокращения известного поля Зернова, уникального источника черноморской красной водоросли филлофоры, сырья для

извлечения агароида.

Для повышения информативности результатов морского экомониторинга и конкретизации выводов на их основе, снижения финансовых и трудовых затрат представляет практический интерес поиск устойчивых к изменениям в пространстве и времени характеристических объектов морской среды и таких нормируемых компонентов, которые могут служить индикаторными показателями именно техногенного загрязнения. Исследования в этом направлении проводятся нами впервые.

Цель данной работы заключалась в установлении характеристических объектов и индикаторных показателей техногенного загрязнения на основании сопоставления результатов определений различных нормируемых компонентов в пробах воды и донных отложений, отобранных из антропогенно нагруженных (порты) и относительно чистых (остров Змеиный) районов Черного моря.

Методы исследований

Пробы морской воды отбирали в придонном слое и определяли содержания следующих нормируемых компонентов: рН, взвешенные вещества, общее железо, аммонийный, нитратный и нитритный азот, хлориды, сульфаты, фосфаты, сухой остаток, анионные ПАВ, нефтепродукты. В пробах донных отложений и шламов определяли: ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, медь, цинк, фенолы и нефтепродукты (НП). Используются унифицированные и аттестованные методики измерения состава объектов окружающей среды, включенные в общепризнанную нормативно-аналитическую документацию [2-4]. Для градуировки измерительной аппаратуры использованы государственные стандартные образцы состава нормированных компонентов, созданные в СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины [5].

Анализы проб донных обложений, морских и сточных вод проведены в лаборатории «Контроля состояния объектов окружающей среды», аккредитованной на право выполнения метрологических работ Одесским Центром метрологии, сертификации и стандартизации (аттестат аккредитации № РО-305/2006 от 25.07.06).

Полученные результаты

Результаты анализов объектов окружающей среды торговых портов Одессы, Ильичевска, Херсона, транспортного порта Южный, речного порта Рени указывают на отсутствие превышения ПДК большинства нормируемых компонентов в пробах воды, отобранных в придонном слое портовых акваторий, но в донных отложениях установлены весьма высокие содержания нефтепродуктов, фенолов, железа, меди, цинка.

Таблица 1 – Результаты определения содержания фенолов/нефтепродуктов (мг/кг) в пробах донных отложений акватории порта Южный

Точки	Март 2007	Июнь 2007	Июль 2008	Октябрь 2008
Причал № 5	0.97/429	0.67/238	н.о./885	0.92/218
Причал №6	0.68/93	0.42/475	н.о./1174	1.61/457
Причал № 7	0.54/161	0.09/335	0.01/466	0.91/879
Причал № 8	1.30/84	0.25/151	0.06/687	1.03/550
Причал №9	0.80/770	0.26/174	0.14/566	2.43/374
Причал №1,2	0.71/316	0.21/300	0.14/304	-
Середина лимана	1.70/165	0.54/405	0.17/595	1.60/526
Подходной канал	1.19/388	0.03/311	0.08/456	1.50/430
Оперативный причал	1.18/204	0.07/212	0.14/382	1.49/269

Для примера в табл. 1 приведены результаты определений содержаний фенолов и нефтепродуктов в пробах донных отложений, отобранных в 2007-2008 г.г. в разных местах акватории порта Южный.

В табл. 2 приведены результаты атомно-абсорбционного определения водо-(ВР) и кислоторастворимых (КР) форм свинца и кадмия (приоритетных токсикантов) в пробах донных отложений акватории порта Южный.

Таблица 2 – Содержание водорастворимых и кислоторастворимых форм свинца и кадмия в пробах донных отложений порта Южный

Показатель, мг/кг	Точка №1	Точка №2	Точка №3	Точка №4	Точка №5	Точка №6	Точка №7	Точка №8
Свинец (КР)	60.9	13.4	36.5	28.3	9.9	10.9	16.8	19.2
Свинец (ВР)	0.27	0.11	0.12	н.о.	н.о.	0.11	0.10	н.о.
Кадмий (КР)	13.5	5.4	8.5	8.4	8.5	4.9	6.6	6.6
Кадмий (ВР)	0.11	0.06	0.07	н.о.	н.о.	0.07	0.05	н.о.

Сопоставляя приведенные данные с ПДК в почвах для кислоторастворимых форм свинца (32 мг/кг) и кадмия (2 мг/кг), можно заключить, что исследованные образцы существенно загрязнены кадмием и частично свинцом.

Для большей обоснованности выбора устойчивого территориально стабильного показателя антропогенной загрязненности определенного участка моря были проанализированы данные о состоянии прибрежной экосистемы острова Змеиный, район которого имеет большое значение для возрождения биоразнообразия в Черном море. Экологическое состояние этого района оценивается как удовлетворительное с ограниченной антропогенной нагрузкой [6]. По отношению к загрязненным участкам моря его можно считать фоновым, например, по сравнению с ближайшей техногенно нагруженной акваторией порта Рени.

Результаты атомно-абсорбционного определения никеля, кобальта, меди, кадмия, свинца, марганца, железа, цинка и ртути в пробах морской воды, отобранных в поверхностном и придонном слое в районе о. Змеиный, представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты непламенного атомно-абсорбционного определения металлов в пробах морской воды, отобранных в поверхностном и придонном слое в районе о. Змеиный (объем пробы 3 л; n=3; P=0.95)

Металл	Поверхностный слой		Придонный слой	
	($X \pm \Delta X$), мкг/л	Sr, %	($X \pm \Delta X$), мкг/л	Sr, %
Никель	0.42±0.03	6.3	0.51±0.09	15.1
Кобальт	0.047±0.014	25.7	0.037±0.002	5.4
Медь	1.06±0.03	2.4	0.12±0.02	14.4
Кадмий	0.005±0.001	22.1	0.0096±0.0014	12.8
Свинец	0.088±0.009	9.5	0.087±0.009	9.6
Марганец	0.100±0.003	2.9	0.096±0.011	10.1
Железо	2.90±0.43	12.7	-	-
Цинк	0.75±0.11	13.3	1.25±0.11	8.0
Ртуть	0.030±0.004	11.2	0.018±0.005	22.1

Методом газо-жидкостной хроматографии нефтепродукты в придонном слое воды

не обнаружены, а в поверхностном слое их концентрация установлена равной $(0.016+0.005)$ мг/л.

На основании полученных данных можно констатировать, что содержания Ni, Co, Cu, Cd, Pb, Mn, Fe и Zn в морской воде из района острова Змеиный находятся на уровне фоновых концентраций. В целом содержания этих металлов в поверхностном и придонном слоях примерно одинаковы, хотя для меди, кадмия и ртути они статистически значимо различаются.

Обсуждение полученных результатов

Благодаря ветрам и течениям, морская вода (особенно в поверхностном слое) вместе со взвесьями и неприкрепленными гидробионтами постоянно обновляется и поэтому характеристическим объектом анализа служить не может.

Аналогичный вывод можно сделать в отношении морских организмов, которые могут менять свой ареал обитания в поисках пищи. В силу своей малой подвижности донные отложения должны служить наиболее показательными объектами депонирования имевших место загрязнений морской среды. Весьма вероятно, что такого рода объектами могут служить мидии, учитывая прикрепленный характер жизни этих моллюсков и их способность накапливать загрязнения морской воды, отфильтрованной в процессе извлечения из нее питательных веществ. Отмершие колонии мидий бывают донными отложениями в отсутствие других выпадений. В результате гидрохимических процессов (гидролиз, окислительно-восстановительные реакции, трансформация подвижных форм загрязняющих веществ) практически все приоритетные ксенобиотики накапливаются в донных отложениях.

Существует несколько основных путей поступления нефтепродуктов в морскую среду: речной сток, прямые сбросы сточных вод муниципальных станций очистки и промышленных предприятий, потери при транспортировке и перегрузке в черноморских портах, несанкционированные сбросы и аварийные разливы [7].

В районе острова Змеиный все перечисленные источники предельно минимизированы. Нами в пробах морской воды этого района газохроматографическим методом найдены очень низкие содержания нефтепродуктов (менее 0.2 мг/л). Однако авторы [7] в мидиях из акватории острова зафиксировали трехкратное превышение ПДК этого токсиканта. При этом диапазон содержаний суммы алканов от C14 до C34 был в пределах от 3.1 до 4.7 мг/кг, а доля ароматических углеводородов на порядок меньше. Обычно в мидиях, которые обитают в портовых акваториях, соотношение алканов и ароматики обратное, что характерно для «старого» нефтяного загрязнения. Таким образом, установленный факт повышенного содержания предельных углеводородов в тканях мидии позволил обнаружить недавнее загрязнение прибрежных вод острова дизельным топливом из расположенных на нем цистерн, однозначно определить и устранить источник загрязнения.

Возможность оценки давности загрязнения объектов морской среды нефтепродуктами по соотношению содержаний алифатических и ароматических углеводородов отмечена также в работах [8, 9].

Замкнутость бассейна Черного моря делает его особенно чувствительным к техногенной нагрузке, прежде всего к наиболее распространенным и вредным нефтяным загрязнениям [7, 10].

Объемы добычи, переработки и перевозки нефти постоянно возрастают, а широкое применение нефтепродуктов во многих отраслях хозяйства привело практически к повсеместному загрязнению ими объектов окружающей среды. От содержания нефтепродуктов в морской воде во многом зависят процессы ее взаимодействия с атмосферой, непосредственно влияющие на климат и состояние

биологических ресурсов, а, в конечном итоге, на условия обитания как морских организмов, так и человека.

Поскольку проблема загрязнения морской среды нефтепродуктами является одной из центральных в рамках различных национальных и международных программ, то сведения о содержании нефтяных углеводородов в объектах морской среды представляют большой практический и теоретический интерес для целей морского экомониторинга и прогнозной оценки потенциальной угрозы антропогенного влияния на продуктивность и качество морских вод [10].

Можно признать, что из всех многообразных загрязнителей морской среды нефть и нефтепродукты имеют все основания считаться самыми масштабными, повсеместно распространенными, способными к накоплению в различных морских объектах, включая биологические. Характеристическим признаком вновь поступивших нефтяных загрязнений (в отличие от старых) можно считать преобладание алифатических углеводородов.

Выводы

На основании многочисленных данных об уровнях загрязнения различных объектов Черного моря ксенобиотиками [11, 12], результатов наших исследований экологически чистого и техногенно нагруженных районов северного Причерноморья можно сделать предварительный вывод о том, что характеристическим объектом морской среды для однозначного обнаружения техногенного влияния являются донные отложения, а индикаторным показателем нефтепродукты.

Первоочередное определение этого показателя в значительной мере решает задачу минимизации контролируемых факторов для скорейшего суждения о техногенной нагрузке определенного участка моря и принятия соответствующих мер для ослабления этого воздействия.

В дальнейшем целесообразно продолжить начатые нами исследования для накопления статистических данных, подтверждающих полученные результаты. Желательно также разработать более информативные и чувствительные методы обнаружения, идентификации и количественного определения нефтепродуктов в морской воде.

Список литературы

1. Жугайло С.С., Петренко О.А., Себах Л.К., Авдеева Т.М. Нефтяное загрязнение экосистемы северо-западного шельфа Черного моря в условиях осуществления газодобычи // *Екологічні проблеми Чорного моря: Зб. наук. статей* – Одеса, «Інвац», 2007. – С.96-100.
2. Якість вимірювання складу та властивостей об'єктів довкілля та джерел їх забруднення. – Київ, Мінекобезпеки, 1997. – 662 с.
3. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92. Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 1993. – 264 с.
4. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях №43. Под ред. С.Г. Орадовского. – М.: Гидрометеиздат, 1979. – 38 с.
5. Стандартные образцы растворов ионов металлов, неметаллов и органических токсикантов. - Вып.1, 2002. – Одесса: Латстар, 2002. – 48 с.
6. Медінець В. І., Газетов С.І., Морозов В.М., Ковальова Н.В., Писаренко В.В., Новиков А.М., Заморев В.В., Чічкін В.М., Ткаченко Ф.П., Снігірев С.М., Конарева О.П., Дерезюк Н.В., Поліщук Л.Н. Результати досліджень прибережної екосистеми острова Зміїний //

- Екологічні проблеми Чорного моря. – Одеса, ОЦНТЕІ, 2004. – Вип. 6. – С.327-331.
7. Деньга Ю.М., Лисовский Р.И., Михайлов В.И. Нефтяное загрязнение в экосистеме Черного моря // Екологічні проблеми Чорного моря. – Одеса, ОЦНТЕІ, 2003. – Вип. 5. – С.123-134.
8. Науково-експедиційна діяльність українського наукового центру екології моря у 2000 році та оцінка сучасного стану Чорного та Азовського морів (огляд). – Одеса, 2001. – Вип. 6. – С.19-20.
9. Деньга Ю.М., Хапченко Л.Н., Цымбалюк К.К. Химическое загрязнение района филофорного поля Зернова // Екологічні проблеми Чорного моря: Зб. наук. статей – Одеса, «ІНВАЦ», 2007. – С.402-406.
10. Деньга Ю.М., Зарубин Ю.В., Трескунов Б.О. Загрязнение Черного моря нефтью и нефтепродуктами. // Сб. науч. трудов. Исследование экосистемы Черного моря. – Вып.1. – Одесса, «Ирэн-Полиграф», 1994. – С.24-30.
11. Деньга Ю.М. Формы нахождения нефтяных углеводородов в северо-западной части Черного моря // Сб. Экологические исследования состояния поверхности океана и приподной атмосферы. М., Гидрометеиздат, 1990. – С.119-122.
12. Науково-експедиційна діяльність наукового центру екології моря у 1990 році та оцінка сучасного стану Чорного та Азовського морів (огляд). – Одеса, 2000. – Вип. 5. – С.20-24.

Індикаторні показники антропогенного забруднення характеристичних об'єктів морського середовища. Андріанов А.М., Недоступ О.В., Ковальчук Т.М., Маліновський Є.К., Безлуцька І.В., Чеботарська І.І., Антонович В.П.

За результатами визначення різними методами різноманітних нормованих компонентів у пробах морської води й донних відкладень із району острова Зміїний і акваторії портів Рені та Южний запропоновано встановлювати антропогенний вплив на морське середовище за вмістом нафтопродуктів (індикаторний показник) в донних відкладеннях (характеристичний об'єкт).

Ключові слова: морське середовище, антропогенне забруднення, індикаторний показник.

The anthropogenic pollution indicators for the marine environment.

Andrianov A., Nedostup O., Kovalchuk T., Malinovsky E., Bezlutskaya I., Chebotarskaya I., Antonovich V.

The anthropogenic impact on the marine environment is proposed to determine by content of oil products (indicator rate) in bottom sediments (characteristic object) as a result of determination of various critical components in samples of sea water and sediment from the area of the island Zmeiny and ports Reni and Yuzhny by different methods.

Keywords: marine environment, anthropogenic pollution, indicator rate.