

УДК 551.46

**Г. Н. Шихалеева, А. А. Эннан, О. Д. Чурсина, И. И. Шихалеев,
И. С. Кузьмина**

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека
ул.Преображенская, 3, г. Одесса. 65082, Украина, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ИССЛЕДОВАНИЯ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

Представлены результаты многолетних (2000-2012 гг.) исследований уровня загрязнения поверхностного слоя донных отложений Куяльницкого лимана тяжёлыми металлами (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Показано, что пространственное распределение металлов зависит как от расположения локальных источников антропогенного загрязнения, так и механического состава и типов донных отложений. Выполнена оценка уровня техногенного загрязнения методом сравнения среднесуточных и среднегодовых концентраций с природными кларками литосферы и величинами ПДК (ОДК) для почв.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, донные отложения, тяжёлые металлы, уровень загрязнения, пространственное распределение металлов.

Актуальность исследований уровня загрязнения Куяльницкого лимана (Кл) тяжёлыми металлами (ТМ) обусловлена уникальностью и богатством его природных ресурсов и необходимостью их вовлечения в развитие рекреационно-туристической индустрии Одесского региона.

Наиболее опасными поллютантами, оказывающими воздействие на все компоненты водной экосистемы являются тяжёлые металлы, период полураспада которых в зависимости от вида металлов варьирует в широких пределах: от 13 (Cd) до 5900 (Pb) [1]. В условиях усиления антропогенного прессинга и глобальных климатических изменений в водной экосистеме протекают сложные физико-химические и биохимические процессы. При этом ТМ вовлекаются в сложные и до конца не изученные цепи миграции и, в конечном итоге, аккумулируются в донных отложениях (ДО), что создает угрозу вторичного загрязнения водной среды. Содержание и поведение ТМ в ДО Кл изучены недостаточно. В литературе представлены данные лишь некоторых фрагментарных наблюдений, выполненных на локальном участке Куяльницкого месторождения лечебных сульфидных илов [2-4].

В настоящей работе представлены результаты регулярных наблюдений за уровнем загрязнения ДО по всей площади Кл в период 2000-2012 гг., полученные во время комплексного мониторинга природной экосистемы бассейна Кл, проводимого ФХИЗОСИЧ, начиная с 2000 г.

Материалы и методы

По данным регулярных полевых исследований, выполненных в акватории Кл и охватывающих различные сезоны 2000-2012 гг., проведен анализ состояния загрязнения поверхностного слоя ДО ТМ (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Пробы ДО отбирались из поверхностного слоя (0-20 см) по сети 14 станций постоянного мониторинга в акватории Кл на площадках, расположенных вдоль береговой линии на расстоянии 100-150 м от уреза воды (рис.1).

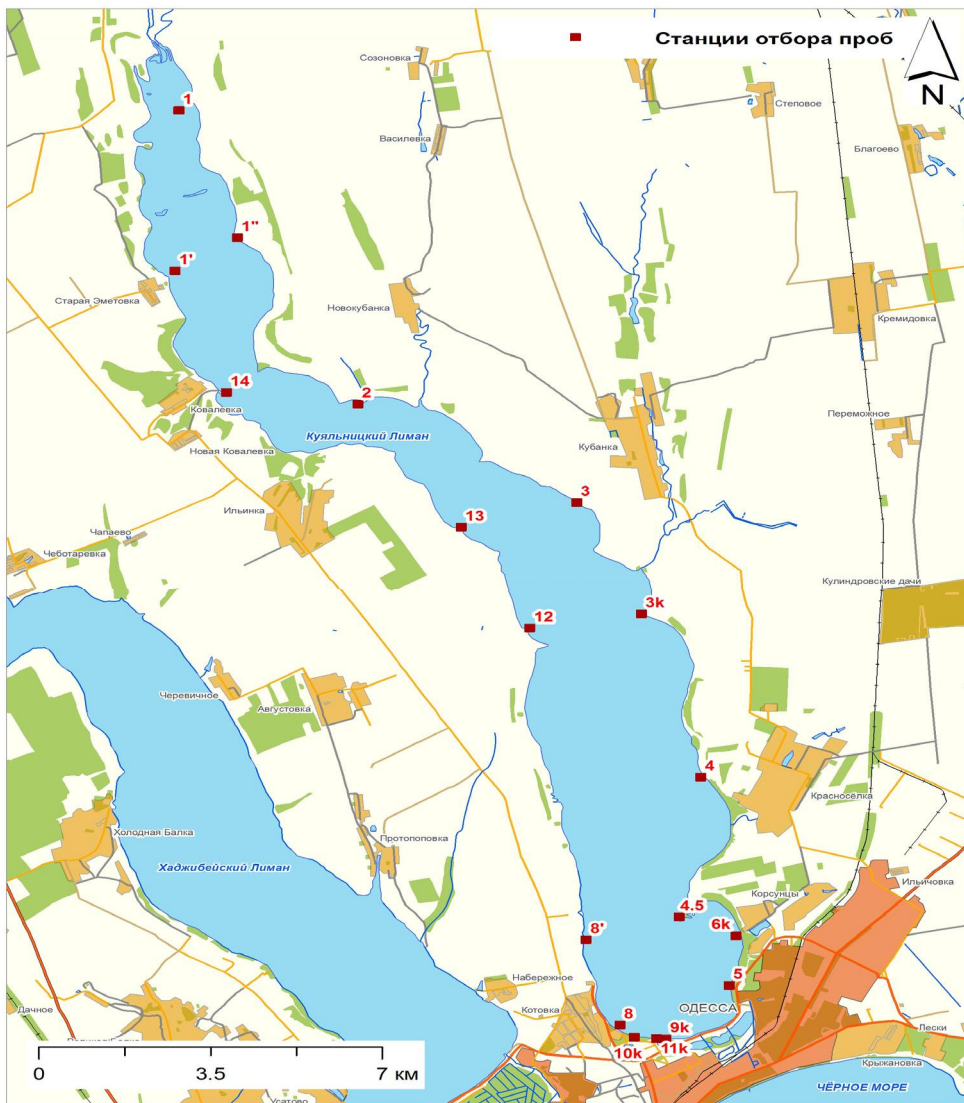


Рис. 1 Карта-схема станций отбора проб ДО в акватории Кл

Всего для анализа отобрано 255 проб. Определение валовых и подвижных форм Cu, Mn, Zn, Cr, Cd, Pb, V осуществлялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрофотометре «Сатурн-3» с графитовой приставкой «Графит-2» [5].

Пробы перед анализом предварительно высушивались до постоянной массы при температуре 105 °С. Расчет содержания металлов проводили в пересчете на сухое вещество.

Результаты и их обсуждение

ДО Кл в основном представлены серыми и черными илами. Механический состав и краткое описание мест отбора проб ДО представлены в табл.1

Таблица 1

Характеристика ДО Куяльницкого лимана

№ станции отбора проб	Тип грунта	Цвет	Описание места отбора (см. рис.1)
1	Ил	Черный	траверз с. Севериновка
1'	Ил	Черный	траверз с. Старая Эметовка, правый берег Кл
1''	Ил	Черный	траверз с. Старая Эметовка, левый берег Кл
2	Ил	Черный	траверз с. Новокубанка, левый берег
3 и 3 к	Илистый песок с включениями ракушняка	Темно-серый	р-н с.Кубанка, левый берег Кл
4	Ил с включениями ракушняка	Темно-серый	р-н с.Красноселка, левый берег Кл
5	Ил и мелкозернистый песок; Мелко- и средне-зернистый песок, обломочный материал	Черный; Темно-серый и черный	Южная часть, р-н дамбы левый берег Кл
6 к	Илистый песок	Темно-серый	р-н с.Корсунцы, левый берег Кл
8	Ил и мелко-зернистый песок; илистый песок	Светло-серый; Темно-серый	р-н Пирса санатория им. Пирогова
9к	Мелко- и средне-зернистый песок, обломочный материал	Серый, темно-серый	Южная оконечность лимана, в районе впадения водотока из системы прудов Пересыпи
12	Илистый песок	Темно-серый	траверзе с. Августовка, правый берег Кл
13	Ил Илистый песок	Темно-серый	траверз с. Кубанка, правый берег
14	Ил	Черный	р – н с. Ковалевка, правый берег Кл

В механическом составе поверхностного (0-20 см) слоя донных отложений северной оконечности (ст. 1, 1', 1'') и центральной части (2,14, 12, 13, 4, 3, 3к) преобладают илистые фракции, в южной части (5, 6к, 8, 9к) фиксируются значительные включения песчаных фракций.

В целом же, распределение донных осадков по площади дна выглядит следующим образом: от центральной оси лимана к его периферийным участкам наблюдается последовательная смена от более тонких осадков – илов к осадкам алевритовой и песчаной размерности.

Активная реакция среды водных вытяжек донных отложений в этот период изменялась от слабокислой до слабощелочной (5,63-8,51) при среднемноголетнем – 7,63, окислительно-восстановительный потенциал изменялся от минус 48 до минус 133 мВ (при среднемноголетнем – минус 80,2 мВ), влажность – от 16,5 до 39,7 % (при среднемноголетнем – 28,9 %), содержание органического вещества – от 1,2 до 35,6 % (при среднемноголетнем – 10 %). Причем, более низкое содержание органического вещества характерно для ДО южной части Кл. Согласно классификации [6] ДО лимана отнесены к II-му классу – восстановительных илов, для которых характерно высокое содержание органических веществ, дефицит содержания кислорода в воде и, как следствие, преобладание в геохимическом спектре илового субстрата не окисленных форм металлов, придающих субстрату характерный серый или сизый цвет.

Данные о содержании валовых форм тяжелых металлов в поверхностном слое ДО Кл представлены в табл. 2.

Таблица 2

Статистические характеристики содержания валовых форм металлов в ДО Кл, мг/кг сухого вещества (n=255)

Металл	X (lim)*	σ_x	S _x
Cu	18,6 (1,3 – 79,5)	7,65	0,41
Pb	15,1(1,3 – 60,4)	10,89	0,72
Cd	0,85 (0,096 – 3,070)	0,48	0,032
Cr	3,59 (0,34 – 15,76)	2,88	0,192
V	56,6 (2,1-236,0)	40,5	2,70
Zn	56,1 (2,7 – 304,8)	41,4	2,76
Mn	7,2(2,1-19,2)	4,63	0,31

* X (lim)*- средняя величина за период 2000-2012 гг. (пределы колебаний), σ_x - стандартное отклонение, S_x - ошибка среднего.

Пространственное распределение металлов в поверхностном слое по площади Кл представлено на рис.2, 3.

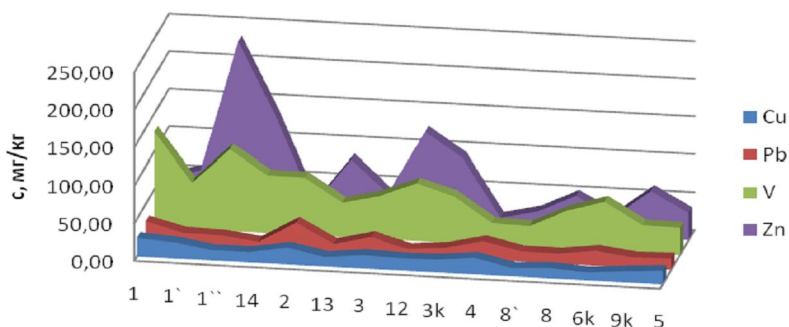


Рис. 2. Распределение валовых форм Cu ,Pb, V, Zn в ДО Кл по станциям наблюдений (по среднемноголетним за 2000-2012 гг. данным)

Как видно из рис. 2, 3, пространственное распределение исследуемых металлов по акватории Кл характеризуется неоднородностью. Об этом свидетельствуют также значения средних и экстремальных концентраций (табл. 2). Максимальные концентрации Zn и V наблюдаются в ДО северной оконечности лимана, Cu – в северной и центральной, Pb и Cd – в северной и южной частях лимана (рис.1-3). Металлы в порядке убывания их концентраций в поверхностном слое ДО Кл располагаются следующим образом: в верховье – $V > Zn > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$; центральной части – $Zn > V > Cu \geq Pb > Mn \geq Cr > Cd$; южной части – $V \geq Zn > Pb \geq Cu > Mn \geq Cr > Cd$.

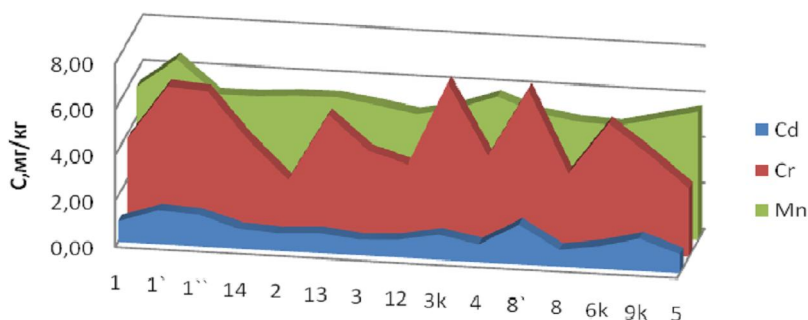


Рис. 3. Распределение валовых форм Cd , Cr, Mn в ДО Кл по станциям наблюдений (по среднемноголетним за 2000-2012 гг. данным)

Наблюдаемые нарушения в порядке распределения металлов в поверхностном слое ДО лимана определяются, главным образом, расположением локальных источников антропогенного загрязнения (карьеры по добыче песка в верховьях лимана, сельхозугодья, АЗС и объездная дорога вдоль южной оконечности Кл, стоянки транспортных средств в местах отдыха на побережье лимана и др.), механическим составом и типом ДО (табл. 1).

Анализ данных исследований последнего десятилетия показал, что в настоящее время ДО лимана повсеместно загрязнены Cu ,Pb, V, Zn Cd , Cr, Mn. Даже южная часть поверхностного слоя ДО, в составе которого преобладают песчаные

фракции, отличающиеся значительно меньшей аккумулярующей способностью, обогащена тяжелыми металлами.

Для оценки состояния донных отложений (включая и лечебные илы) чаще всего используют санитарно-гигиенические нормы загрязняющих веществ в почвах [7], так как до настоящего времени для донных отложений не разработаны общепринятые нормы ПДК. Учитывая это, нами предложено оценку уровня загрязнения ДО металлами проводить по коэффициенту концентрирования K_k (соответствующему кратности превышения кларка литосферы) [8] и коэффициенту опасности K_o (соответствующему кратности превышения санитарно-гигиенических нормативов для почв).

Результаты расчетов коэффициентов концентрирования и коэффициентов опасности, а также значения природных кларков и величины ПДК (ОДК) соответствующих элементов для почв представлены в табл. 3.

Таблица 3
Отношения средних за исследуемый период 2000-2012 гг. концентраций металлов к их природному кларку и величине ПДК (ОДК)

Металл	Хср. за период 2000-2012 гг., мг/кг	Хср. за 2012 г.	Кларк литосферы, мг/кг [7]	ПДК (ОДК) в почве, м/кг [8]	* K_k		** K_o	
					2000-2012 гг.	2012 г.	2000-2012 гг.	2012 г.
Cu	18,6	6,8	47	55	0,39	0,14	0,34	0,12
Pb	15,1	3,7	16	32	0,94	0,23	0,47	0,12
Cd	0,85	0,27	0,13	2	6,54	2,08	0,43	0,14
Cr	3,6	1,4	83	100	0,043	0,017	0,036	0,014
V	56,6	8,9	83	150	0,66	0,11	0,38	0,06
Zn	56,1	82,5	70	100	0,80	1,18	0,56	0,83
Mn	7,2	4,4	1000	1500	0,0072	0,0044	0,0048	0,0029

$$* K_k = \frac{X_{\text{ср}}}{\text{Кларк}}; \quad ** K_o = \frac{X_{\text{ср}}}{\text{ПДК (ОДК)}}$$

Расчеты показали, что среднесулетние (за 2000-2012 гг.) концентрации металлов превышают их кларки по Cd. По средним за 2012 г. концентрациям наблюдаются превышения кларковых значений по Cd и Zn.

Коэффициенты опасности, рассчитанные по среднесулетним и среднегодовым за 2000-2012 гг. концентрациям для всех исследуемых металлов не превышают 1. По максимальным концентрациям наблюдались превышения санитарно-гигиенических норм для почв в основном по веществам первого класса опасности (Pb в 12% случаев, Zn в 10 % случаев, Cd в 7 % случаев).

Выводы

Мелководность лимана, ограниченный водообмен и структура илов Кл способствуют аккумуляции ТМ в ДО.

Выполненные исследования позволили получить данные о пространственном распределении тяжелых металлов в поверхностном (0-20 см) слое ДО по площади Кл и оценить современный уровень загрязнения акватории лимана.

Показано, что во всех пробах ДО присутствуют тяжелые металлы (V, Zn, Pb, Cd, Mn, Cu). Причем наиболее высокий уровень загрязнения выявлен среди элементов первого класса опасности (Pb, Zn, Cd).

Установлено, что средние концентрации для всех исследуемых металлов, за исключением кадмия и цинка, не превышают геохимического фона, а максимальные концентрации Pb, Zn, Cd, V превышают как геохимический фон, так и ПДК для почв.

По результатам пространственного распределения металлов по площади Кл определены участки повышенного содержания техногенных металлов (V, Zn, Pb, Cd).

Учитывая довольно высокую сорбционную способность ДО Кл, они могут служить интегральным индикатором техногенной нагрузки на Кл и его водосбор, так как отражают среднее загрязнение за длительный период.

Литература

1. *Химия окружающей среды* / Под ред. Бокриса Дж. М.: Химия, 1982. – 672 с.
2. Нікіпелова О.М. Роль гранулометричного складу мулових пелоїдних систем при їх бальнеологічній оцінці // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62). – № 1. – С. 188-200.
3. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинец С.К. и др. Комплексный мониторинг Куяльницкого лимана/ Материали наук.- практ. конф. «Моніторинг навколишнього середовища, наук.-метод., нормат., техн. забезпечення» (Коктебель (Крим), 18-22 вересня 2006 р.). – С. 35-38.
4. Г.Н. Шихалева, А.А. Эннан, С.К. Бабинец, О.Д. Чурсина. Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана // Вісник ОНУ імені Мечникова. Хімія. – 2009. – Т. 14. – Вип. 11. – С. 81-91.
5. РД 52.30.556-95. Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложениях и взвеси. – М.: Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1996. – 50 с.
6. Перельман А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М. : Астрель – 2000, 1999. – 768 с.
7. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры// Геохимия. 1962, №7.- С.555-571.
8. *Охрана природы. Почвы*: Сб. ГОСТов. // М.: ИПК Издательство стандартов.–2000.

Г. М. Шихалсєва, А. А. Еннан, О. Д. Чурсіна, І. І. Шихалсєв, І. С. Кузьміна
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища і людини
вул. Преображенська, 3, м. Одеса, 65082, Україна, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНЯ ЗАБРУДНЕННЯ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ

Резюме

Наведено результати багаторічних (2000-2012 рр.) досліджень рівня забруднення поверхневого шару донних відкладень Куяльницького лиману важкими металами (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn). Показано, що просторовий розподіл металів залежить як від розташування локальних джерел антропогенного забруднення, так і механічного складу і типів донних відкладень. Виконано оцінку рівня техногенного забруднення методом порівняння середньобаторічних та середньорічних концентрацій з природними кларками літосфери і величинами ГДК (ОДК) для ґрунтів.

Ключові слова: Куяльницький лиман, донні відкладення, важкі метали, рівень забруднення, просторовий розподіл металів.

**G. N. Shykhalyeyeva, A. A. Ennan, O. D. Chursina, I. I. Shykhalyeyev,
I. S. Kuzmina**

Physical-Chemical Institute of the Environment and Human Protection,
3, Preobrazhenskaya St., 65082, Odessa, Ukraine, e-mail: i.l.monitoring@rambler.ru

STUDY OF THE KUYALNIK ESTUARY BOTTOM SEDIMENTS POLLUTION BY HEAVY METALS

Summary

The results of long-term (2000 to 2012) studies of bottom sediments pollution levels in the Kuyalnik estuary by heavy metals (Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, V, Mn) are presented. It is shown that the spatial distribution of metals depends on the location of the local sources of anthropogenic contamination and mechanical structure and the types of sediment. The evaluation of the level of technogenic pollution by comparing the long-term average and mean annual concentrations with the natural clarkes of lithosphere and the MAC for soils carried out.

Keywords: Kuyalnik estuary, sediments, heavy metals, pollution levels, spatial distribution of heavy metals.