

В. И. ГУБАНОВ, А. Р. БОЛТАЧЁВ, Ю. П. КОПЫТОВ

СОСТОЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ФЕОДОСИЙСКОГО ЗАЛИВА НЕФТЯНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ И ТЯЖЁЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Впервые представлены результаты исследования уровня загрязнения донных осадков Феодосийского залива нефтяными углеводородами и тяжёлыми металлами (кадмий, хром, медь, ртуть, цинк, свинец). Это даёт основу для предварительной оценки вторичного загрязнения водной среды данной акватории и, как следствие, её использования для марикультуры, а также в рекреационных целях.

Гидрохимические показатели морской среды как естественного, так и антропогенного происхождения, подвержены существенной динамике во времени и пространстве. Это связано с мобильностью их поведения в системе физико-химических и биогеоценологических трансформаций. По сравнению с водным слоем, донные осадки более консервативны. В результате адсорбции и седиментации элементы и вещества аккумулируются в донных отложениях. Процессы, протекающие на поверхности раздела вода – морское дно, достаточно сложные и до конца не изучены. Однако, очевидно, что накопление загрязняющих веществ (ЗВ) в донных осадках, в первую очередь в прибрежных районах, создает угрозу вторичного загрязнения водного слоя. Поэтому уровень загрязнения донных отложений является наиболее объективной и надёжной оценкой экологического состояния акватории.

Нефтяные углеводороды (НУ) – одни из самых распространённых ЗВ Мирового океана, в том числе и Чёрного моря. Согласно нашим расчётам [1], только в поверхностный 1-метровый слой Чёрного моря ежегодно попадает 171,55 тыс. т нефти и нефтепродуктов, что явно неблагоприятно для экосистемы моря. Следует отметить, что нефтяное загрязнение со временем трансформируется, но в отдельных районах, где поступление нефти превышает скорость трансформации, происходит её накопление в донных отложениях, вызывая необратимые негативные последствия.

Порядок токсичности тяжёлых металлов (ТМ) для морских организмов выглядит следующим образом: ртуть > серебро > медь > цинк > никель > свинец > кадмий > мышьяк > хром > олово > железо > марганец > алюминий > бериллий > литий [2]. Международное Агентство по охране окружающей среды в качестве приоритетных выделяет шесть металлов: ртуть, свинец, кадмий, медь, цинк и хром. Сброс в океаны и моря первых трёх из них полностью запрещён "Конвенцией о предотвращении загрязнения моря отходами с суши" (1972 г.). Степень токсичности некоторых ТМ на гидробионты иллюстрируют данные, представленные в табл. 1, из которых следует, что основную угрозу для организмов представляют ртуть, медь и цинк. В то же время, их концентрации в водах Чёрного моря, в том числе в прибрежных районах, в редчайших случаях превышают предельно допустимые (ПДК), при которых было бы зафиксировано их негативное влияние.

Таблица 1. Степень токсичности металлов на гидробионты [2]

Table 1. Toxicity extent of metals on hydrobionts [2]

Металл	Планктон в целом и инвертированная личинка	Ракообразные	Моллюски	Рыбы
Ртуть	++++	+++	+++	+++
Свинец		+		+++
Кадмий				++++
Медь	+++	+++	+++	+++
Цинк	+	++	++	++

++++ – 50%-ный летальный исход при концентрации более 0.3 мг/л за 24 ч

© В. И. Губанов, А. Р. Болтачёв, Ю. П. Копытов, 2008

Материал и методы. Работа подготовлена по данным экспедиционных исследований, выполненных в Феодосийском заливе сотрудниками Института биологии южных морей НАН Украины в декабре 2006 г. Наблюдения проводились на 11 станциях (рис. 1).

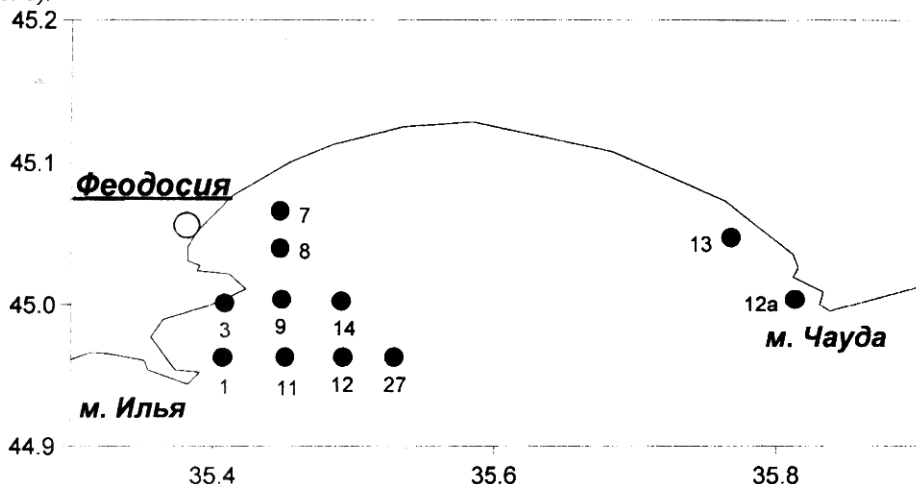


Рисунок 1. Схема станций отбора проб поверхностного слоя донных отложений Феодосийского залива в декабре 2006 г.

Figure 1. Sampling location of bottom sediments in the Feodosia Gulf in December, 2006

Пробы поверхностного слоя донных отложений отбирали с помощью дночерпателя Петерсена (площадь захвата 0,025 м²). Для последующего анализа использовалась часть осадка, не имеющая прямого контакта со стенками пробоотборника.

Анализировались следующие загрязняющие вещества и элементы: общее содержание нефтепродуктов, кадмий, хром, медь, ртуть, свинец и цинк. Химический анализ проводился в стационарной лаборатории Севастопольского Государственного предприятия "Севастопольстандартметрология".

Содержание НУ в пробах определялось методом инфракрасной спектрофотометрии [5]. Анализ массовой доли тяжёлых металлов (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn) проводился методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) [7] с использованием электротермической атомизации на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115 М1 с комплексом "Графит-5М". Hg определялась методом "холодного пара" на приставке РП-01, разработанной нами для прибора ААС С-115 М1, испытанной и прошедшей метрологическую аттестацию [7].

Результаты и обсуждение. Результаты химических анализов представлены в табл. 2, из которой следует, что во всех пробах присутствовали как нефтепродукты, так и тяжёлые металлы.

В узкой прибрежной зоне Феодосийского залива донные осадки поверхностного слоя (0 – 5 см) относятся к биогенно-терригенному известковому типу (гравий, пески) [6]. На Феодосийском рейде на глубинах 13 – 18 м осадки представлены, в основном, алеврито-пелитовыми илами и заиленными ракушняками [3]. В зависимости от вещественно-генетического типа, донные осадки с различной интенсивностью аккумулируют загрязняющие вещества. Их максимальное накопление характерно для илистых грунтов, минимальное – для песчаных. Естественно, что вторичное загрязнение водной среды от песчаных грунтов значительно меньше, чем от илистых.

Таблица 2. Концентрация нефтяных углеводородом и тяжёлых металлов в поверхностном слое донных отложений Феодосийского залива

Table 2. Concentration of petroleum hydrocarbons and heavy metals in bottom sediments from the Feodosia Gulf

Номер пробы	НП, мг/г	Тяжёлые металлы, мг/кг					
		Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
1	0.028	0.166	0.784	11.13	0.075	4.54	4.29
3	0.034	0.179	1.275	9.20	0.026	2.79	2.55
7	0.030	0.347	1.594	5.28	0.002	1.63	2.98
8	0.038	0.338	0.132	3.78	0.023	2.01	6.14
9	0.043	0.514	1.391	4.65	0.013	4.75	9.19
11	0.035	0.280	0.630	5.89	0.009	11.94	21.43
12	0.031	0.199	1.721	5.04	0.006	8.76	25.62
12a	0.040	0.073	1.188	3.40	0.002	5.30	10.02
13	0.038	0.042	2.936	6.48	0.022	5.60	19.84
14	0.041	0.150	0.636	2.71	0.028	0.87	17.76
27	0.033	0.087	0.712	3.95	0.021	0.63	34.62

Концентрация НУ в донных осадках Феодосийского залива изменялась от 0,028 до 0,043 мг/г при среднем значении 0,036 мг/г. Пространственное распределение НУ по площади залива достаточно однородно. Относительно повышенные концентрации (0,040 - 0,043 мг/г) наблюдались в районе якорной стоянки, а также у м. Чауда. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) для нефтепродуктов составляет 0,050 мг/г. Таким образом, на всех станциях содержание НУ не превышало предельно допустимых значений.

Ранее нами в лабораторных условиях была проведена оценка степени аккумуляции НУ песчаными и илистыми грунтами [1]. В результате экспериментального моделирования было установлено, что соляровое масло при начальной концентрации в морской воде 0,2 – 50,0 мг/л при соотношении вода – песчаный грунт, равном 10:1, сорбируется последним на 50 – 80%. Следовательно, при определенных условиях песчаные донные отложения могут самоочищаться от НУ как путем химико-биологической деструкции, так и путем перераспределения НУ на границе раздела между твердой и жидкой фазами. При соотношении вода – илистый грунт, равном 33:1, соляровое масло сорбируется на 86 – 100% при его содержании в воде 0,5 – 50,0 мг/л. Поэтому при уменьшении концентрации НУ вода может вторично загрязняться также из илистых осадков, но в меньшей степени, чем из песчаных.

Результаты анализов показали, что в донных отложениях Феодосийского залива тяжёлые металлы в порядке убывания их концентраций располагаются следующим образом: цинк > медь > свинец > хром > кадмий > ртуть. Как отмечалось выше, наиболее токсичным металлом для гидробионтов является ртуть. В районе исследований среди исследуемых микроэлементов содержание ртути было минимальным и в среднем составляло 0,021 мг/кг.

Пространственное распределение содержания всех ТМ, в отличие от НУ, весьма неоднородно по площади залива. Об этом убедительно свидетельствуют данные о максимальных и минимальных концентрациях исследуемых параметров, представленные в табл. 3. Экстремальные значения концентраций для каждого из ТМ наблюдались на различных станциях. Видимо, это связано с физико-химическими свойствами и специфическими особенностями процессов адсорбции, седиментации и накопления различных металлов. К сожалению, ПДК токсичных ТМ для донных отложений не разработаны. По этой причине нельзя объективно судить о степени загрязнения донных осадков Феодосийского залива. В то же время, исследования, выполненные сотрудниками Института биологии южных морей в других прибрежных районах Чёрного моря в 2005 – 2006 гг., свидетельствуют, что содержание как тяжёлых металлов, так и нефтепродуктов, в дон-

ных отложениях Феодосийского залива значительно ниже. Некоторое исключение составляет кадмий, концентрации которого в донных осадках Феодосийского залива и района, прилегающего к м. Плака, примерно одинаковые и находятся в пределах ошибки его определения используемым атомно – абсорбционным методом (табл. 3).

Таблица 3. Средние и экстремальные концентрации нефтяных углеводородов и тяжёлых металлов в донных отложениях Феодосийского залива, районе, прилегающем к м. Плака, и в Севастопольской бухте

Table 3. Mean and extreme concentrations of petroleum hydrocarbons and heavy metals in bottom sediments from the Feodosia Gulf, Cape of Plaka and Sevastopol Bay

Район исследования	Концентрация	НП, мг/г	Тяжёлые металлы, мг/кг					
			Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
Феодосийский залив	Средняя	0,036	0,216	1,182	5,59	0,021	4,44	14,04
	Максимальная	0,043	0,514	2,936	11,13	0,075	11,94	34,62
	Минимальная	0,028	0,042	0,132	2,71	0,002	0,63	2,55
Район м. Плака	Средняя	1,100	0,180	-	11,20	0,04	13,28	113,62
	Максимальная	1.500	0.220	-	15.32	0.07	16.54	210.90
	Минимальная	0.900	0.140	-	7.51	0.02	11.00	67.51
Севастопольская бухта	Средняя	0.837	2.800	-	186.67	0.078	269.27	331.20
	Максимальная	1.320	3.250	-	467.4	0.087	414.60	379.30
	Минимальная	0.560	1.90	-	43.50	0.069	159.70	253.40

Реально оценить уровень загрязнения донных осадков ТМ позволяет индекс степени загрязнения (*PLI*) [8]. Этот показатель рассчитывается по формуле:

$$PLI = \sqrt[n]{PF_1 \times PF_2 \dots \times PF_n},$$

где *n* – количество металлов, *PF* – фактор загрязнения.

В свою очередь, фактор (показатель интенсивности) загрязнения определяется следующим образом:

$$PF = C / C \text{ background},$$

где *C* – концентрация металла, *C background* – его концентрация на фоновой станции.

В табл. 4. представлены значения факторов и индексов степени загрязнения ТМ донных осадков Феодосийского залива. Как следует из расчетов, величина *PLI* в районе исследований изменялась от 2.8 (ст. 7, 12а) до 5.8 (ст. 11). Широкий диапазон значений индекса степени загрязнения подтверждает "пятнистость" в распределении и накоплении ТМ в донных отложениях, независимо от их вещественно-генетического типа. Следует отметить, что аналогичные результаты были получены и для донных осадков Севастопольской бухты [4].

Выводы. В донных отложениях Феодосийского залива присутствуют нефтяные углеводороды и тяжёлые металлы, что создает угрозу вторичного загрязнения водного слоя. В то же время, содержание нефтепродуктов на всех станциях было менее ПДК. Сравнительная оценка состояния загрязнения донных осадков кадмием, хромом, медью, ртутью, свинцом и цинком исследуемого района и некоторых других прибрежных зон Чёрного моря (в частности, Севастопольская бухта, акватория, прилегающая к м. Плака) показывает, что концентрация ТМ в Феодосийском заливе значительно ниже.

Таблица 4. Фактор загрязнения и индекс степени загрязнения донных отложений Феодосийского залива

Table 4. Pollution factor and pollution level indices in bottom sediments from the Feodosia Gulf

Номер станции	Фактор загрязнения по отдельным металлам						Индекс степени загрязнения
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	
1	4.0	5.9	3.3	37.5	7.2	1.7	5.7
3	4.3	9.7	2.7	13.0	4.4	1.0	4.3
7	8.3	12.1	1.6	1.0	2.6	1.2	2.8
8	8.0	1.0	1.1	11.5	3.2	2.4	3.0
9	12.2	10.5	1.4	6.5	7.5	3.6	5.6
11	6.7	4.8	1.7	4.5	19.0	8.4	5.8
12	0.2	13.0	1.5	3.0	13.9	10.0	3.3
12a	1.7	9.0	1.0	1.0	8.4	3.9	2.8
13	1.0	22.2	1.9	11.0	8.9	7.8	5.6
14	3.6	4.8	0.4	14.0	1.4	7.0	3.1
27	2.1	5.4	1.2	10.5	1.0	13.6	3.5

1. Губанов В. И., Клименко Н. П., Моница Т. Л. и др. Современное состояние загрязнения вод Чёрного моря. // Под ред. А. И. Симонова и А. И. Рябина. – Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 1996. – 4, вып. 3. – 230 с.
2. Динамика и прогноз загрязнения океанических вод. // Под ред. А. И. Симонова. - Л.: Гидрометеоиздат, 1985. - 144 с.
3. Лоция Чёрного моря. – Гидрографическое управление военно-морских сил, 1954. – 505 с.
4. Овсяный Е. И., Романов А. С., Игнатъева О. Г. Распределение тяжёлых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Чёрное море) // Морской экологический журнал. – 2003. – 2, № 3. С. 85 – 93.
5. Руководство по химическому анализу морских вод (РД52.10.243-293). – С-Пб.: Гидрометеоиздат, 1993. – 264 с.
6. Шимкус К. М., Емельянов Е. М., Тримонис Э. С. Донные отложения и черты позднечетвертичной истории Чёрного моря / Земная кора и история развития Черноморской впадины. – М.: Наука, 1975. - С. 84 – 97.
7. Krishnamutry K. V., Shoiri E., Reddy M. M. Trace metal extraction of soils and sediment by nitric acid - hydrogen peroxide // Atom. Absorption Newstetter. – 1976. – 3. - P. 68 – 70.
8. Tomlinson D. L., Wilson J. G., Harris C. R., Jeffrey D. W. Problems in the assessment of heavy metal levels in estuaries and formation a pollution index // Helgolander Meeresunters. – 1980. – 33. - P. 566 – 575.

Институт биологии южных морей НАН Украины,
г. Севастополь

Поступила 10 мая 2008 г.

V. I. GUBANOV, A. R. BOLTACHEV, J. P. KOPYTOV

STATE OF POLLUTION IN BOTTOM SEDIMENTS OF FEODOSIA GULF WITH PETROLEUM HYDROCARBONS AND HEAVY METALS

Summary

Results of research in a bottom sediments pollution state by petroleum hydrocarbons and heavy metals (cadmium, chromium, cuprum, hydrargyrum, zincum, lead) in Feodosia gulf have been done for the first time. It gives the basis for a tentative estimation of secondary pollution of the water environment and, consequently, its use for creation of objects for a mariculture and in recreational purposes also.