С.А.Доценко, Н.Ф.Подплетная, П.Т.Савин

Одесский филиал Института биологии южных морей НАН Украины, г.Одесса

ДИНАМИКА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОД И ДОННЫХ ОСАДКОВ У БЕРЕГОВ ОДЕССЫ

Показаны основные тенденции изменения уровня нефтяного загрязнения вод и донных осадков Одесского района северо-западной части Черного моря по результатам исследований, выполненных в 1988 — 1999 и 2005 — 2009 гг. Одесским филиалом Института биологии южных морей НАН Украины.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Одесский район, нефтепродукты, вода, донные осадки, межгодовая изменчивость.

Проблема Показаны основные тенденции изменения уровня нефтяного загрязнения вод и донных осадков Одесского района северо-западной части Черного моря по результатам исследований, выполненных в 1988 – 1999 и 2005 – 2009 гг. Одесским филиалом Института биологии южных морей НАН Украины.загрязнения морской среды нефтепродуктами (НП) не теряет своей актуальности на протяжении последних десятилетий. Входящие в состав НП углеводородные соединения токсичны для водных гидробионтов. Степень токсичности НП является функцией их общей концентрации, а также относительного содержания в них определенных соединений [1].

В Одесский район (прибрежную зону моря от Ильичевского порта на югозападе до Южного порта на северо-востоке) северо-западной части Черного моря (СЗЧМ) НП в основном поступают со сбросами городских очистных станций «Северная» и «Южная», Одесского, Южного и Ильичевского портов; с дренажными и ливневыми водами; со стоком Днепра и Южного Буга. Свой вклад в загрязнение НП вод и донных осадков района вносит и судоходство.

В [2-4] проанализирован уровень нефтяного загрязнения вод и донных осадков Одесского района СЗЧМ в 1988-1999 гг. и выявлены основные закономерности сезонной динамики и пространственного распределения содержания НП, а также показана роль сезонных гидродинамических процессов в переносе и пространственном распределении НП.

В настоящей статье показан современный уровень нефтяного загрязнения, дан анализ сезонных и межгодовых изменений содержания НП в водах и донных осадках Одесского района в 1988 - 1999 и 2005 - 2009 гг.

Материал и методика. В 1988 – 1999 и 2005 – 2009 гг. Одесским филиалом Института биологии южных морей НАН Украины проводились комплексные исследования в Одесском районе СЗЧМ, во время которых определялся уровень загрязнения акватории НП. Станции, на которых одновременно проводился отбор проб воды и донных осадков для последующего определения в них содержания НП, выбирались с учетом расположения источников загрязнения, а также сообразуясь с рельефом дна (рис.1).

Отбор проб воды и определение содержания в них НП проводили по стандартным сертифицированными методикам с использованием экстрак-

ционных методов инфракрасной (ИКС) и ультрафиолетовой (УФС) спектрофотометрии [5, 6]. При изучении степени трансформации группового состава НП применяли методы газожидкостной (ГЖХ) и тонкослойной хроматографии [6]. Для оценки уровня загрязнения НП вод изучаемого района

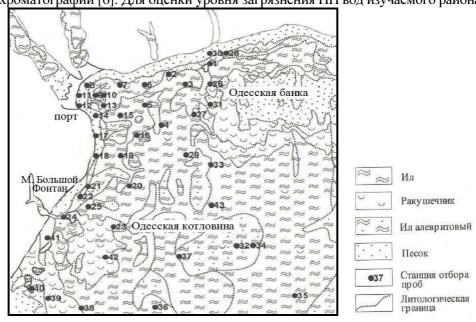


Рис. 1. Схема станций отбора проб в Одесском районе СЗЧМ.

использовали применяемую в рыбном хозяйстве предельно-допустимую концентрацию (ПДК), составляющую 0.05 мг л^{-1} [7].

Так как для донных осадков санитарно-экологические нормативы в Украине не существуют, оценка уровня нефтяного загрязнения донных осадков производилась по влиянию НП на макрозообентос, функциональные и органические изменения которого происходят уже при содержании НП 0,01 – 1,0 мг г $^{-1}$ сухого грунта. Содержание НП в 5 мг г $^{-1}$ сухого грунта является для макрозообентоса критическим [7, 8].

Результаты и обсуждение. Содержание НП в водах изучаемого района характеризуется существенной пространственной неоднородностью, ярко выраженной сезонной и межгодовой изменчивостью. В зависимости от направления ветра, течений, температуры воды и солености формируются поля загрязнения в поверхностных либо придонных слоях.

По результатам исследований 1988-1999 гг. вся изучаемая акватория была признана хронически загрязненной НП. Содержание НП в поверхностном слое вод составляло 1-1,5 ПДК. В придонном слое содержание НП было несколько ниже, составляя 0.8-1.0 ПДК (табл.1).

В 2005 - 2009 гг. содержание НП в поверхностном слое вод несколько снизилось по сравнению с 1988 - 1999 гг. Превышение ПДК отмечалось только на станциях, расположенных вблизи источников загрязнения. На глубоководных станциях (глубина свыше $20\,$ м), расположенных вдали от источников загрязнения, содержание НП в поверхностном слое вод не пре-

вышало 0,6 ПДК. В придонном слое на этих же станциях содержание НП также было ниже ПДК.

Самый низкий уровень загрязнения НП поверхностного слоя вод за все время исследований отмечен в летние сезоны 2006 - 2008 гг. Содержание Таблица 1. Сезонная изменчивость содержания НП в водах Одесского района.

	1988 – 1999 гг.		2005 – 2009 гг.	
слой	среднее содержание НП, $M\Gamma \pi^{-1}$	случаи превышения ПДК, %	среднее содержание НП, ${\rm MF}{\rm n}^{-1}$	случаи превышения ПДК, %
весна				
поверхностный	0,070	100	0,050	40
придонный	0,045	32	0,020	25
		лето		
поверхностный	0,065	66	0,060	29
придонный	0,045	43	0,045	18
осень				
поверхностный	0,065	31	0,035	35
придонный	0,030	17	0,030	4

НП по всей акватории в этот период не превышало ПДК и колебалось в пределах 0,2 – 0,8 ПДК. На прибрежных станциях, расположенных между м.Ланжерон и м.Большой Фонтан, а также на глубоководных станциях содержание НП в поверхностном слое не превышало 0,4 ПДК. Примерно такое же содержание НП наблюдалось и в придонном слое.

Дополнительно к съемкам акватории в 2007 – 2009 гг. ежемесячно проводился отбор проб воды в пляжной зоне (у биостанции Одесского национального университета). Здесь из 100 проанализированных проб только в 5-ти отмечено незначительное превышение ПДК содержания НП.

Таким образом, если в период 1988 – 1999 гг. загрязнение вод Одесского района НП было существенным и наблюдалось по всей акватории, то в последующие годы в пространственном распределении НП произошли изменения. В 2005 – 2009 гг. на фоне общего снижения уровня нефтяного загрязнения на большей части акватории выделялись локальные районы, расположенные вблизи источников поступления загрязняющих веществ, где содержание НП существенно превышало ПДК. Так, летом 2009 г. в поверхностном слое вод в районе сброса станции очистки «Северная» содержание НП составило 245 ПДК, а вблизи Одесского порта 31 ПДК.

Увеличение объемов речного и терригенного стока весной приводит к росту уровня нефтяного загрязнения вод как поверхностного, так и придонного слоев (табл.1). В летний период уровень нефтяного загрязнения прибрежных вод снижается за счет увеличения самоочищающей способности морской среды в результате интенсивной биохимической деструкции углеводородов. Летом пресный речной сток минимален. Нередко наблюдаемые в это время ветровые сгонные явления вызывают апвеллинг, также способствующий снижению уровня загрязнения НП вблизи берегов. Такой характер

сезонных колебаний уровня загрязнения морских вод НП четко прослеживался в 1988 — 1999 гг., а в 2005 — 2009 гг., при общем снижении загрязнения морских вод НП, сезонные изменения в распределении НП выражены нечетко. В летний период содержание НП в воде выше, чем в весенний (табл.1). Возможной причиной этого является увеличение в 2005 — 2009 гг. биомассы продуцирующих углеводороды организмов, в частности фитопланктона [8].

Значительное влияние на гидробионты акватории оказывает групповой состав нефтяного загрязнения. От группового состава зависит и скорость процессов деструкции НП в морской среде. В различные сезоны распределение групп нефтяных углеводородов имеет свои особенности, связанные как с источниками их поступления, так и с гидрологическими условиями сезонов.

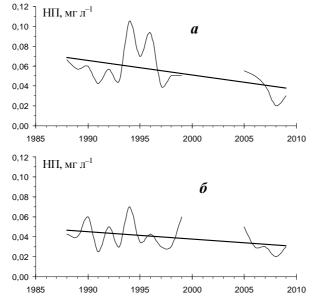
Весной в нефтяном загрязнении, поступающем со стоком Днепра и Южного Буга, доминируют трансформированные метано-нафтеновые углеводороды техногенного происхождения, деструкция которых завершена.

Летом в алкановой фракции НП преобладают высокомолекулярные гомологи. Их содержание в общей сумме неполярных углеводородов не превышает 50 %. Отмечается увеличение содержания окисленных органических соединений с карбоксильными, карбонильными и азотсодержащими функциональными группами, что связано с интенсивностью процессов биохимического окисления и деструкции нефтяных углеводородов и биогенных органических соединений. Продукты окисления аккумулируются в придонном слое прибрежной части моря, а тяжелые ароматические углеводороды (ПАУ) чаще других определяются в придонном слое глубоководных мористых станций [9].

Осенью активная гидродинамика вод способствует изменению состава н-алкановой фракции: низкокипящие углеводороды отсутствуют, возрастает доля наиболее устойчивых к деструкции циклано-алканов, нафтеноароматических и конденсированных ароматических углеводородов.

Постоянным источником «свежих» НП для Одесского района является судоходство. Так, летом 2006 г. в результате аварийного разлива с судна в Одесском порту в воду попало около 75 т НП. При этом конфигурация ИК- и УФ-спектров НП в экстрактах проб, отобранных в районах портов и судоходных путей, определяется исключительно углеводородной составляющей и практически полным отсутствием полос поглощения кислородсодержащих соединений. Летом 2009 г. «свежие» НП наблюдались на мелководных станциях, расположенных между Одесским портом и м.Большой Фонтан, т.е. в зоне действия вдольберегового суммарного южного течения, способствующего переносу НП от источников загрязнения, расположенных в районе порта.

Межгодовая изменчивость содержания НП характеризуется тенденцией к снижению как в поверхностном, так и придонном слое (рис.2). Имеются данные, свидетельствующие о том, что в 1988 – 2008 гг. в прибрежной зоне моря Одесского района СЗЧМ наблюдается устойчивая тенденция к увеличению среднегодовой температуры воды и уменьшению среднегодовой солености [10]. Именно этим, по-видимому, можно объяснить тенденцию к некоторому снижению содержания НП в водах Одесского района в это же время, так как при повышении температуры и уменьшении солености увеличивается способность вод к самоочищению.



Р и с . 2 . Межгодовые изменения среднегодового содержания НП в поверхностном (*a*) и придонном (*б*) слое вод Одесского района СЗЧМ в 1988 – 2009 гг. (линии тренда линейные).

Кривая 5-ти летних средних скользящих отклонений среднегодовых значений температуры воды на ГМС Одесса-порт асинфазна кривой 5-ти летних средних скользящих отклонений среднегодового содержания НП в поверхностном слое Одесского района (рис.3). В 1994 – 1996 гг. было наибольшее содержание НП при минимальной температуре воды. С 2005 г. наблюдается фаза увеличения среднегодовой температуры воды, и в это же время наблюдается фаза снижения среднегодового содержания НП в поверхностном слое Одесского района. А кривая 5-ти летних средних скользящих от-

клонений среднегодовых значений солености на ГМС Одесса-порт, напротив, синфазна кривой 5-ти летних средних скользящих отклонений среднегодовых величин содержания НП в поверхностном слое Одесского района. Это говорит о том, что в межгодовой изменчивости фазам повышения среднегодовой солености соответствуют фазы повышения среднегодового содержания НП и, наоборот, фазам уменьшения среднегодовой солености соответствуют фазы уменьшения среднегодового содержания НП (рис.3).

Таким образом, эти результаты говорят о том, что увеличение среднегодовой температуры воды и уменьшение среднегодовой солености через увеличение способности среды к самоочищению привело некоторому снижению уровня содержания НП в водах Одесского района в $1988-2009~\rm Fr.$ и особенно в $2005-2009~\rm Fr.$

Донные осадки – конечный этап миграции загрязняющих веществ. Поэтому содержания НП в донных осадках являются надежным индикатором загрязнения морской среды. Пространственное распределение НП в донных осадках очень неравномерно и зависит от гидродинамики вод, наличия постоянных источников загрязнения, рельефа дна, а также от физических свойств донных осадков и их сорбционной способности. Происходящие на поверхности раздела «вода – донные осадки» сложные физические, химические и биологические процессы могут изменять физическое и химическое состояние углеводородов. При этом связанные с взвешенными частицами НП могут вновь перейти в толщу воды.

Основную часть дна Одесского района СЗЧМ занимает палеодолина Днепра, протянувшаяся узким желобом от Днепро-Бугского лимана на запад и отделяющая Одесскую банку от прибрежного склона (рис.1). У запад-

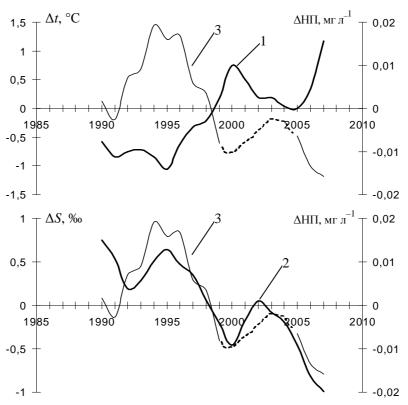


Рис. 3. Межгодовые изменения отклонений от нормы (среднего многолетнего значения ряда) среднегодовой температуры воды (1), отклонений от нормы среднегодовой солености (2) на ГМС Одесса-порт и отклонений от нормы среднегодового содержания НП в поверхностном слое Одесского района СЗЧМ (3) (использованы 5-ти летние средние скользящие значения) (штриховая линия – гипотетический участок кривой).

ного края банки Днепровский желоб принимает меридиональное направление и, расширяясь, образует в центральной части Одесского региона котловину с глубинами около 25 м. В ее илистых осадках и накапливается основная масса НП, адсорбированных на взвешенном веществе и оседающая с ним на дно. Накоплению НП в илах котловины способствует и циклоническая циркуляция вод акватории [11]. Диссипационными ловушками являются также судовые каналы портов и другие углубления дна.

В 1988 – 1999 гг. содержание НП в донных осадках колебалось от 0,1 до 19,4 мг Γ^{-1} сухого грунта. В илистых донных осадках судоходных каналов Одесского и Южного портов среднее содержание НП составило 2,47 мг Γ^{-1} сухого грунта, а в осадках на склонах Одесской котловины 5,7 мг Γ^{-1} сухого грунта. Минимальное содержание НП отмечались в песчаных осадках Одесской банки и прибрежного мелководья: до 0,05 мг Γ^{-1} сухого грунта.

В 2005 г. среднее содержание НП в илистых донных осадках также превышало безопасный уровень загрязнения, достигнув 1,12 мг г $^{-1}$ сухого грунта. В песчаных осадках Одесской банки среднее содержание НП в этот пе

риод составило $0,03~\rm M\Gamma~\Gamma^{-1}$ сухого грунта. В $2006-2009~\rm \Gamma\Gamma$. уровень нефтяного загрязнения постепенно снижался.

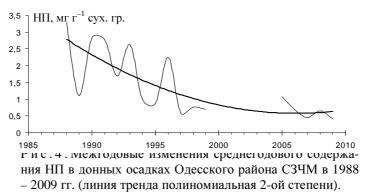
Наиболее загрязнены донные осадки вблизи сбросов городских станций биологической очистки и в судоходных каналах портов. В 1988-1999 гг. содержание НП здесь колебалось от 0,13 до 2,30 мг г $^{-1}$ сухого грунта. В 2005 г. уровень загрязнения этих районов НП несколько вырос, содержание НП колебалось от 0,24 до 2,82 мг г $^{-1}$ сухого грунта. В 2008-2009 гг. нефтяное загрязнение донных осадков Одесского района снизилось и на отдельных станциях незначительно превышало 1,0 мг г $^{-1}$ сухого грунта. В донных осадках на удалении от источников загрязнения в 2006-2009 гг. отмечалось снижение количества НП до содержаний, не оказывающих влияние на донные биоценозы.

В 2006 г. по заказу Одесского порта был проведен мониторинг загрязнения свалок грунта, извлекаемого при углублении судоходных каналов и при расширении порта. На свалке, расположенной в Одесской котловине максимальное содержание НП в илистом осадке составило 1,21 мг г $^{-1}$ сухого грунта, среднее 0,48 мг г $^{-1}$ сухого грунта.

Качественный состав НП зависит от гранулометрического состава донных осадков. Тяжелые углеводороды алканового ряда и продукты деградации полиароматических, полициклических и других органических соединений в виде смол и асфальтенов накапливаются в илистых донных осадках глубоководных мористых станций [9].

В 1988-2009 гг. наблюдается межгодовая тенденция к снижению содержания НП в донных осадках Одесского района СЗЧМ, особенно заметная в 2005-2009 гг. (рис.4). Возможно, это следствие снижения содержания НП в водах акватории в этот период.

Выводы. Наиболее загрязненными НП зонами Одесского района СЗЧМ являются места сброса сточных вод со станций очистки «Северная» и «Южная» и судоходные каналы Одесского порта, судоремонтного завода и нефтегавани. Это свидетельствует о постоянном поступлении значительных объемов НП. Изменения в пространственном распределении, сезонной и многолетней динамике содержания НП, произошедшие в 2005 – 2009 гг., по сравнению с 1988 – 1999 гг., могут быть следствием биохимических процессов, происходящих в морской среде. В целом по району в 1988 – 2009 гг. произошло уменьшение уровня нефтяного загрязнения вод и донных осадков. Это, по-видимому, связано с увеличением способности моря к самочищению вследствие повышения среднегодовой температуры воды и понижения среднегодовой солености. В межгодовой изменчивости содержания НП в поверхностном слое района выделяются фазы увеличения и уменьшения, синхронные аналогичным фазам изменения среднегодовой



температуры и солености воды. Это позволяет говорить о том, что климатические изменения последних лет, ведущие к межгодовым изменениям температуры воды и солености, дают отклик и в межгодовых изменениях уровня нефтяного загрязнения вод Одесского района СЗЧМ.

Список литературы

- 1. *Патин С.А.* Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа.— М.: ВНИРО, 1997.— 349 с.
- 2. Савин П.Т., Доценко С.А., Подплетная Н.Ф. Особенности распределения нефтепродуктов и органического вещества в донных отложениях Одесского региона северо-западной части Черного моря // Наук. зап. Терноп. пед. ун-ту.— Серія біологія. Спец. випуск: гідроекологія.— 2005.— 4(27).— С.205-207.
- 3. Доценко С.А., Подплетная Н.Ф., Савин П.Т. Гидрологический режим и современное состояние нефтяного загрязнения моря у берегов Одессы // Вісн. Одеського держ. екол. ун-ту.— 2009.— вип.7.— С.210-216.
- 4. Доценко С.А., Подплетная Н.Ф., Савин П.Т. Нефтяное загрязнение моря у берегов Одессы // Междунар. научн. конф. «Геология, география и экология океана». 8-11.06 2009 г.— Ростов-на-Дону, 2009.— С.99-102.
- 5. *Руководство* по методам химического анализа морских вод / Под ред. С.Г. Орадовского // Л.: Гидрометеоиздат, 1977.— С.118-127.
- 6. *Методические* указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях № 43.– М.: Гидрометеоиздат, 1979.– С.14-16.
- 7. *Биологические* аспекты нефтяного загрязнения морской среды (Под ред. О.Г. Миронова).– Киев: Наукова думка, 1988.– 248 с.
- 8. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар: ФГУП «АзНИИРХ», 2007. С.91-98.
- 9. *Савин П.Т., Подплетная Н.Ф.* Сравнительная характеристика нефтяного загрязнения прибрежных и мористых районов Одесского региона // Проблемы управления и устойчивого развития прибрежной зоны моря.— Геленджик, 2007.— С.278-280.
- 10. Доценко С.А., Адобовский В.В., Никаноров В.А. Современные тенденции изменения температуры и солености воды в прибрежной зоне Одесского региона Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.— Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009.— вып.20.— С.180-184.

227

11. Доценко С.А., Тучковенко Ю.С. Одесский регион. Гидрологический режим и циркуляция вод (глава 3.1) // Северо-западная часть Черного моря: биология и экология.— Киев: Наукова думка, 2006.— С.445-451.

Материал поступил в редакцию 11.11.2011 г.

АНОТАЦІЯ. Показані основні тенденції зміни рівня нафтового забруднення вод і донних опадів Одеського району північно-західної частини Чорного моря за результатами досліджень, виконаних в 1988—1999 і 2005—2009 рр. Одеською філією Інституту біології південних морів НАН України.

ABSTRACT. The basic tendencies of change of petroleum contamination level of waters and bottom sediments of the Odessa district in the north-western Black sea are shown on results the researches executed in 1988 – 1999 and 2005 – 2009 by the Odessa Branch of Institute of Biology of South Seas of NAS of Ukraine.