

628.3
Э 40

— А. А. Клёнкин, И. Г. Корпакова —
Л. Ф. Павленко, З. А. Темердашев —

**ЭКОСИСТЕМА
АЗОВСКОГО МОРЯ:
антропогенное
загрязнение**



А. А. Клёнкин, И. Г. Корпакова
Л. Ф. Павленко, З. А. Темердашев

ЭКОСИСТЕМА АЗОВСКОГО МОРЯ: АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

80-летию ФГУП «АзНИИРХ» посвящается



ФГУП «АзНИИРХ»

Краснодар

2007

УДК 574.5 (262.54)

ББК 28.082

М 545

Издается по решению Ученого совета ФГУП «АзНИИРХ»

Рецензенты:

член-корр. РАН, доктор химических наук

О. А. Штигун

профессор, доктор биологических наук

С. П. Воловик

М 545 **Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение** / А. А. Клёнкин, И. Г. Корпакова, Л. Ф. Павленко, З. А. Темердашев. – Краснодар, 2007. – 324 с. 500 экз.

ISBN 978-5-9900692-7-5

В монографии опубликованы результаты исследований загрязненности экосистемы Азовского моря приоритетными токсикантами за период с 1985 по 2006 г. Рассмотрены закономерности динамики загрязнения Азовского моря с учетом этапов изменения экономики страны. Дана характеристика основных источников и масштабов поступления токсикантов в акваторию моря. Представлены многолетние данные по накоплению токсических веществ в органах и тканях промысловых рыб и бентосных организмах.

Выделены районы повышенного антропогенного воздействия на экосистему Азовского моря с использованием нового метода комплексной оценки загрязненности воды и донных отложений.

Книга адресована специалистам, занимающимся анализом состояния водных биоресурсов и среды их обитания, вопросами охраны водных экосистем, студентам, изучающим проблемы экологии морских водоемов, охраны объектов окружающей среды.

УДК 574.5 (262.54)

ББК 28.082

ISBN 978-5-9900692-7-5

© Федеральное государственное предприятие
«Азовский научно-исследовательский институт
рыбного хозяйства» (ФГУП «АзНИИРХ»), 2007

© Коллектив авторов, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение..... | 6 |
| Глава 1. Краткая характеристика экосистемы Азовского моря..... | 9 |
| Глава 2. Основные источники поступления загрязняющих веществ в экосистему Азовского моря..... | 16 |
| 2.1. Речной сток..... | 16 |
| 2.2. Атмосферные осадки и эоловые выпадения..... | 22 |
| 2.3. Судоходство..... | 30 |
| 2.4. Дноуглубительные работы и дампинг грунта..... | 43 |
| Глава 3. Мониторинг загрязнения Азовского моря и его методическое обеспечение..... | 46 |
| Глава 4. Характеристика и закономерности динамики загрязнения экосистемы Азовского моря..... | 59 |
| 4.1. Загрязнение нефтепродуктами..... | 59 |
| 4.1.1 Влияние нефтяного загрязнения на водные биологические ресурсы..... | 59 |
| 4.1.2. Поведение нефти и нефтепродуктов при их поступлении в водные объекты..... | 62 |
| 4.1.3. Динамика нефтяного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря в период 1985–2006 гг. | 63 |
| 4.1.4. Биогенные углеводороды в экосистеме Азовского моря и их роль в оценке нефтяного загрязнения..... | 78 |
| 4.2. Загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ)..... | 98 |
| 4.2.1. Влияние полиароматических углеводородов на водные биологические ресурсы..... | 99 |
| 4.2.2. Физико-химические процессы трансформации ПАУ при их поступлении в водные объекты..... | 100 |
| 4.2.3. Динамика загрязнения полиароматическими углеводородами воды и донных отложений Азовского моря..... | 101 |
| 4.3. Загрязнение пестицидами..... | 114 |
| 4.3.1. Влияние пестицидного загрязнения на водные биологические ресурсы..... | 114 |
| 4.3.2. Динамика пестицидного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря в период 1985–2006 гг. | 118 |

| | |
|--|-----|
| 4.4. Загрязнение полихлорбифенилами | 133 |
| 4.4.1. Влияние полихлорбифенилов на водные биологические ресурсы | 133 |
| 4.4.2. Динамика загрязнения полихлорбифенилами воды и донных отложений Азовского моря в 1988–2006 гг. | 135 |
| 4.5. Загрязнение тяжелыми металлами | 138 |
| 4.5.1. Влияние тяжелых металлов на водные биологические ресурсы | 139 |
| 4.5.2. Динамика загрязнения воды и донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами в 1985-2006 гг. | 141 |
| Глава 5. Накопление токсикантов в органах и тканях промысловых рыб и бентосных организмах..... | 171 |
| 5.1. Промысловые рыбы | 172 |
| 5.1.1. Осетр | 173 |
| 5.1.2. Севрюга..... | 187 |
| 5.1.3. Белуга..... | 190 |
| 5.1.4. Судак..... | 192 |
| 5.1.5. Сельдь | 202 |
| 5.1.6. Пиленгас | 207 |
| 5.1.7. Камбала-калкан..... | 212 |
| 5.1.8. Тарань | 216 |
| 5.1.9. Лещ..... | 219 |
| 5.1.10. Бычки | 220 |
| 5.1.11. Тюлька, килька, хамса, барабуля, ставрида | 224 |
| 5.2. Бентосные организмы | 228 |
| 5.2.1. Накопление нефтяных углеводородов..... | 229 |
| 5.2.2. Накопление хлорорганических соединений | 230 |
| 5.2.3. Накопление тяжелых металлов | 231 |
| Глава 6. Зоны экологического риска в экосистеме Азовского моря, обусловленные современным уровнем антропогенного воздействия | 236 |
| 6.1. Комплексная оценка загрязненности водной толщи Азовского моря приоритетными токсикантами в период 2000–2006 гг. | 236 |
| 6.1.1. Нефтяное загрязнение | 238 |
| 6.1.2. Загрязнение хлорорганическими пестицидами ... | 241 |
| 6.1.4. Загрязнение полихлорбифенилами | 243 |
| 6.1.5. Загрязнение тяжелыми металлами..... | 244 |
| 6.2. Оценка комплексной загрязненности водной толщи Азовского моря в период 2000–2006 гг. приоритетными токсикантами – комплексная загрязненность воды (КЗВ)..... | 247 |

| | |
|--|-----|
| 6.3. Новый подход к оценке загрязненности донных отложений Азовского моря | 258 |
| 6.4. Оценка загрязнения донных отложений Азовского моря приоритетными токсикантами в период 2000-2006 гг. | 273 |
| 6.4.1. Нефтяное загрязнение..... | 273 |
| 6.4.2. Загрязнение хлорорганическими пестицидами... | 276 |
| 6.4.3. Загрязнение полихлорбифенилами..... | 279 |
| 6.4.4. Загрязнение тяжелыми металлами | 281 |
| 6.5. Оценка уровня загрязнения донных отложений Азовского моря комплексом приоритетных токсикантов по величине индекса загрязненности донных отложений (ИЗД) в период 2000–2006 гг. | 285 |
| 6.6. Обобщенный анализ комплексной загрязненности воды и донных отложений Азовского моря и выявление районов экологического риска..... | 298 |
| Список литературы | 302 |

ВВЕДЕНИЕ

Азовское море в силу физико-географических и климатических характеристик, а также своего геологического прошлого характеризуется рядом уникальных особенностей и отличается от других морей Мирового океана: малыми размерами, глубиной и объемом водного бассейна, слабым водообменом с другими морями, высоким вкладом и ролью речного стока в формировании океанографического (соленость, газовый, биогенный и гидрохимический режимы, другие параметры) и биологического (состав населения, продуктивность, экологические отношения) облика экосистемы. Бассейн Азовского моря охватывает один из наиболее плотно заселенных регионов Российской Федерации и Украины. К началу 1990-х годов здесь проживало около 33 млн. человек, было сосредоточено до 12% производственных мощностей по отдельным видам хозяйственной деятельности, производилось 11–17% сельскохозяйственной и промышленной продукции. Столь значительное развитие хозяйственной деятельности в бассейне повлекло существенные негативные последствия экологического плана, тем более что по существу во второй половине XX века решению региональных и глобальных экологических проблем уделялось недостаточное внимание. На экологическое состояние бассейна существенно повлияли такие факторы антропогенного воздействия, как строительство большого количества плотин, неблагоприятное изменение гидрографа поверхностного стока, многочисленные водозаборные сооружения, поступление в акваторию моря большого количества токсических веществ, микробиологическое загрязнение водоема, вселение экзотических организмов, огромные объемы дампинга грунтов. Эти мероприятия привели к тому, что продуктивность Азовского моря за последнее пятидесятилетие резко снизилась, уловы рыбы здесь сократились со 150–220 тыс. т в 1960–1980-е годы до 15–20 тыс. т к концу XX столетия.

В научной литературе описаны множество экспериментальных материалов и данных натурных исследований, свидетельствующих о различных нарушениях экологического состояния водоемов, физиологического состояния гидробионтов и рыб, патологических деформациях регенеративной функции, иммунной системы и генетического аппарата рыб под действием поллютантов. В значительной степени качественное состояние промысловой ихтиофауны, ее способность к воспроизводству полноценного и жизнестойкого потомства, определяется качеством среды обитания, загрязнением ее вредными веществами. Установление количественных зависимостей между загрязнением среды, поступлением в море различных поллютантов и потерями биоресурсов является одной из наиболее актуальных задач рыбохозяйственной науки. Решение ее непосредственно зависит от того, насколько полно и точно полу-

чаемая информация о распространении и динамике состава поллютантов в основных элементах экосистемы отражает ее реальное состояние. Благодаря М. К. Спичаку (зам. начальника, а затем начальника управления науки Минрыбхоза СССР, в дальнейшем Госкомрыболовства РФ) институт был оснащен современным оборудованием для проведения гидрохимических исследований. Профессором А. Д. Семеновым в ФГУП «Азовский НИИ рыбного хозяйства» (ФГУП «АзНИИРХ») был создан специализированный отдел для проведения мониторинга загрязнения р. Дон и Азовского моря. Благодаря этому, а также сотрудникам отдела качества водной среды, с начала 1980-х годов прошлого века были существенным образом расширены системные наблюдения по загрязнению среды и гидробионтов в рамках рыбохозяйственного мониторинга Азовского моря. При этом значительно расширился перечень контролируемых показателей, определяющих экологическое состояние моря. По известным причинам объемы мониторинга состава, распределения и динамики загрязняющих веществ в среде обитания гидробионтов в последние годы сократились. Академические институты России и Украины практически полностью прекратили свои исследования в Азовском море. Гидрометслужба России ограничила наблюдения Таганрогским заливом и небольшим Прикубанским районом моря. Сократилась и стала труднодоступной информация сети наблюдений Гидрометслужбы и других учреждений Украины. Практически единственной организацией, продолжающей проводить наблюдения за загрязнением моря в полном объеме, остался ФГУП «АзНИИРХ».

В настоящей работе приводятся данные и обсуждаются результаты по изучению состояния среды в экосистеме Азовского моря, динамике и структуре загрязняющих веществ и накоплению их в гидробионтах. На основе анализа накопленного экспериментального материала и литературных данных обсуждаются методические подходы, в том числе новые, по комплексной оценке экологического состояния Азовского моря.

В работе использованы результаты многолетних исследований сотрудников лаборатории аналитического контроля водных экосистем ФГУП «АзНИИРХ» по состоянию экосистемы Азовского моря, в том числе степени загрязнения водной среды и донных отложений приоритетными поллютантами (пестицидами, нефтепродуктами, тяжелыми металлами и др.) и накопления этих веществ в промысловых рыбах и кормовых организмах.

Перечень загрязняющих веществ разных классов, обнаруженных и идентифицированных к настоящему времени в воде и донных отложениях Азовского моря, насчитывает более 300 соединений. Из приоритетных загрязняющих веществ по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности и распространенности, частоте встречаемости) для Азовского моря характерны нефтепродукты, пестициды, ряд тяжелых металлов.

При подготовке настоящей книги, авторы использовали также материалы, в том числе первичные, любезно предоставленные Л. И. Коротковой (хлорорганические пестициды и полихлорбифенилы), Г. В. Скрыпник (нефтепродукты и полициклические ароматические углеводороды), И. В. Кораблиной (тяжелые металлы) и отдела физиолого-биохимического мониторинга по характеристике физиологического состояния рыб. Коллектив авторов выражает искреннюю благодарность указанным и другим сотрудникам ФГУП «АзНИИРХ», принимавших участие в сборе и обработке материалов, а также дирекции института, разрешившей использовать имеющиеся и архивные данные для подготовки настоящей монографии.

ГЛАВА 1. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭКОСИСТЕМЫ АЗОВСКОГО МОРЯ

Более полутора столетий тому назад известный исследователь южных морей России Н. Я. Данилевский [1] писал: «благоприятные сочетания земли, воды и атмосферы» создают в Азовском море такие хорошие условия, что «оно в 100 раз богаче рыбой, чем Каспий». Действительно, даже в середине 30-х гг. XX столетия в Азовском море добывалось более 300 тыс. т рыбы (85 кг с каждого гектара акватории). Это наиболее высокий показатель для морей СССР и Мирового океана. Причем, в этот период промысловые запасы использовались не полностью, и уловы могли быть почти в 2 раза выше [2].

Азовское море расположено на юге Европейской части Российской Федерации, является полузамкнутым внутренним водоемом и относится к системе Средиземноморского бассейна Атлантического океана. Площадь моря составляет около 39 тыс. км², объем при среднем многолетнем уровне – 320 км³, средняя глубина – около 7 м [3]. На основании физико-химической характеристики водной массы и ряда биологических особенностей Азовского моря Н. М. Книпович [4, 5] определил его положение как промежуточное между морскими и пресными водоемами.

Мелководность и континентальность Азовского моря обуславливают его сравнительно небольшую теплоемкость, динамичность термического режима. По среднемноголетним показателям температура воды изменяется от отрицательной в январе–феврале до 25°C в июле–августе. Самые высокие значения температуры воды на береговых станциях в разных районах моря составляют 29,3–32,8°C. Характерной особенностью термического режима являются резкие колебания температуры воды во времени: в течение нескольких суток она может увеличиться или уменьшиться на 2–3 или более градусов [3].

В холодное время года большая часть акватории моря покрывается льдом. В суровые зимы ледовый покров сплошной, в мягкие – лед образуется лишь на мелководьях. Наибольшего охлаждения морская вода достигает обычно в феврале.

Весна в Азовском море начинается в марте и оканчивается в апреле–начале мая. За начало весны условно принимается дата устойчивого перехода воды через 3°C, за конец – через 15°C [6]. Этот период характеризуется весьма неустойчивым теплонакоплением, значительными перепадами температуры воды и частым возвратом холодов.

Малые глубины моря обеспечивают хороший прогрев всей толщи воды. Разность температуры поверхностного и придонного горизонтов обычно невелика, однако в маловетренную погоду может отмечаться резкая температурная, а также солевая стратификации.

Над акваторией моря чаще дуют ветры восточной и западной четвертей горизонта. В холодное время года преобладают восточные и северо-восточные ветры, в теплое – юго-западные и северо-западные. Штормы чаще всего возникают в холодное время при восточном ветре.

Бассейн Азовского моря расположен в зоне недостаточного увлажнения, что в значительной мере усугубило негативные последствия антропогенной утилизации речного стока, который является одной из основных составляющих водного баланса этого водоема.

В последнее десятилетие объем речных вод, поступающих в море, в среднемноголетней композиции составляет 34,9 км³. Это соответствует 60% обеспеченности стоком и лишь на 14% ниже среднемноголетнего объема речных вод, поступавших в море до зарегулирования рек (1951 г.). Согласно критериям управления водным стоком [7, 8], этот объем соответствует нижнему пределу экологически допустимого уровня поступления речных вод в Азовское море и обеспечивает так называемое переходное состояние экосистемы, когда отмечаются достаточно ощутимые, но обратимые изменения её функциональных основных характеристик.

Одним из наиболее очевидных последствий антропогенной утилизации стока рек является изменение гидрографа поступления речных вод в море. Это относится к водным ресурсам р. Дон, которые, по классификации Б. Д. Зайкова [9], входят в восточно-европейский подтип рек с весенним половодьем и низкой меженью в остальную часть года.

Характер внутригодового распределения стока Кубани, влияние которого наиболее выражено в восточном районе моря, после зарегулирования практически сохранился, так как естественная сезонная водность её близка к графику хозяйственного водопотребления [10, 11].

Солевой баланс Азовского моря складывается под влиянием поступления вод с речным стоком, притоков из Черного моря и Сиваша. Решающую роль в запасе солей в Азовском море играет двусторонний обмен ими через Керченский пролив, а «истинным регулятором» этого процесса является речной сток [11]. В последние годы отмечено снижение роли черноморского стока в формировании солевой составляющей азово-морских вод, следствием чего стала однонаправленная тенденция снижения солености в Азовском море [8].

Неуклонное снижение солёности азовоморских вод началось с 1977 г. в условиях роста объема речного стока. Средняя скорость снижения солености, по данным А. П. Куропаткина, составляла 0,15‰, в год. В 1994–1997 гг. соленость менялась от 10,6 до 11‰, т. е. была сопоставимой с величинами, отмечавшимися в годы естественного режима стока рек [12]. Экстремально высокий темп распреснения водной толщи Азовского моря отмечен в 1998 г., когда средняя соленость составила 9,98‰.

Соленость азовоморских вод в последние годы (1998–2005) меняется в собственно море от 11,80 до 9,89‰, в Таганрогском заливе – от 4 до 9‰, составляя в среднем 10,78 и 6,47‰, соответственно.

В Азовском море, как и в любом другом объекте Мирового океана, существует тесная функциональная зависимость между населяющими его организмами и динамикой водных масс.

Формирование течений в мелководном Азовском море, в основном, обусловлено тремя факторами: ветровым режимом, стоком впадающих рек и водообменом с Черным морем, проходящим через Керченский пролив. Основная масса донских вод из Таганрогского залива поступает в западном направлении вдоль северного побережья моря. Воды Кубани идут в море через два основных русла, далеко расположенных одно от другого, и не нарушают основного режима перемещения водных масс в прилежащем районе моря. Круговое движение идет вдоль всех прибрежных мелководий, кроме южной части, где сказывается влияние двустороннего водообмена с Черным морем. В центральной части моря с наибольшими глубинами создается обширная застойная зона, омываемая круговыми течениями (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Схема генерального течения в Азовском море по Н. М. Книповичу [13]

При высокой гидродинамической активности, характерной для моря, в последнее десятилетие над его акваторией отмечен пониженный тренд в скорости ветра, и внутригодовые изменения устойчивости водных масс превышают среднемноголетние значения, особенно в летний период. Это способствует формированию обширных зон стратифицированных водных масс, достаточно локальных как во времени, так и в пространстве.

Прозрачность воды в Азовском море (а она среди других морей одна из самых низких) определяется волнением, притоком взвесей с речными водами, количеством планктона. За годы зарегулированного стока экстремально высокие значения прозрачности отмечены в мае 1954 г. [6] и в течение всего сезона 1993 г. [14]. Наибольшая прозрачность, как правило, регистрируется в центральном районе моря, наименьшая – в восточной части Таганрогского залива.

В последние годы прозрачность меняется от 0,5 до 1,0 м в Таганрогском заливе, и от 1,5 до 3 м в собственно море (рис. 1.2).

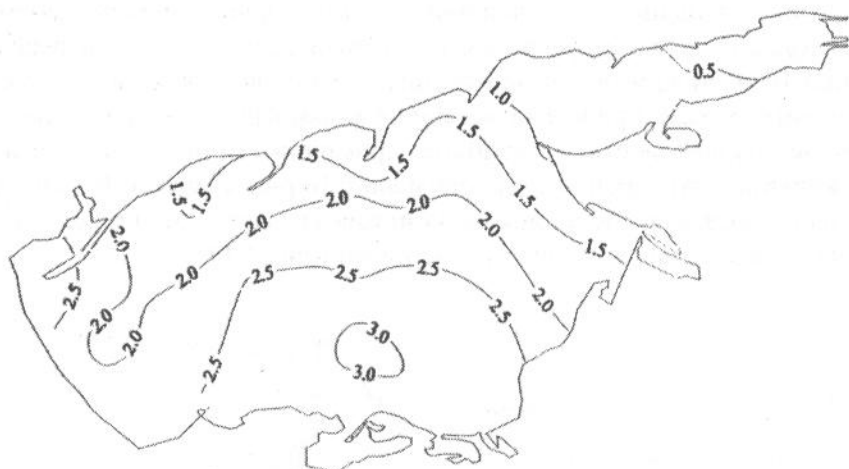


Рис. 1.2. Среднегодовое распределение прозрачности воды Азовского моря за период с 1960 по 2005 гг. [14].

Среди абиотических факторов, определяющих биологическую продуктивность моря, важное место принадлежит концентрации питательных солей. Гидродинамические особенности моря и его хорошая прогреваемость создают предпосылки для быстрой оборачиваемости биогенных веществ. При естественном режиме стока рек скорость оборачиваемости органического вещества была высокой (8 полных циклов в год), что обеспечивало соответствующий уровень биологического продуцирования [15,16].

В связи с антропогенным преобразованием речного стока изменился и режим поступления в море биогенных элементов. Так, до 1952 г. с весенним половодьем Дона в Таганрогский залив выносилось около 70–80% годового биогенного стока реки. Значительная часть биогенных соединений транзитом поступала в собственно море, обеспечивая относительно высокий уровень химических основ продуктивности в пределах его акватории [17].

В весенний период после зарегулирования стока рек поступает лишь около 30–35% годового количества биогенных соединений, подавляющая часть которых потребляется в Таганрогском заливе [18]. С 1952 по 1971 гг. за счет аллохтонной составляющей суммарное поступление соединений азота в сравнении с периодом бытового режима рек [15] возросло почти на 10% и составило 68 тыс. т/год [10].

Анализ многолетних изменений содержания биогенных элементов водной толщи Азовского моря [19] показал четкую тенденцию роста соединений азота после зарегулирования рек, особенно выраженную в Таганрогском заливе. Это связано с увеличением роли антропогенной составляющей в формировании баланса азота, обусловленной химизацией сельского хозяйства в бассейне. В ряду наблюдений можно выделить годы с высокими и низкими концентрациями соединений азота. Наибольшие их концентрации отмечались в 1979–1988 гг. Максимум содержания азота отмечен в Таганрогском заливе, который в силу физико-географических и экономических факторов в большей мере, чем акватория собственно моря, подвержен антропогенному воздействию [19].

В период 1988–1998 гг. как в собственно море, так и в заливе, наметилось снижение азотсодержащих соединений, что связано, прежде всего, со спадом производства на водосборной площади бассейна. По данным Ростовского областного комитета государственной статистики, объемы промышленного производства составили 33%, сельского хозяйства – 38% относительно 1990 г. Существенное снижение антропогенного вклада в формирование химического облика моря определило современные тенденции в динамике биогенных, в том числе азотсодержащих соединений. В 1999–2002 гг. наметился рост концентрации азотсодержащих соединений.

После зарегулирования Дона отмечено значительное снижение концентрации фосфорсодержащих соединений в водной толще, что связано с седиментацией взвешенного фосфора в Цимлянском водохранилище [10]. Однако колебания содержания фосфора за период наблюдений были значительными. Как и для азота, резкое снижение его концентраций в водах моря (в среднем 48 мг/м^3) наблюдалось в первые годы после сооружения Цимлянского водохранилища (1952–1956 гг.), а повышение – в 1959–1969 гг. (в среднем $88,7 \text{ мг/м}^3$). Объясняется это значительным поступлением фосфора с речными водами в этот относительно многоводный период, а также, видимо, и тем, что в летнее время в море доминировали анаэробные ситуации, при которых действует внутренний источник фосфора – донные отложения. В дальнейшем, до 1973 г. включительно, содержание общего фосфора стабилизировалось примерно на среднемноголетнем уровне, а затем (1974–1981 гг.) существенно снизилось (в среднем до $56,4 \text{ мг/м}^3$), причем главным образом за счет органической фракции. Связано это, в основном, с сокращением

притока фосфора со стоком р. Кубань после перекрытия ее русла Краснодарской плотиной, а также, возможно, и со снижением поступления фосфора из донных отложений вследствие улучшения кислородного режима [10, 20]. Следует подчеркнуть, что некомпенсированная потеря фосфора, вследствие его аккумуляции в Краснодарском водохранилище, надолго определила пониженный фон содержания фосфорсодержащих соединений, который характерен и для последних лет, особенно для акватории собственно моря.

Направленность и интенсивность продукционных процессов в известной мере находят отражение в соотношении органической и минеральной форм биогенных элементов. В многолетней динамике азота (1958–1988 гг.) содержание его минеральной фракции составляет в собственно море 11,6, а в Таганрогском заливе – 20,3%. Для фосфора эти показатели, соответственно, равны 15,8 и 18,7%. При этом максимальное содержание минерального азота, как в море, так и в заливе отмечается весной, а фосфора – летом и осенью. В последнее десятилетие на фоне снижения концентраций общего азота и фосфора их минеральная фракция увеличилась [19].

Обращаясь к известным закономерностям формирования биогенного режима в Азовском море, следует отметить, что в течение всего периода наблюдений обеспеченность моря биогенными веществами была высокой, и содержание питательных солей не лимитировало процессы первичного продуцирования. В последние годы отмечено некоторое снижение концентраций минеральных форм азота, что обуславливает особенности современной структуры первичных биотических уровней, на которых мы остановимся ниже.

Одним из важнейших факторов, определяющих абиотические условия существования гидробионтов, в том числе ихтиофауны, является концентрация растворенного кислорода в воде и скорость биохимического потребления. Анализ многолетней и внутригодовой динамики кислорода показал, что его содержание определяется как гидрофизическими (активность гидродинамических процессов), так и биотическими факторами (интенсивность фотосинтеза).

В периоды весенней и осенней циркуляций водных масс насыщенные водной толщи кислородом относительно равномерно по вертикали и содержание его достаточно высоко.

Ослабление вертикального водообмена наряду с активным биохимическим потреблением кислорода (БПК) придонным горизонтом воды и поверхностным слоем осадков определяют устойчивое формирование, особенно в летний период, анаэробных зон в придонных слоях моря. Явления дефицита кислорода в придонных горизонтах возникали в Азовском море всегда, но они имели эпизодический и локальный характер. Практически ежегодное формирование анаэробных или близких

к ним ситуаций в придонных горизонтах совпадало с началом осолонения моря и глубокой депрессией ветровой активности.

Пространственное изменение содержания кислорода в воде, как правило, определяется распределением фитопланктона в поверхностных и средних горизонтах водной толщи – в зонах интенсивного развития последнего отмечается максимальное (170–180%) насыщение воды кислородом. При интенсивной ветровой деятельности конвективное перемешивание слоев определяет достаточно выраженную гомооксигению. В случае же формирования стратифицированных водных масс расслоение водной толщи по кислороду может достигать 50%. Это создает предпосылку для развития гипоксии в придонных горизонтах, которая часто завершается гибелью донной фауны, включая рыб.

Анализ межгодовой изменчивости кислородного режима Азовского моря свидетельствует о сохранении в современный период тенденции его формирования, характерные для естественного режима стока рек: обогащение дна моря автохтонным и аллохтонным органическим веществом, которое создает предпосылку к формированию зон с дефицитом кислорода, реализующихся при штилевой погоде в течение суток. Однако, заслуживает внимания то обстоятельство, что в последние годы на фоне средней обеспеченности моря речными водами неблагоприятные тенденции в формировании гипоксии в придонных горизонтах достаточно очевидны [21]. Это следует рассматривать, как неблагоприятный фактор, особенно для оксифильных видов бентоса и демерсальных рыб.

До недавнего времени Азовское море выделялось среди прочих водоемов не только России, но и Мира исключительно высокой рыбопродуктивностью, в том числе осетровых и других ценных видов рыб. Однако, по мере увеличения производства на бассейне, сокращения и перераспределения речного стока, загрязнение водной среды, донных отложений и гидробионтов явилось усугубляющим фактором, отрицательно повлиявшим на продуктивность экосистемы и состояние промысловой ихтиофауны Азовского моря.

ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЭКОСИСТЕМУ АЗОВСКОГО МОРЯ

Водный режим Азовского моря зависит, с одной стороны, от притока пресных речных вод, выпадающих над морем атмосферных осадков и поступающих в него соленых вод Черного моря и из Сиваша, с другой стороны, от расхода воды из Азовского моря на испарение и на сток через Керченский пролив в Черное море. Цуриковой А. П. и Шульгиной Е. Ф. [22] установлено, что общий приход воды в море составляет $84,1 \text{ км}^3$, из них на: суммарный речной сток приходится $38,8 \text{ км}^3$; атмосферные осадки – $13,8 \text{ км}^3$; приток черноморских вод – $31,2 \text{ км}^3$; приток из Сиваша – $0,3 \text{ км}^3$. Расход воды из Азовского моря складывается из испарения с его поверхности – $35,3 \text{ км}^3$, стока в Черное море – $47,4 \text{ км}^3$, стока в Сиваш – $1,4 \text{ км}^3$.

Основными источниками поступления загрязняющих веществ в Азовское море являются:

- речной сток;
- рассредоточенный сток, включая сточные воды предприятий, расположенных на прибрежных территориях моря;
- атмосферные осадки и эоловые выпадения;
- черноморские воды;
- судоходство;
- дампинг загрязненных донных отложений портовых акваторий и подходных каналов;
- сбросы буровых растворов и шламов при бурении нефтегазовых скважин.

Помимо этого, следует отметить вклад многочисленных грязевых вулканов, расположенных в акватории Темрюкского залива, которые при функционировании могут и являются источниками поступления углеводородов различных классов, в том числе полициклических ароматических углеводородов и серосодержащих соединений.

Охарактеризуем более подробно основные источники поступления загрязняющих веществ в акваторию Азовского моря.

2.1. Речной сток

Водосборная площадь Азовского моря составляет 630 тыс. км^2 , из них 82% приходится на территорию России, 18% – Украины [23]. Объем поверхностного пресного стока в Азовское море составляет около 10% объема моря, что в значительной мере увеличивает его вклад в величину антропогенной нагрузки на экосистему моря. Для Каспийского моря, например, вклад водного стока, составляет лишь 0,3% [10].

Водные ресурсы Азовского бассейна главным образом обеспечиваются стоками Дона, Кубани и мелких степных рек северного и восточного Приазовья (Молочная, Обиточная, Берда, Кальмиус, Миус, Ея, Челбас, Бейсуг и др.). Две основные реки бассейна – Дон (площадь водосбора – 422 тыс. км²) и Кубань (58 тыс. км²) обеспечивают поступление в море более 95% суммарного стока. На малые степные реки северного и восточного Приазовья, имеющие суммарную площадь водосбора 89 тыс. км², приходится всего менее 5% стока. Доля стока Дона и Кубани составляет, соответственно, 68% и 27% от суммы общего речного стока [10].

В период 1995–2006 гг. сток Дона менялся от 18,9 до 28,4 км³, Кубани – от 10,5 до 17,4 км³, суммарный сток – от 31,5 до 43,5 км³ (рис. 2.1).

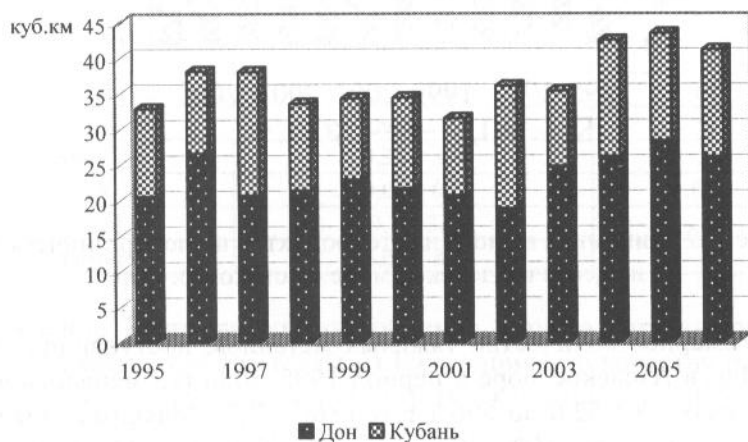


Рис. 2.1. Речной сток Дона и Кубани в 1995–2006 гг.

Данные о вкладе рассредоточенного стока в водные ресурсы моря отсутствуют. Практически отсутствуют также сведения о загрязненности мелких рек Приазовья.

Для расчета выноса нефтепродуктов, хлорорганических пестицидов и тяжелых металлов (железа, марганца, цинка, меди, хрома, свинца, кадмия и ртути) со стоком р. Дон в Азовское море использованы результаты регулярного мониторинга загрязнения Нижнего Дона (фонды ФГУП «АзНИИРХ», 1985–2006 гг.).

Вынос нефтепродуктов со стоком р. Дон в период 1995–2006 гг. менялся от 1034 до 3250 т в год (рис. 2.2). В последние годы, начиная с 2001 г., вынос нефтепродуктов (НП) по сравнению с периодом 1995–2000 гг. сократился и в среднем составляет 1500 т в год, что меньше в 1,8 раза по сравнению с предыдущим периодом.

Максимальное количество хлорорганических пестицидов (ХОП) – 0,37 т, поступило в море со стоком р. Дон в 1995 г. В последующие годы вынос ХОП постоянно снижался и в 2006 г. составил 0,07 т в год (см. рис. 2.2).

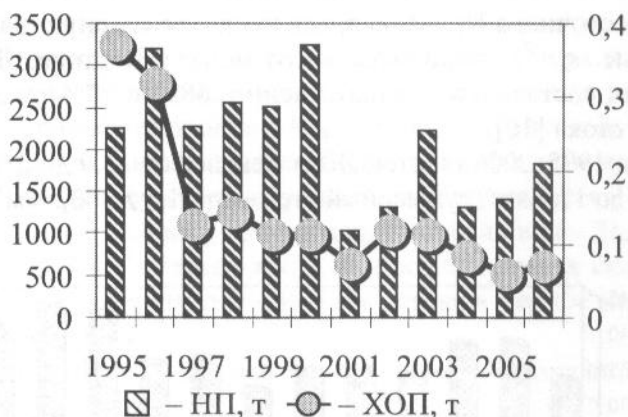


Рис. 2.2. Динамика выноса нефтепродуктов и хлорорганических веществ в Азовское море со стоком р. Дон

Суммарное количество тяжелых металлов, поступающих со стоком р. Дон в Азовское море в период 1995–2006 гг., менялось в широких пределах – от 52,6 до 596 т в год (рис. 2.3). Максимальный вынос металлов отмечался в 1997–1998 гг., соответственно, 445 и 596 т. В остальные годы поступление тяжелых металлов в Азовское море снижалось до 52,6–170 т в год.

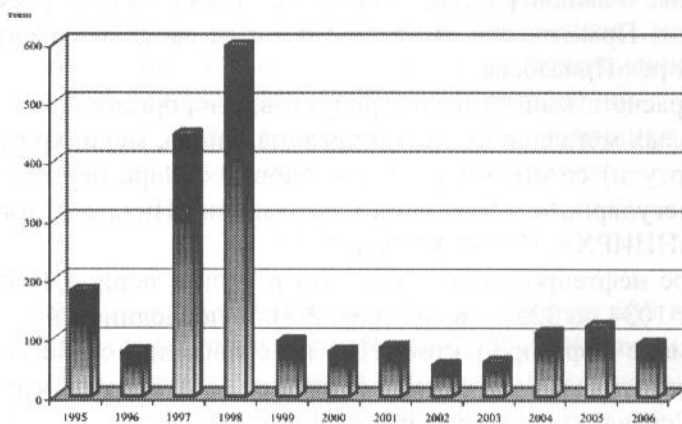


Рис. 2.3. Динамика поступления тяжелых металлов (сумма, т) в Азовское море со стоком р. Дон

На рисунке 2.4 представлены данные о вкладах железа, марганца, цинка, меди, хрома, ртути, свинца и кадмия в суммарный объем выноса металлов со стоком р. Дон в 1995–2006 гг.

Основную долю в суммарном выносе ТМ занимает железо. В рассматриваемый период его доля составляла 54,2–94,9% (табл. 2.1). В среднем, с учетом уменьшения вклада в суммарный вынос металлов со стоком Дона, металлы располагаются в следующем порядке: железо > цинк > медь > марганец > хром > кадмий > свинец > ртуть.

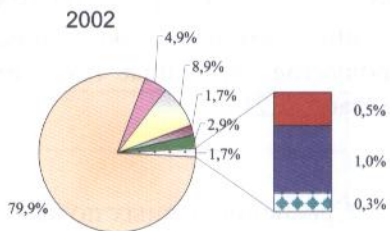
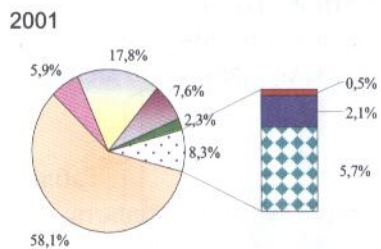
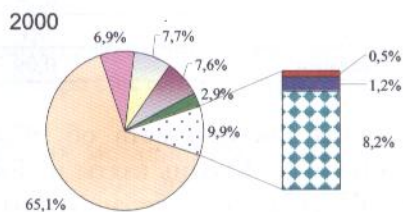
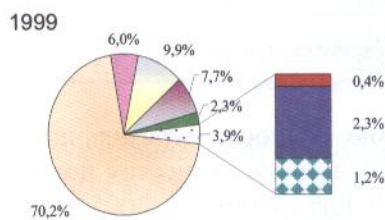
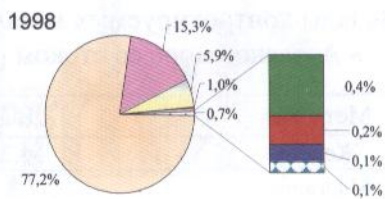
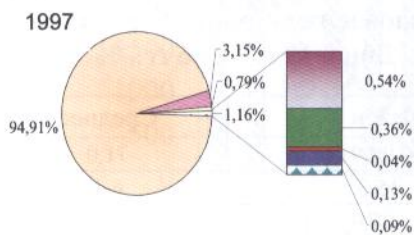
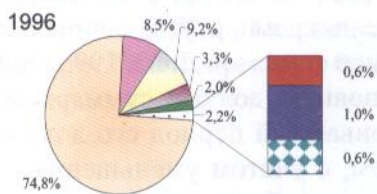
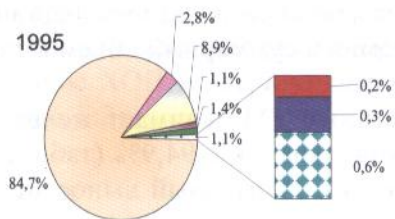
Таблица 2.1
Вклады контролируемых металлов в их суммарный вынос в Азовское море со стоком р. Дон в 1995–2006 гг., %

| Металлы | Диапазон | Среднее |
|----------|-------------|---------|
| Железо | 54,2 – 94,9 | 71,0 |
| Марганец | 2,8 – 15,3 | 6,1 |
| Цинк | 0,79 – 20,9 | 10,7 |
| Медь | 0,54 – 17,5 | 6,7 |
| Хром | 0,36 – 3,0 | 2,0 |
| Ртуть | 0,04 – 0,6 | 0,34 |
| Свинец | 0,1 – 3,1 | 1,3 |
| Кадмий | 0,09 – 8,2 | 1,5 |

Сведения Росгидромета об объемах выноса загрязняющих веществ со стоком р. Кубань взяты из Ежегодника по качеству поверхностных вод Российской Федерации [24]. В Ежегоднике за 2005 г. приведены данные о выносе нефтепродуктов, пестицидов, меди и цинка со стоком Дона и Кубани в 2001 и 2002 гг. Сравнение данных для стока Дона, полученные ФГУП «АзНИИРХ» в эти же годы, показало большое расхождение с данными Ежегодника для пестицидов и металлов. Для нефтепродуктов эти данные также имели расхождение, но менее значительное (табл. 2.2).

Таблица 2.2
Сравнение данных по выносу загрязняющих веществ в Азовское море со стоком Дона в 2001–2002 гг. (т)

| Загрязняющие вещества | Данные ФГУП «АзНИИРХ» | | Данные Ежегодника | |
|-----------------------|-----------------------|---------|-------------------|---------|
| | 2001 г. | 2002 г. | 2001 г. | 2002 г. |
| Нефтепродукты | 1034 | 1320 | 2580 | 4260 |
| Пестициды | 0,072 | 0,117 | н/обн | н/обн |
| Медь | 6,4 | 0,9 | 73 | 72,1 |
| Цинк | 15 | 4,7 | 129 | 117 |



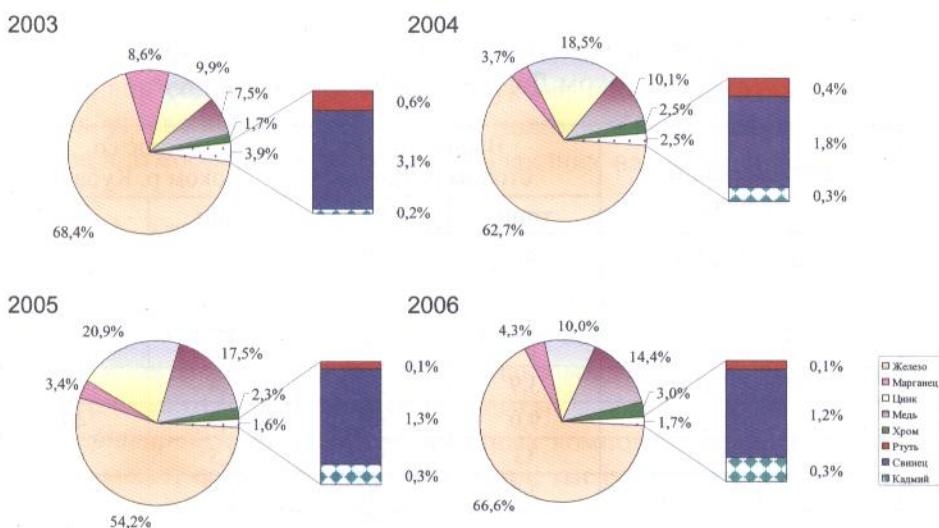


Рис. 2.4. Вклад железа, марганца, цинка, меди, хрома, ртути, свинца и кадмия в суммарный вынос тяжелых металлов в Азовское море со стоком р. Дон

Столь существенное различие данных для пестицидов и металлов, скорее всего, связано с использованием разных методик определения этих ингредиентов.

Рассмотрим вклад основных рек бассейна (Дона и Кубани) в загрязнение Азовского моря по данным ФГУП «АзНИИРХ», полученным одними методами в одинаковых условиях, и поэтому сопоставимых между собой.

Основным поставщиком меди, цинка, хрома, кадмия, нефтепродуктов и хлорорганических пестицидов в Азовское море является сток р. Дон (табл. 2.3). Со стоком р. Кубань поступает большая часть марганца. Примерно равное количество железа, ртути и свинца поступает в море со стоком каждой реки.

Таблица 2.3

Вынос загрязняющих веществ в Азовское море
со стоком Дона и Кубани в 2006 г., т

| Загрязняющие вещества | Вынос со стоком р. Дон | | Вынос со стоком р. Кубань | |
|----------------------------|------------------------|----|---------------------------|----|
| | тонн | % | тонн | % |
| Нефтепродукты | 1830 | 70 | 765 | 30 |
| Хлорорганические пестициды | 0,070 | 71 | 0,028 | 29 |
| Железо | 60 | 54 | 51 | 46 |
| Марганец | 3,9 | 35 | 7,4 | 65 |
| Цинк | 9,0 | 60 | 5,9 | 40 |
| Медь | 13 | 90 | 1,5 | 10 |
| Хром | 2,7 | 76 | 0,85 | 24 |
| Ртуть | 0,12 | 57 | 0,09 | 43 |
| Свинец | 1,1 | 50 | 1,1 | 50 |
| Кадмий | 0,30 | 88 | 0,04 | 12 |

2.2. Атмосферные осадки и эоловые выпадения

При глобальных атмосферных переносах токсикантов, что имеет место в условиях современного уровня развития производства, практически невозможно выявить экосистемы, лишенные антропогенного воздействия. Регион, прилегающий к акватории Азовского моря, относится к европейской части бывшего СССР. Это – наиболее развитый промышленный регион на южных рубежах страны. При этом Азовское море находится в степной зоне с умеренно-континентальным климатом и повышенной ветровой активностью. Сочетание данных факторов (особенно при повышенных температурах воздуха) обуславливает частое возникновение пыльных бурь и гроз, приводящих, в свою очередь, к весьма значительному загрязнению поверхностных вод Азовского моря такими токсичными веществами как тяжелые металлы, углеводороды нефтяного происхождения и т. д.

С начала 90-х годов XX века, наряду с традиционными источниками поступления токсических веществ в Азовское море, резко возросло внимание к атмосферным переносам различных поллютантов и их выпадению на акваторию моря с осадками. Результаты многолетних наблюдений нашли свое отражение в Государственном докладе «О состоянии окружающей среды Ростовской области в 2004 году», согласно которому атмосферные осадки были отнесены к существенным факторам неблагоприятного воздействия на экосистему Азовского моря наряду со сточными водами хозяйственно-бытового и промышленного происхождения [25].

Учитывая значимость атмосферных переносов при загрязнении водных объектов, ФГУП «АзНИИРХ», начиная с 1996 г. осуществляет контроль над содержанием нефтепродуктов, полициклических ароматических углеводородов, пестицидов, полихлорбифенилов и тяжелых металлов в атмосферных осадках, выпадающих на акваторию Азовского моря.

Ю. П. Хрусталева [286], О. В. Ивлиева [287] и О. А. Беспалова [288] показали, что с атмосферными осадками в море поступают частицы шлаков, угольной пыли, пластмасс и другие вещества. В отдельных районах это техногенное загрязнение составляет 2–14% поверхностного слоя донных отложений. Однако мы проблемы загрязнения моря твердыми отходами не рассматриваем.

Нефтепродукты. Перенос нефтяных компонентов с воздушными потоками может осуществляться на сотни и тысячи километров, и их количество может достигать десятки и сотни тысяч тонн [26]. В настоящее время одним из основных факторов, определяющих уровень нефтяного загрязнения атмосферных осадков, являются выбросы от автомобильного транспорта и других механизмов с двигателями внутреннего сгорания. В связи с быстро растущим парком автомобилей, выбросы выхлопных газов составляют около 90% от общего объема выбрасываемых в атмосферу загрязняющих веществ. В Ростовской области количество углеводородов (УВ), поступающих в атмосферу только от автотранспорта, уже достигло 180 тыс. тонн в год. Посредством переноса с атмосферными осадками и золовыми выпадениями со временем эти углеводороды попадают в открытые водоемы, в том числе и Азовское море [25]. Если в конце 70-х гг. XX века по разным оценкам на эти источники приходилось 10–12% от общего количества нефтепродуктов, поступающих в окружающую среду [27, 28], то в 1990-е гг. доля атмосферных выпадений оценивалась группой экспертов ООН уже в 33% [29].

По данным многолетних наблюдений АзНИИРХ (1996–2005 гг.), содержание нефтепродуктов в атмосферных осадках, выпадающих над морем, менялось от десятых долей до десятков мг/л в зависимости от места отбора проб и количества осадков, выпавших перед отбором пробы. Так, в первых порциях дождевой воды, собранной летом 1996 г. в западном районе Таганрогского залива после продолжительного отсутствия осадков, содержание нефтепродуктов достигало аномально высоких значений – более 134 мг/л. В большинстве случаев содержание нефтепродуктов в атмосферных осадках более чем на 1–2 порядка превышало их содержание в воде моря (табл. 2.4).

Максимальное превышение содержания данных соединений в атмосферных осадках по сравнению с морской водой было зафиксировано летом 1996 г. над западной частью Таганрогского залива (ТЗ) – более чем в 2600 раз. Кроме того, значительные величины концентраций нефтепродуктов в дождевой (по отношению к морской) воде от-

мечались в весенний период 1996 г (над северным районом собственно моря (СМ) и 1998 г. (над западным районом моря); в летний период 1999 и 2002 гг. (над западной частью Таганрогского залива) и в осенний период 1998, 1999 и 2002 гг. (над восточным районом моря), в 1999 г. (над центральным районом моря). При этом доля смолистых веществ (СВ) в общей сумме нефтяных компонентов (НК) не превысила 33% ни в одном из случаев наблюдения, что свидетельствует о «свежем» поступлении данных токсикантов в нижние слои атмосферы, а затем – в водоем (табл. 2.4).

Максимум содержания нефтепродуктов в атмосферных осадках обычно приходится на летний период.

Таблица 2.4

Концентрации нефтяных компонентов в атмосферных осадках и поверхностном слое воды Азовского моря, 1996–2005 гг., мг/л

| Год | Месяц | Район моря | Атмосферные осадки | | | ΣНК в воде моря |
|------|---------|----------------|--------------------|------|--------------|-----------------------|
| | | | УВ | СВ | ΣНК | |
| 1996 | Май | Северный СМ | н/д | н/д | 1,53 | 0,12 |
| | Июль | Западный ТЗ | 133,2 | 1,3 | 134,5 | 0,05 |
| 1997 | Май | Северный СМ | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,05 |
| | Ноябрь | Западный ТЗ | 1,09 | 0,11 | 1,20 | 0,15 |
| 1998 | Май | Западный СМ | 1,15 | 0,11 | 1,26 | 0,08 |
| | Отябрь | Восточный СМ | 3,23 | 0,18 | 3,41 | 0,06 |
| 1999 | Июль | Западный ТЗ | 0,49 | 0,16 | 0,65 | 0,07 |
| | Август | Южный СМ | 0,62 | 0,17 | 0,79 | 0,02 |
| | Отябрь | Центральный СМ | 2,09 | 0,36 | 2,45 | 0,07 |
| | Отябрь | Восточный СМ | 0,62 | 0,10 | 0,72 | 0,04 |
| 2000 | Май | Южный СМ | 0,38 | 0,08 | 0,46 | 0,10 |
| 2001 | Апрель | Центральный СМ | 0,80 | 0,06 | 0,86 | 0,09 |
| | Апрель | Западный ТЗ | 0,19 | 0,02 | 0,21 | 0,09 |
| 2002 | Август | Западный ТЗ | 4,63 | 0,27 | 4,90 | 0,06 |
| | Октябрь | Восточный СМ | 0,61 | 0,06 | 0,67 | 0,06 |
| 2004 | Май | Центральный СМ | 0,06 | 0,02 | 0,08 | 0,04 |
| 2005 | Апрель | Восточный СМ | 0,10 | 0,03 | 0,13 | 0,05 |

Полициклические ароматические углеводороды. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в значительной степени генетически связаны не только с нефтяным загрязнением, но и с динамикой пиролитических процессов [31]. Поступление этих токсикантов в морскую среду посредством атмосферных осадков оценивается экспертами в 22%. При этом до 70% бенз(а)пирена – наиболее токсичного

и канцерогенного соединения – поступает в Мировой океан именно этим путем [32].

Суммарная концентрация идентифицированных индивидуальных ПАУ, выпадающих на поверхность Азовского моря, в разные годы менялась от 13 до 570 нг/л, составив в среднем 292 нг/л. Массовая доля нормируемого в воде бенз(а)пирена (ПДК бенз(а)пирена для воды водоемов 5,0 нг/л) колебалась от 1,2 до 7% и составила в среднем 5,7%. Доля остальных канцерогенных ПАУ в атмосферных осадках, собранных над Азовским морем, была высокой во все годы наблюдений – 26,5–53,3%, составив в среднем 40% (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Концентрации ПАУ в атмосферных осадках и поверхностном слое воды Азовского моря, 2000–2005 гг.

| Год, месяц | Район моря | Атмосферные осадки | | | Сумма ПАУ в море, нг/л |
|--------------|----------------|--------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|
| | | Сумма ПАУ, нг/л | Массовая доля Б(а)П, % | Массовая доля канц. ПАУ, % | |
| 2000, май | Южный СМ | 530 | 4,2 | 26,5 | 300 |
| 2001, апрель | Западный ТЗ | 570 | 7,0 | 42 | 300 |
| 2003, июль | Центральный СМ | 53 | 5,1 | 53,3 | 37 |
| 2005, апрель | Восточный СМ | 13 | 1,2 | 37,6 | 69 |

Хлорорганические соединения. Одним из источников поступления хлорорганических соединений (ХОС) являются атмосферные осадки [33]. Большую их часть составляют стойкие хлорорганические пестициды (ХОП). В дождевой воде также часто встречаются полихлорбифенилы (ПХБ) и различные фосфор- и азотсодержащие соединения, относящиеся к классу пестицидов.

Стойкие хлорорганические пестициды – групп ГХЦГ и ДДТ относятся к соединениям, которые легко мигрируют с воздушными массами. Сопоставление данных о содержании ДДТ в речной и дождевой воде привело к выводу о том, что одним из главных источников обогащения водоемов остатками ДДТ являются атмосферные выпадения. По расчетам Smith F. E. и др., вынос ДДТ в Мировой океан с речным стоком Североамериканского континента составляет 3.8×10^3 т, тогда как дождевые воды и ливневые смывы дают до 2.4×10^4 т, т. е. на порядок больше [34].

В Мировой океан с атмосферными осадками и речным стоком в начале 80-х гг. XX в. попало, по разным источникам, от 13 до 50% поступившего в биосферу ДДТ [35, 36, 37].

По нашим наблюдениям, которые проводятся с 1998 г., концентрации ХОП (сумма изомеров ГХЦГ и метаболитов ДДТ) в осадках менялись от 3,4 до 139 нг/л. Такой значительный диапазон содержания

токсикантов определяется гидрометеорологическими условиями, предшествующими выпадению осадков. Так, отбор осадков в 2003 г. проводили в период продолжительных дождей, в то время как в 2002 г. отбору проб предшествовала сухая жаркая погода, а непосредственно перед дождем пронеслась пыльная буря. В первом случае концентрации ХОП в осадках составили 3,4 нг/л, во втором – в 40 раз больше – 139 нг/л. Также отличается содержание ХОП в пробах атмосферных осадков, отобранных в начале выпадения дождя и в его конце. В 1996 г первая партия дождевой воды содержала 48,7 нг/л ХОП, тогда как спустя некоторое время – 3,7 нг/л.

В 40% случаев основной вклад в сумму ХОП в атмосферных осадках вносил ДДТ (41–75%). Его максимальная концентрация в осадках, отобранных в 2002 г., составляла 104 нг/л (10 ПДК).

Изомеры ГХЦГ обнаружены во всех пробах дождевой воды, а их максимальная суммарная концентрация составила 48,7 нг/л (4,87 ПДК). Из других стойких хлорорганических пестицидов в исследуемых осадках, собранных над Азовским морем, были зафиксированы альдрин (0,7–34,6 нг/л), гептахлор (0,4–1,9 нг/л), метоксихлор (0,3 нг/л), дильдрин (1,1 нг/л) и гексахлорбензол (1,3 нг/л).

В половине проанализированных проб дождевой воды присутствовали ПХБ в концентрациях 12–532 нг/л. Наибольшее содержание ПХБ наблюдалось, как и максимальное содержание ХОП – в 2002 г. (табл. 2.6).

Таблица 2.6

Концентрации ХОП и ПХБ в атмосферных осадках и поверхностном слое воды Азовского моря, 1996–2005 гг., нг/л

| Год | Месяц | Район моря | Атмосферные осадки | | Морская вода | |
|------|--------|----------------|--------------------|-------------|--------------|-------------|
| | | | Σ ХОП | Σ ПХБ | Σ ХОП | Σ ПХБ |
| 1996 | Май | Северный СМ | 4,4 | н/д | 6,0 | н/д |
| 1998 | Май | Западный СМ | 2,6 | <1,0 | 2,0 | н/д |
| 2000 | Май | Южный СМ | 3,5 | н/д | 5,5 | н/д |
| 2001 | Апрель | Центральный СМ | 10,3 | 13,0 | 2,1 | 0,3 |
| | | Западный ТЗ | 8,2 | 10,4 | 11,5 | 3,7 |
| 2002 | Август | Западный ТЗ | 139 | 533 | 5,8 | 21,1 |
| | Отябрь | Восточный СМ | 25 | <1,0 | 633 | <1,0 |
| 2003 | Июль | Центральный СМ | 3,4 | <1,0 | 6,4 | н/д |
| 2004 | Май | Центральный СМ | 11,5 | 75 | 5,1 | 5,7 |
| 2005 | Апрель | Восточный СМ | 5,4 | <1,0 | 2,3 | 1,0 |

Факт наличия такого широкого перечня пестицидов в осадках над различными районами моря показывает, что, несмотря на официальный запрет использования ряда из них (например, ДДТ и ГХЦГ), введенный еще в начале 1970-х гг., эти поллютанты, по-видимому, продолжают

применяться в тех или иных препаративных формах, либо имеет место нарушение условий их хранения (захоронения).

Тяжелые металлы. В мире действует система глобального комплексного мониторинга загрязнения биосферы, призванная отслеживать рост фоновых концентраций наиболее токсичных металлов в приземных слоях воздуха. Согласно получаемым данным, до 90% свинца, 70–80% кадмия и мышьяка и более 10% ртути, содержащихся в атмосфере, имеют антропогенное происхождение [38].

Содержание тяжелых металлов в атмосфере и осадках подвержено значительным колебаниям и иногда меняется в пределах одного-двух порядков даже для фоновых, относительно незагрязненных районов (табл. 2.7). В Северном полушарии этот показатель максимальный в Европе, Азии и Северной Америке, а минимальный – в полярных районах и открытых зонах Мирового океана. Кроме того, в атмосферных осадках в Западной Европе концентрации свинца значительно выше, чем в Северной Америке. Этот же элемент намного чаще регистрируется в атмосферных осадках над северной частью Атлантического океана – 9 мкг/л (в районах Тихого океана и арктических зон – 0,11–0,62 мкг/л), т. е. в зонах, прилежащих к наиболее развитым в экономическом отношении странам.

Таблица 2.7

Диапазон концентраций металлов в атмосфере
и атмосферных осадках разных регионах мира [10]

| Регион | Концентрация в атмосфере, нг/м ³ | | | Концентрация в атмосферных осадках, мкг/л | | |
|--------------------------------------|---|-------------|-----------------|---|-------------|-------------|
| | Свинец | Кадмий | Ртуть (газовая) | Свинец | Кадмий | Ртуть |
| Европа (без СССР) | 2–107 | 0,01–3,0 | 6,5–49 | 0,3–69 | 0,07–1,2 | 0,1–0,4 |
| Азия | 1,2–43 | 0,06–0,92 | 5,1–34 | 0,5–9,3 | 0,1–4,9 | 0,02–1,8 |
| Северная Америка | 3,6–72 | 0,17–2,0 | 0,5–50 | 0,6–39 | 0,03–4,0 | 0,01–2,2 |
| Северная часть Атлантического океана | 0,05–64 | 0,003–0,6 | 0,4–3,5 | 1,5–9,0 | – | – |
| Северная часть Тихого океана | 0,17–1,9 | – | 1,5–2,0 | 0,006–0,11 | – | – |
| Арктика | 0,2–4,9 | 0,05–0,39 | – | 0,013–0,62 | 0,0004–0,8 | 0,005–0,12 |
| Антарктида | 0,1–0,6 | 0,001–0,024 | – | 0,005–0,23 | 0,003–0,032 | 0,026–0,033 |

Концентрации цинка в атмосферных осадках, выпавших над Азовским морем в период наблюдений 1996–2005 гг., находились в интервале 3–240 мкг/л и практически всегда (за исключением осени 1997 г. и лета 2003 г.) превышали содержание в поверхностных водах (2,5–17 мкг/л). В 71% проанализированных проб содержание цинка в дождевой воде было выше ПДК для морских вод в среднем в 2,9 раза. Максимальное значение – 4,8 ПДК обнаружено в осадках, собранных осенью 1998 г. над восточным районом собственно моря (табл. 2.8).

Таблица 2.8

Концентрации тяжелых металлов в атмосферных осадках, выпавших над акваторией Азовского моря, 1996–2005 гг., мкг/л

| Год | Сезон | Район моря | Cd | Hg | Zn | Pb | Cu | Fe | Mn | Cr |
|------------------------------|------------------------------|----------------|-------------|-------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| 1996 | Май | Северный СМ | 1.4 | 0.10 | 6.3 | 48 | 12 | 84 | 13 | 57 |
| | Июль | Западный ТЗ | 0.37 | 0.06 | 115 | 2.1 | 10 | 210 | 16 | 1.9 |
| 1997 | Ноябрь | Западный ТЗ | 10 | 0.10 | 3.0 | 4.4 | 9.6 | 390 | 185 | 170 |
| 1998 | Май | Западный СМ | 1.0 | 0.25 | 160 | 2.8 | 9.7 | 40 | 6.5 | 1.0 |
| | | Восточный СМ | 2.2 | 0.40 | 175 | 2.3 | 10 | 55 | 2.0 | 1.0 |
| | Октябрь | Восточный СМ | 14 | 0.10 | 240 | 1.9 | 9.0 | 170 | 50 | 3.4 |
| 1999 | Июль | Западный ТЗ | 3.0 | 0.40 | 115 | 3.3 | 7.8 | 22 | 17 | 1.0 |
| | Август | Южный СМ | 1.0 | - | 175 | 7.5 | 13 | 130 | 14 | 4.8 |
| | Октябрь | Центральный СМ | 0.40 | 0.60 | 59 | 1.0 | 5.8 | 22 | 7.0 | 2.1 |
| | | Восточный СМ | 5.0 | 0.50 | 57 | 1.0 | 8.0 | 25 | 8.0 | 1.8 |
| 2001 | Апрель | Центральный СМ | 1.8 | 0.10 | 150 | 0.40 | 10 | 32 | 30 | 3.5 |
| | Апрель | Западный ТЗ | 1.5 | 0.15 | 182 | 1.2 | 4.2 | 36 | 25 | 1.3 |
| 2003 | Июль | Центральный СМ | 0.18 | 0.20 | 4.6 | <0.40 | <1.0 | 30 | 2.8 | 1.7 |
| 2004 | Апрель | Центральный СМ | 2.7 | - | 73 | 3.0 | 8.4 | 310 | 15 | 2.6 |
| 2005 | Апрель | Восточный СМ | 0.37 | - | 31 | 1.2 | 6.7 | 10 | 2.5 | 1.9 |
| | Атмосферные осадки (среднее) | | 3.0 | 0.24 | 87 | 5.3 | 8.3 | 104 | 26 | 17 |
| Поверхностные воды (среднее) | | <0.10 | 0.22 | 6.7 | <0.40 | 2.4 | 92 | 4.3 | <1.0 | |
| ПДК для морских вод | | 10 | 0.10 | 50 | 10 | 5.0 | 50 | 50 | 20 | |

Концентрации меди в атмосферных осадках менялись от 4,2 до 13 мкг/л и в среднем составили 8,3 мкг/л. Превышение ПДК для морских вод было зафиксировано в 83% проб дождевой воды. Максимальное превышение ПДК в 2,6 раза обнаружено в осадках, собранных летом 1999 г. над южным районом моря. В среднем содержание меди в атмосферных осадках превышало её концентрацию в морской воде в 3,5 раза.

Концентрации свинца в атмосферных осадках менялись от <0,40 до 48 мкг/л, составив в среднем 5,3 мкг/л. Максимальная концентрация, превысившая ПДК для морской воды в 4,8 раза, была обнаружена весной 1996 г. в осадках, собранных над северным районом собственно

моря. Средняя концентрация свинца в атмосферных осадках в большинстве случаев превышала его содержание в морской воде в 13 раз.

Концентрации кадмия в дождевой воде находились в интервале 0,18–14 мкг/л. Максимальная концентрация обнаружена в осадках, собранных осенью 1998 г. над восточным районом собственно моря. При этом концентрация кадмия в дождевой воде практически постоянно превышала его содержание в поверхностном слое вод моря, в среднем до 30 раз.

Концентрации ртути в дождевой воде находились в интервале 0,06–0,60 мкг/л. При этом концентрации ртути, превысившие ПДК для морских вод, зафиксированы в 50% проб дождевой воды против 74% – в воде моря. Максимальная концентрация данного металла обнаружена в атмосферных осадках, собранных осенью 1999 г. над центральным районом собственно моря.

В течение всего периода наблюдений концентрации железа в дождевой воде менялись от 10 до 390 мкг/л. Максимальное содержание железа было обнаружено в осадках, выпавших осенью 1997 г. над западной частью Таганрогского залива.

Концентрации марганца в дождевой воде менялись от 6,5 до 50 мкг/л, что в большинстве случаев было сопоставимо с его средним содержанием в поверхностном слое вод моря. Только в одном случае осенью 1997 г. концентрация марганца в дождевой воде, собранной над западной частью Таганрогского залива, в 22 раза превысила его содержание в морской воде.

Концентрации хрома в дождевой воде в большинстве случаев наблюдений были невысокими и совпадали с его концентрацией в поверхностном слое вод моря. Только в осадках, собранных весной 1996 г. над северным районом собственно моря и осенью 1997 г. над западной частью Таганрогского залива, обнаружены высокие концентрации хрома, превысившие его содержание в воде моря в 57 и 170 раз.

Исходя из полученных данных по содержанию поллютантов в атмосферных осадках и среднего количества атмосферных осадков, выпавших над акваторией Азовского моря в 1996–2005 гг., которое составляет около 16 км³ в год, масса практически каждой группы веществ превосходит поступление с их речным стоком (табл. 2.9) [39]. Особенно это касается нефтепродуктов, ПАУ и кадмия. Только железо и ртуть в больших количествах поступает с речным стоком, чем с атмосферными осадками.

Таблица 2.9

Поступление поллютантов в Азовское море с атмосферными осадками и стоком р. Дон, среднее за 1996–2005 гг.

| Наименование вещества | Поступление, т/год | | Превышение поступления ЗВ с атмосферными осадками над речным стоком |
|-----------------------|-------------------------|------------------|---|
| | С атмосферными осадками | Со стоком р. Дон | |
| Нефтепродукты | 19200 | 2100 | 9,1 |
| Сумма ПАУ | 4000 | 239 | 16,7 |
| Сумма ХОП | 0,12 | 0,093 | 1,3 |
| Железо | 1660 | 2730 | 0,6 |
| Марганец | 415 | 250 | 1,7 |
| Цинк | 1390 | 445 | 3,1 |
| Хром | 270 | 60 | 4,5 |
| Медь | 220 | 50 | 4,4 |
| Свинец | 85 | 20 | 4,3 |
| Кадмий | 48 | 2 | 24 |
| Ртуть | 3,8 | 10 | 0,38 |

2.3. Судоходство

Одним из антропогенных источников загрязнения Азовского моря является судоходство. Число судов, находящихся в акватории моря в последние годы, возросло многократно. Это обусловлено многими причинами.

Начиная с 2000 г. резко возросли уровни промышленного и сельскохозяйственного производства, объемы экспорта и импорта. В связи с этим в последние годы увеличились объемы перевозок различных грузов водным транспортом. Так, за период с 1998 по 2005 г. годовой грузооборот в Ростовском порту увеличился более чем втрое, до более полутора миллионов тонн различных грузов в год. Россия в последнее десятилетие XX в. потеряла значительное количество портов, особенно в незамерзающих районах. В этой связи для обеспечения резко возросших потребностей морского транспорта осуществляется и планируется осуществить значительную реконструкцию, расширение оставшихся черноморских портов, терминалов в гг. Азов, Таганрог, Ейск, Темрюк, в Керченском проливе. Длина причальных стенок Ростовского порта за период с 1998 по 2005 гг. увеличилась с 4000 до 4900 м, а Азовского – с 645 до 2350 м. В Азовском порту в 2004–2005 гг. сданы в эксплуатацию новые контейнерный и зерновой терминалы. Планируется создание Темрюкского перегрузочного комплекса, который будет расположен в развивающемся малом порту Темрюк, имеющем выгодное географиче-

ское положение и обычно круглогодичную навигацию. Протяженность причалов составит 370 м. Мощности перегрузочного комплекса обеспечат перевалку двух миллионов тонн грузов в год.

Все эти меры по строительству и реконструкции требуют значительного увеличения объемов дноуглубительных работ. Подробнее о вкладе этих работ в загрязнение морской среды описано ниже.

В результате проведения дноуглубительных работ навигационная глубина на Таганрогском подходном канале доведена до 5 м при «0» на рейде порта Таганрог. Проходная осадка судов, заходящих в порт, увеличена до 4,7 м, что позволяет принимать суда дедвейтом до 7000 т.

С вводом четвертого грузового района в 2005 г. объем грузоперевалки Ростовского порта возрос до 4,5 миллиона тонн. Здесь построено 1200 погонных метров причалов.

Если в 1993 г. грузооборот Азовского морского порта был менее 300 тысяч тонн в год, то в 2003 г. он уже составил почти полтора миллиона тонн, а в 2004 г. перевалил за двухмиллионную отметку и сейчас остается примерно на этом уровне.

Аналогична динамика роста грузоперевозок и для Таганрогского порта (рис. 2.5).

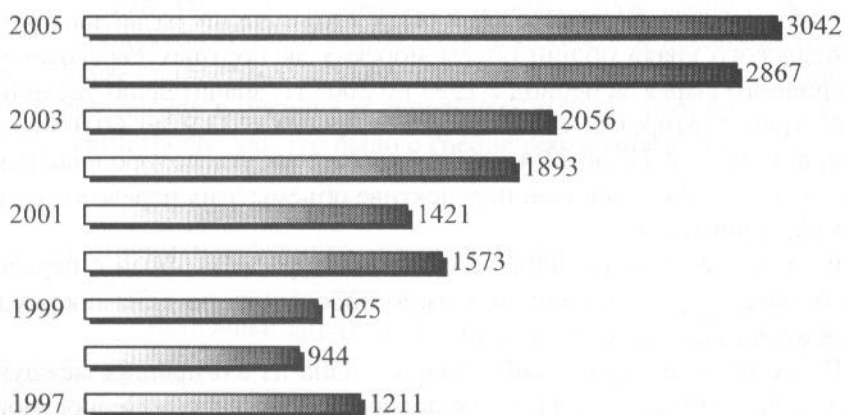


Рис. 2.5. Объемы грузоперевозок по Таганрогскому транспортному узлу в период 1997–2005 гг., тыс. т

Растут объемы судоперевозок и в украинских портах. Например, согласно информации администрации Керченского морского торгового порта, годовой грузооборот здесь в 2005 г. составил 2636 тыс. т., что на 16% больше, чем в 2004 г.

В Азовском море уже сейчас разворачиваются крупномасштабные работы по разведке и освоению обнаруженных месторождений нефти и газа. Работы будут проводиться как в российском, так и в украин-

ском секторах моря. Прогнозные ресурсы структуры Палласа, расположенной на Керченско-Таманском шельфе, оцениваются в 162 млн. тонн условного топлива, а «голубого топлива» – в 300 млрд. куб. м. Общие запасы всех структур – более 1,5 млрд. т. Если будут подтверждены запасы углеводородов на прикерченском шельфе, которые могут составить 280 млрд. куб. м, эпицентр работ по нефтегазодобыче переместится в море, что неизбежно приведет к усилению и без того интенсивного судоходства в акватории Азовского моря.

Вторым перспективным участком по запасам углеводородов специалисты называют северо-западную часть Азовского моря. В конце сентября 2003 г. был подписан акт по приемке и вводу в эксплуатацию на полную проектную мощность Восточно-Казантипского газового месторождения (шельф Азовского моря). Крым получил дополнительно 1 млн. куб. м газа в сутки (30% газодобычи на полуострове). ЗАО «Черноморнефтегаз» в 2004 году ввёл в эксплуатацию Северо-Булганакское, а в 2005-м – и Северо-Керченское месторождения газа, увеличив добычу на 650 млн. куб. м, что позволило обеспечить собственным газом не только Крым, но отчасти и материковую часть Украины. Ведутся интенсивные работы по развитию нефтегазового комплекса и в российском Приазовье.

Согласно «Схеме распределения потоков нефтепродуктов по портам Черноморско-Азовского бассейна» и «Концепции развития портов Краснодарского края» общий объем морских экспортных перевозок углеводородного сырья за период с 1995 по 2005 гг. значительно увеличился. Так, транспортировка сырой нефти возросла с 33,9 до 60,0 млн. т, нефтепродуктов – с 7,2 до 24,4 млн. т, сжиженных углеводородных газов – с 0 до 1 млн. т. В ближайшей перспективе объёмы этих перевозок будут только увеличиваться.

Рост числа судопроходов в Азовском море, связанный с перевозкой добываемых углеводородов, можно проследить по динамике судопроходов через Керченский пролив.

Известно, что Керченский пролив – одна из важнейших международных транспортных артерий, соединяющая Азовское и Черное моря. Ежегодно через пролив проходит более 20 тыс. российских и иностранных судов, 60–65% которых заходят в российские порты. Причем в последнее время в основном проходят суда нефтяных компаний, танкеры. Движение в проливе осуществляется по двум судоходным путям. Во-первых, по Керчь-Еникальскому каналу, позволяющему проводить суда с осадкой до 8 м. Проводку здесь осуществляет Керченский морской порт (Украина). Прохождение по другому фарватеру, где проходная осадка – 3,4 м, обеспечивает центр управления движением судов порта Кавказ (Россия). В 2002 г. наблюдался резкий рост числа судопроходов по Керчь-Еникальскому каналу. Если в 2001 г. было зафиксировано 5848 судопроходов, то в 2002-м – уже 13016 (табл. 2.10).

Таблица 2.10

Количество судов, прошедших Керченский пролив по Керчь-Еникальскому каналу и фарватерам водного канала 50 и 52

| Каналы | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 |
|-------------------------|------|------|------|-------|
| Фарватер, ФВК 50, 52 | 1230 | 2837 | 4112 | 6225 |
| Керчь-Еникальский канал | 8570 | 6763 | 5848 | 13016 |
| Всего проведенных судов | 9800 | 9600 | 9960 | 19241 |

Подобная интенсификация морских перевозок по Азовскому морю представляет немалую экологическую опасность, учитывая широкое разнообразие грузов, состояние плавсредств и ненадежность системы контроля. Загрязнение экосистемы в результате эксплуатации судов может осуществляться тремя способами:

1. За счет протечек топлива, смазочных масел, льяльных вод, а также смены балластных вод, которая в Азовском море должна осуществляться судами дважды. По опубликованным в литературе данным эксплуатационные сбросы с судов (балластные и льяльные воды, потери при грузовых операциях), могут приносить в окружающую среду до 40% от общей массы поступающих в окружающую среду сырой нефти и нефтепродуктов (табл. 2.11). Нельзя исключать и несанкционированные сбросы балластных и льяльных вод, которые, к сожалению, ещё часто отмечаются в регионе и способные вызвать настоящую экологическую катастрофу, как это было с гребневиком мнемипосисом.

Таблица 2.11

Источники нефтяного загрязнения морской среды [27, 28]

| Источники загрязнения | Доля от общего объема поступления, % |
|---|--------------------------------------|
| Сбросы с судов в море | 23 |
| Сбросы с судов в портах и припортовых акваториях | 17 |
| Аварийные разливы | 14 |
| Бурение на шельфе | 1,5 |
| Захоронение грунтов портовых акваторий в море (дампинг) | 0,5 |
| Речной сток | 23 |
| Береговой сток | 11 |
| Поступление из атмосферы | 10 |

2. За счет вторичного загрязнения, обусловленного взмучиванием донных осадков, при прохождении низко сидящих груженых судов. Такие суда отбрасывают при своем движении огромные массы воды, превышающие массу самого движущегося судна. Поэтому на участках судоходного канала и в собственно море, вследствие его относитель-

ной мелководности, и практически на всем протяжении его в Таганрогском заливе происходит взмучивание верхнего 2–5 см слоя донных осадков и образующиеся взвеси медленно оседают на дно. Поскольку в суспензирование вовлекается наиболее загрязненная часть грунта, содержащиеся в нем токсиканты переходят в водную фазу, либо растворяясь в ней, либо диспергируясь в виде мельчайших, часто коллоидных частиц. Эти частицы за счет течений и ветрового смещения вод могут переноситься на значительные расстояния. Подобный механизм воздействия проходящих судов приводит к вымыванию токсикантов из донных осадков, и если вклад подобного процесса значителен, то может оказаться, что донные отложения в створе судоходного канала будут «чище», чем за его пределами. Такой механизм можно назвать «псевдоочистение».

3. Значительная часть загрязнений попадает в водную среду при работе судовых энергетических установок (СЭУ) [40, 41]. При этом в атмосферу поступает до 200 различных соединений, содержащихся в выхлопах двигателей и котлов, а также при испарении бункерного топлива. Количество углеводородов, в том числе наиболее опасных полициклических ароматических углеводородов, загрязняющих атмосферу при работе СЭУ, в среднем составляет 2% от объема расходуемого топлива. Считается, что образующиеся выхлопные газы с содержащимися в них в больших количествах токсическими веществами уносятся ветром с акватории водоема, не загрязняя его. Данная точка зрения представляется ошибочной, поскольку при этом абсолютно не учитываются выпадающие над акваторией водоема атмосферные осадки. Как было показано в предыдущем разделе, в осадках содержание тяжелых металлов, полиароматических углеводородов и нефтепродуктов может превышать среднее их количество в водной массе в тысячи раз. Эти токсиканты, находясь во взвешенном состоянии в воздухе, сорбируются на поверхности образующихся в атмосфере капелек воды. Осадки, попадая в водную экосистему, становятся источником ее загрязнения.

Мы попытались рассмотреть влияние на экосистему Азовского моря первых двух механизмов загрязнения. Для выяснения наиболее существенного из них, был собран большой массив данных о загрязнении воды и донных осадков в районе судоходного канала Таганрог – Керчь. Весь канал был условно разбит на 2 части: более глубоководная часть канала, находящаяся в собственно море, и мелководная – находящаяся в Таганрогском заливе (рис. 2.6). Средняя степень загрязненности глубоководной части канала определялась по результатам измерений на 6 станциях, в Таганрогском заливе на 8 станциях. Найденные величины концентраций токсикантов сравнивались соответственно со средним их содержанием в собственно море и в заливе.

В перечень анализируемых данных, в первую очередь, включены результаты определения нефтепродуктов, поскольку именно они в большом количестве используются при эксплуатации судов (дизельное топливо, смазочные масла). Считается, что основной причиной загрязнения морской среды в нормальных условиях эксплуатации является сброс нефтесодержащих вод. При эксплуатации судовые энергетические установки (СЭУ) потребляют топливо, масло, пресную и забортную воду, которые в смеси образуют нефтесодержащие воды (НСВ) [40]. НСВ стекают в трюмы машинных и машинно-котельных отделений, где накапливаются в льялах и сборных колодцах (ляльные воды). Источниками образования льяльных вод являются протечки нефтепродуктов через арматуру, фланцевые соединения и уплотнения насосов топливных и масляных систем, через уплотнения в трубных дисках теплообменных аппаратов, а также протечки забортной и пресной воды. Учитывая тот факт, что среднесуточные объемы льяльных вод составляют от 0,02 до 0,5% от водоизмещения судна [42], содержание нефтепродуктов в этих водах находится в среднем от 2–3 г/л до 40–50 г/л.

Другой разновидностью НСВ являются балластные воды топливных цистерн СЭУ, представляющие собой смесь остатков топлива и забортной воды, заполняющей опорожненные топливные цистерны в виде балласта. Объем балластных вод определяется конструктивными особенностями судна, количеством груза и пустых топливных цистерн, состоянием моря и может составлять 0,05–0,2% от водоизмещения судна [40].

Помимо нефтепродуктов анализировались результаты наблюдений за динамикой загрязнения среды тяжелыми металлами (меди, свинца и цинка), которые в довольно больших количествах постоянно обнаруживаются в водной толще и донных отложениях Азовского моря [25]. В динамике многолетних наблюдений содержание именно этих элементов проявило определенную взаимосвязь с изменениями, произошедшими с экономикой страны в 1990-е годы. Кроме того, эти элементы являются обязательными при оценке влияния антропогенного загрязнения на биологические ресурсы Азовского моря.

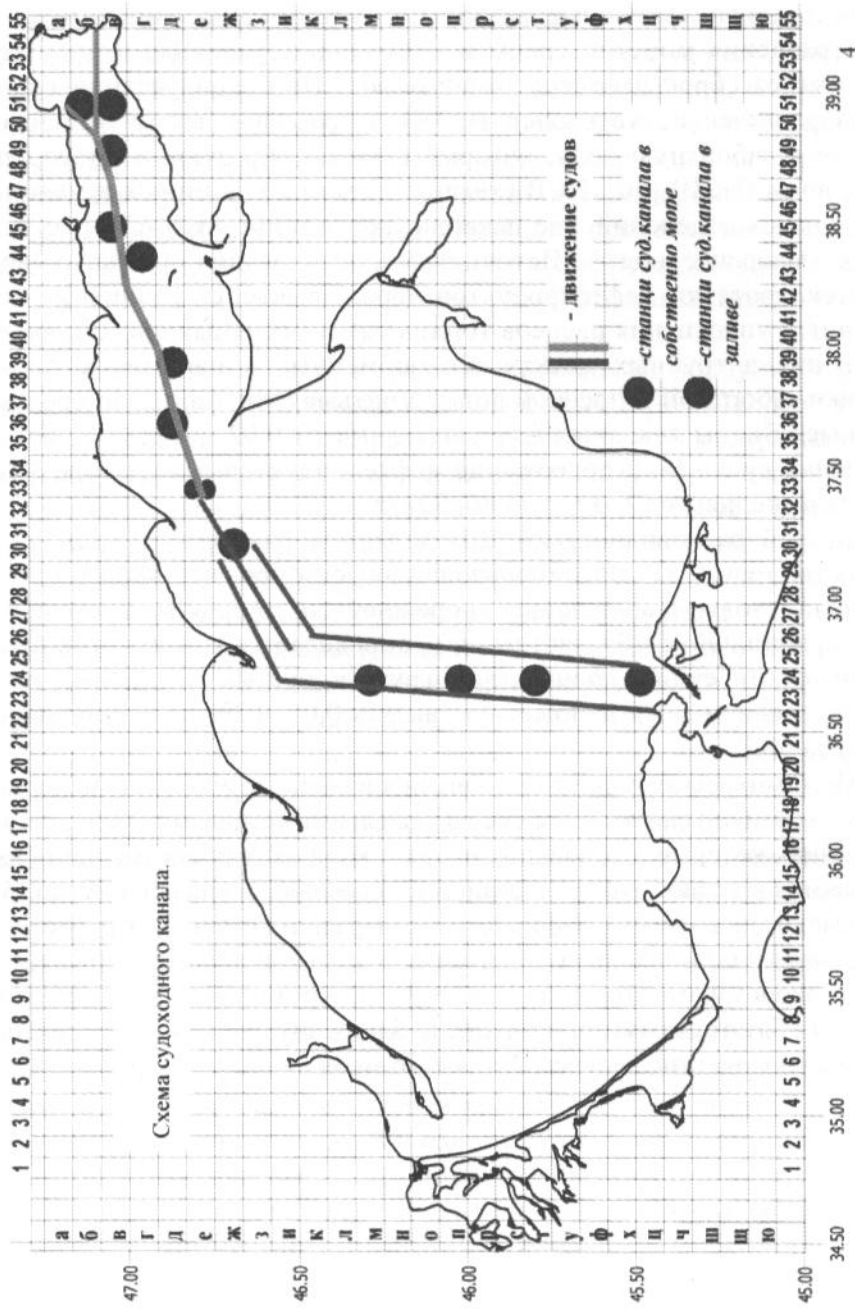


Рис. 2.6. Основной судоходный канал Таганрог – Керчь

Медь, свинец и цинк в значительных количествах присутствуют на борту судов, поскольку используются в различных судовых механизмах, как покрытие и материал многочисленных трубопроводов. При коррозии в результате протечек они неизбежно попадают в окружающую среду. Кроме того, по нашим данным среднее содержание меди и цинка в нефти и нефтепродуктах почти вдвое выше, чем в среднем в морской воде, свинца – почти в 5 раз (табл. 2.12). Характерно, что технологические льяльные воды также содержат заметные количества этих же металлов (практически на том же уровне, что и нефтепродукты).

Таблица 2.12

Содержание некоторых тяжелых металлов в образцах сырой нефти, нефтесодержащих вод и морской воде, мкг/л

| Образец | Fe | Mn | Zn | Ni | Cu | Pb | Cd |
|------------------------------------|----|------|-----|-----|-----|------|------|
| Нефть* | 30 | <1,5 | 10 | 220 | 2,2 | 6,7 | 1,2 |
| Льяльные воды | 17 | <1,5 | 8,2 | 71 | 1,5 | 2,6 | 0,10 |
| Морская вода (среднее значение) | 30 | <1,5 | 5,5 | 30 | 1,2 | 0,80 | 0,12 |

«*» – нефть Усинского месторождения, Республика Коми.

В этой связи можно предположить, что в случае превышения над средними для моря значениями содержания меди, цинка и свинца в судоходном канале и в прилегающих акваториях, возможным, наряду с другими, источником их поступления являются эксплуатационные сбросы с судов.

Проведено также сравнение степени загрязненности моря в районе канала и за его пределами хлорорганическими пестицидами. Однако, поскольку поступление их в воду с проходящих судов вряд ли имеет место, анализ динамики и соотношения загрязненности системы «канал – море» может позволить определиться с приоритетом механизма поступления загрязнения. Если в донных осадках канала концентрация ХОП будет меньше, чем в других районах моря, то второй механизм загрязнения, связанный с перераспределением токсикантов из взмученных осадков, действительно активно реализуется. Кроме того, подобный подход позволит количественно оценить вклад данного механизма загрязнения в общее загрязнение моря.

Приведенные ниже обобщенные данные за 15 лет наблюдений, включают как период спада промышленного производства в 1990–1999 гг., когда число судопроходов по каналу резко сократилось, так и период промышленного роста в 2000–2004 гг., когда количество проходящих по морю судов существенно возросло. Массив данных о загрязненности воды и донных отложений исследуемых районов моря включает около 45000 элементопределений.

Ввиду мелководности Азовского моря, наличия ветровых и глубинных течений и, следовательно, постоянной изменчивости водной составляющей экосистемы, обнаружить закономерности в пространственном распределении загрязнения достаточно сложно. Поэтому больший интерес для анализа представляют данные о загрязненности донных отложений. Однако простое сопоставление степени загрязненности донных осадков в различных анализируемых точках не всегда является достаточно корректным, поскольку при этом не учитывается их структура и состав.

С учетом этого, нами предлагается принцип нормализации донных осадков по типу грунта. Такой анализ показал, что донные осадки Азовского моря могут быть разбиты на 6 типов [43]. Для каждого типа грунта, используя данные десятилетних наблюдений (около 3 тысяч результатов анализа), определены средние характерные концентрации (СХК) анализируемого токсиканта – для нефтепродуктов, хлорорганических пестицидов, тяжелых металлов. Абсолютные величины концентраций загрязняющих веществ в донных осадках переводились в кратность превышения средней характерной концентрации для данного типа грунта (кратность СХК). Поскольку получаемые после нормализации величины уже не зависят от типа донных осадков их можно сравнивать между собой, более адекватно определяя динамику загрязнения в исследуемых временных интервалах¹ (более подробно данный подход описан в главе 6).

Нефтепродукты. В таблице 2.13 сведены данные средней загрязненности НП в воде судоходного канала и окружающей акватории. В период экономического спада (1990–1999 гг.) содержание НП в воде канала в среднем незначительно отличалось от других районов моря. К концу 1990-х – началу 2000-х гг., когда начали увеличиваться объемы грузоперевозок, возросла степень экологического воздействия на акваторию судоходного канала. В этот период в воде канала иногда обнаруживалось в 3 раза больше НП, чем за его пределами. Поэтому данный факт, несмотря на лабильность водных масс, подтверждает то, что судоходный канал может рассматриваться как источник значительного и постоянного поступления токсикантов в море.

¹ Вопросы, относящиеся к СХК, применению этого критерия и полученные результаты анализа по всему водоёму приводятся в главе 6. Здесь же приводим только данные по оценке механизмов загрязнения в районе судоходного канала.

Таблица 2.13

Сравнение степени нефтяного загрязнения воды и донных отложений в районе судоходного канала и за его пределами в собственно море и Таганрогском заливе

| Период | Вода, мг/л | | | Донные отложения, г/кг | | |
|--------------------|------------------|------------|------------|------------------------|------------|------------|
| | Судоходный канал | Вне канала | Разница, % | Судоходный канал | Вне канала | Разница, % |
| Собственно море | | | | | | |
| 1990–1999 | 0,12 | 0,11 | >9 | 1,09 | 0,88 | >24 |
| 2000–2004 | 0,17 | 0,06 | >183 | 0,66 | 0,54 | >22 |
| Таганрогский залив | | | | | | |
| 1990–1999 | 0,12 | 0,12 | = | 0,81 | 0,81 | = |
| 2000–2004 | 0,14 | 0,09 | >56 | 0,56 | 0,62 | <10 |

То, что канал является источником нефтяного загрязнения, следует также и по данным анализа донных отложений (табл. 2.13, рис. 2.6). В зоне канала, проходящем через море, содержание НП всегда выше, чем на остальной территории дна моря. Это наблюдалось и в годы промышленного спада, и в настоящее время. В Таганрогском заливе наблюдаемая картина, хотя не столь очевидна, но вполне объяснима. В виду его относительной мелководности, наряду с прямым загрязнением, работает механизм «псевдоочистения» донных отложений за счет их взмучивания и перераспределения токсикантов верхнего 2–5 см слоя в воду и последующего их выноса течением из зоны канала. Кроме того, русло канала регулярно очищается при проведении дноуглубительных работ.

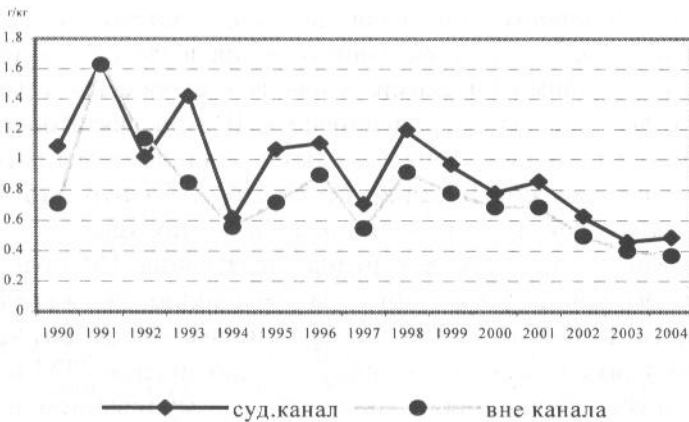


Рис. 2.6. Динамика нефтяного загрязнения донных отложений собственно моря в районе судоходного канала и вне канала в период 1990–2004 гг.

Тяжелые металлы. Динамика и сравнительный анализ загрязненности судоходного канала тяжелыми металлами (цинк, медь и свинец) представлены в таблице 2.14. Эти металлы присутствуют в значительных количествах на любом судне, и в случае коррозии могут попадать в окружающую среду по 1-му механизму вследствие «протечек». Однако в абсолютном выражении их содержание в балластных и льяльных водах несоизмеримы с количеством НП. Поэтому и различие в загрязненности канала и окружающей акватории этими веществами будет не столь значительно.

Таблица 2.14

Загрязненность воды и донных отложений тяжелыми металлами по сумме концентраций меди, свинца, цинка

| Период | Вода, мкг/л | | | Донные отложения, мг/кг сухой массы | | |
|--------------------|------------------|------------|------------|-------------------------------------|------------|------------|
| | Судоходный канал | Вне канала | Разница, % | Судоходный канал | Вне канала | Разница, % |
| Собственно море | | | | | | |
| 1990–1999 | 12 | 16 | 25 | 166 | 134 | 19 |
| 2000–2004 | 13 | 11 | 15 | 150 | 118 | 21 |
| Таганрогский залив | | | | | | |
| 1990–1999 | 15 | 16 | 6 | 145 | 156 | 7 |
| 2000–2004 | 9,5 | 8,1 | 15 | 135 | 158 | 15 |

Если рассматривать динамику загрязнения на примере индивидуальных металлов, то выделить какие-то общие закономерности довольно сложно. Количество поступающих в экосистему металлов относительно невелико, и к тому же быстро распределяется в водной толще в соответствии с климатическими условиями, скоростью и направлением течений и активностью перемешивания. В этой связи оценку степени загрязненности районов моря тяжелыми металлами мы рассматривали по их суммарному содержанию, поскольку концентрации элементов в исследуемых объектах – это величины одного порядка.

В донных отложениях картина загрязнения ТМ более стабильна (рис. 2.7–2.9). По представленным данным видно, что в среднем осадки судоходного канала на 20% более загрязнены, чем в окружающих районах. При этом следует иметь в виду, что накоплению ТМ препятствует процесс «псевдоочистения», связанный с взмучиванием и переносом тонких фракций донных осадков, который возникает при движении судов, особенно с большой осадкой.

Это подтверждает, что судоходный канал является первичным источником загрязнения экосистемы моря тяжелыми металлами, равно как и нефтепродуктами.

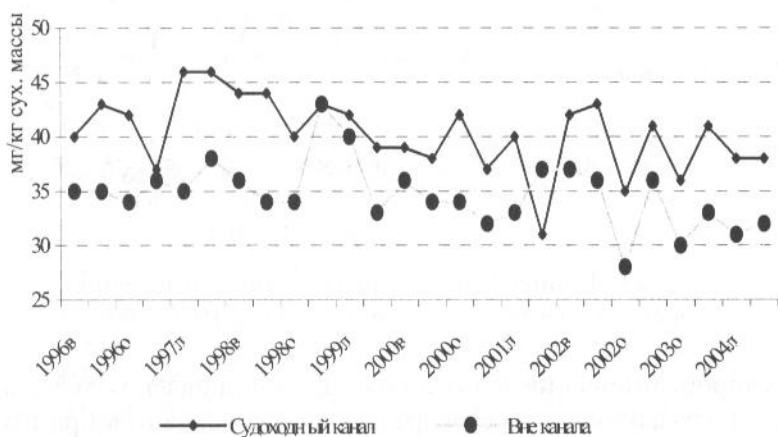


Рис. 2.7. Концентрация меди в донных отложениях морского участка судоходного канала, 1996–2004 гг.

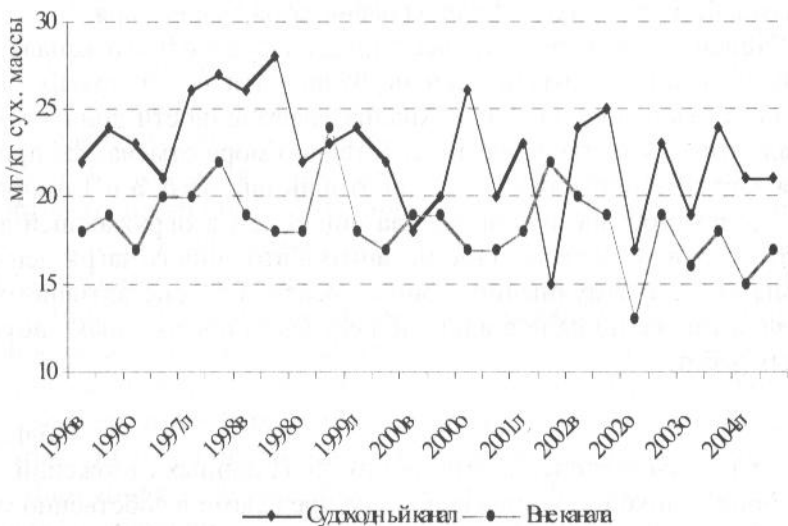


Рис. 2.8. Концентрация свинца в донных отложениях морского участка судоходного канала, 1996–2004 гг.

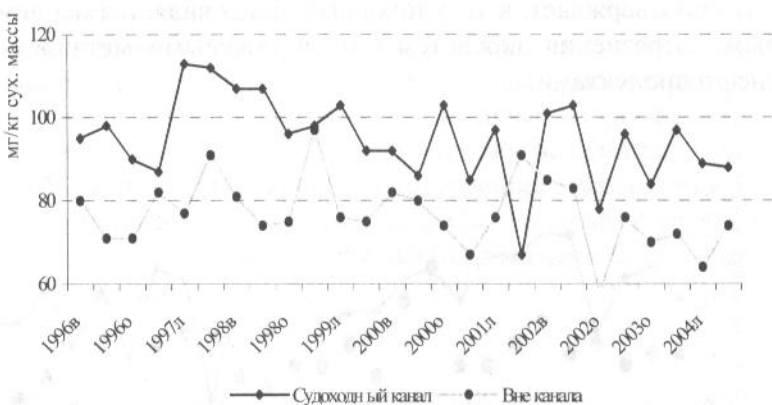


Рис. 2.9. Концентрация цинка в донных отложениях морского участка судоходного канала, 1996–2004 гг.

Хлорорганические пестициды. Для установления механизма загрязнения, связанного с перераспределением токсикантов при взмучивании донных осадков в зоне судоходного канала (механизм «псевдоочищения»), проанализирована также динамика пестицидного загрязнения воды и донных отложений в зоне канала и вне него. С проходящих судов пестициды попадать в экосистему не могут, поэтому ХОП использовались как своеобразный индикатор, позволяющий оценить вклад и механизм воздействия судоходства на уровень загрязнения моря.

Степень загрязненности пестицидами судоходного канала, как и следовало ожидать, практически не отличается ни от других районов моря, ни от залива (табл. 2.15). Анализ загрязненности донных осадков показал, что на участке канала в собственно море отмечается примерно равная загрязненность канала и территорий вне него, а в Таганрогском заливе донные осадки в зоне канала чище, чем в окружающей акватории. Это подтверждает наличие механизма вторичного загрязнения экосистемы за счет взмучивания донных осадков в зоне активного судоходства, а так же подобное влияние регулярно проводимых дноуглубительных работ.

Таблица 2.15

Сравнение степени загрязнения ХОП донных отложений в районе судоходного канала и за его пределами в собственно море и Таганрогском заливе с учетом типа грунта (кратность СХК)

| Период | Собственно море | | | Таганрогский залив | | |
|-----------|------------------|------------|-----------|--------------------|------------|-----------|
| | Судоходный канал | Вне канала | Разница % | Судоходный канал | Вне канала | Разница % |
| 1996–2004 | 1,38 | 1,70 | <19 | 1,39 | 1,55 | <10 |

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают поступление загрязняющих веществ в экосистему моря при прохождении судов через его акваторию.

2.4. Дноуглубительные работы и дампинг грунта

В последние годы в связи с интенсификацией судоходства работы по строительству новых и реконструкции существующих портов значительно расширились. Это требует существенного в ближайшие годы увеличения объемов дноуглубительных работ (свыше 10 млн. куб. м), как на акватории самих портов, так и на подходных каналах.

Дноуглубительные работы относятся к одному из серьезных факторов техногенного давления на морские экосистемы. В результате последующего дампинга загрязненных грунтов, в морскую среду попадают десятки тысяч тонн различных токсикантов.

О. В. Ивлиева [287] и Л. А. Беспалова [288] показали, что при дампинге перемещаются кроме загрязнений, и громадные массы самих донных осадков, способных изменять структуру донных акваландшафтов и гранулометрический состав донных осадков не только на прилежащих к местам свалок, но и отдаленных районов. Но этот вопрос в данной работе не рассматривается.

Характер и степень воздействия дампинга зависят от многих факторов: количества и механического состава грунтов, содержания в них загрязняющих веществ, различных по токсичности, устойчивости и способности к накоплению в гидробионтах.

Исследования, выполненные А. Д. Семеновым с соавторами в Азовском и Черном морях, показали, что донные отложения исследуемых портовых акваторий (гг. Таганрог, Мариуполь, Керчь, Феодосия, Севастополь и др.) значительно загрязнены нефтяными компонентами, полициклическими ароматическими углеводородами, хлорорганическими пестицидами, полихлорбифенилами, тяжелыми металлами и др. [44]. Содержание нефтяных компонентов (углеводородов и смолистых веществ) может составлять здесь аномально высокие значения.

Например, в донных осадках портовой акватории г. Таганрога концентрации суммы нефтяных компонентов достигали 40 г/кг сухой массы, Мариуполя – 20 г/кг, Керчи – 7 г/кг. Причем в составе обнаруженных углеводородов до 80% приходилось на наиболее токсичные ароматические углеводороды, а доля наиболее стойких к процессам деградации нефтяных компонентов – смолистых веществ, достигала 90% от суммы всех компонентов.

В грунтах портовых акваторий обнаруживаются в значительных количествах и хлорорганические соединения, в том числе полихлорбифенилы. Эти вещества в опасных концентрациях – 0,2–0,5 г/кг

сухой массы, обнаружены в грунтах Керченского морского торгового и рыбных портов, Севастопольского порта, Мариупольского торгового порта.

Из перечня определяемых металлов наиболее часто в грунтах портовых акваторий отмечается присутствие меди, свинца, кадмия, цинка, мышьяка, хрома, концентрации которых в среднем превышают фоновые в 5–200 раз.

На акватории Азовского моря действует 14 свалок грунта, 9 из которых расположены в Таганрогском заливе. По данным Ю.П. Хрусталева и О.А. Ивлиевой объемы грунтов, перемещаемых из подходов каналов и акватории портов, в конце 1990-х гг. периодически достигали 3,6 млн. т [45]. Авторами подчеркивается, что количество материала, складываемого только на свалки залива, в 3 раза превышает твердый сток р. Дон.

При дампинге грунта только из подходов каналов акватории Таганрогского порта в морскую среду поступают тысячи тонн различных токсикантов. Это утверждение основано на результатах анализа грунта Таганрогского порта, полученных в ФГУП «АзНИИРХ» [46] и данным Экологического вестника Дона [23]. По данным, приведенным в Экологическом вестнике, объемы дноуглубительных работ по Таганрогскому порту в последние годы составляли 0,6–1,8 млн. м³ в год (табл. 2.16).

Таблица 2.16

Объемы дноуглубительных работ по Таганрогскому порту, выполненных в 2001–2005 гг., м³

| 2001 г. | 2002 г. | 2003 г. | 2004 г. | 2005 г. |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 607083 | 1349398 | 1807680 | 1298423 | 1384900 |

Результаты анализа различных слоев (до глубины 0,6–1 м) грунта Таганрогского порта свидетельствуют, что, в среднем, концентрации различных токсикантов (нефтепродуктов, ПАУ, ХОП, ПХБ, цинка, хрома, меди, кадмия) в донных осадках порта в 2,4–18 раз выше, чем в донных отложениях Таганрогского залива (табл. 2.17).

Исходя из среднего содержания различных токсикантов в грунтах акватории Таганрогского порта и объема сбрасываемого на свалки грунта, рассчитаны массы этих веществ, поступившие в морскую среду в 2005 г. при дампинге грунта (табл. 2.17).

Таблица 2.17

Содержание загрязняющих веществ в донных отложениях
Таганрогского порта и залива

| Загрязняющие вещества | Таганрогский порт | | Таганрогский залив | Масса ЗВ, тонн |
|-----------------------|-------------------|---------|--------------------|----------------|
| | Диапазон | Среднее | Среднее | |
| Нефтепродукты, г/кг | 0,87-6,39 | 2,58 | 0,70 | 1863 |
| ПАУ, мкг/кг | 8,7-273 | 60 | 3,3 | 0,083 |
| Цинк, мг/кг | 97-184 | 149 | 33 | 206 |
| Хром, мг/кг | 42-80 | 60 | 27 | 83 |
| Медь, мг/кг | 18-74 | 40 | 17 | 55 |
| Свинец, мг/кг | 12-23 | 16 | 13 | 22 |
| Никель, мг/кг | 25-65 | 34 | 30 | 47 |
| Кадмий, мг/кг | 1,1-1,8 | 1,3 | 0,3 | 1,8 |
| ХОП, мкг/кг | 4,8-50,8 | 14,8 | 2,4 | 0,020 |
| ПХБ, мкг/кг | 13,3-97,6 | 56,5 | 4,2 | 0,078 |

Дампинг загрязненных грунтов – это источник вторичного загрязнения морской среды, для которого характерно присутствие уже трансформированных токсикантов. Трансформация токсикантов осуществляется, в основном, за счет бактериальных процессов. При этом удельный вес гидрофильных соединений увеличивается, и переход из донных отложений в водную среду значительно повышается по сравнению с исходными веществами [46]. Многие токсиканты переходят из грунтов в бентосные организмы, накапливаются в них и далее по пищевой цепи переходят в придонные рыбы – бентофаги.

ГЛАВА 3. МОНИТОРИНГ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АЗОВСКОГО МОРЯ И ЕГО МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Первые работы по исследованию гидрохимического режима Азовского моря начаты в 1932 г. под руководством Н. М. Книповича. К началу 1930-х гг. была образована постоянная гидрометеорологическая служба, которая вела на Азовском море наблюдения на 30 станциях и постах. С 1932 по 1941 г. периодические экспедиционные исследования осуществлялись Азово-Черноморским НИИ рыбного хозяйства и океанографии (АзЧерНИРО).

С 1958 г. систематические гидролого-гидрохимические работы проводились Государственным океанографическим институтом (ГОИН) в системе ОГСНК Росгидромета, которым была размещена обширная сеть станций по так называемым «вековым» разрезам (60 станций). Однако во второй половине 80-х гг. XX в. работы были ограничены только Таганрогским заливом.

Начиная с 1958 г., уже почти полвека, регулярное изучение гидрохимического режима Азовского моря осуществляется в ФГУП «АзНИИРХ».

Сеть наблюдений в Азовском море, разработанная П. П. Воронковым и А. И. Свиташевым в 1941 г., охватывает 34 стандартных станции (рис. 3.1).

Станции равномерно расположены на акватории восьми районов моря. Таганрогский залив разбит на 3 района – восточный, центральный и западный, собственно море – на 5 – северный, западный, южный, центральный и восточный (рис. 3.2).

Границы каждого района залива и собственно моря приняты постоянными, соответственно, доли площадей отдельных районов и объемов их водных масс в общей морфометрии моря тоже постоянны. Это позволяет получать не только среднеарифметические, но и средневзвешенные данные по пространственно-временному распределению контролируемых токсикантов по акватории Таганрогского залива, собственно моря и моря в целом.

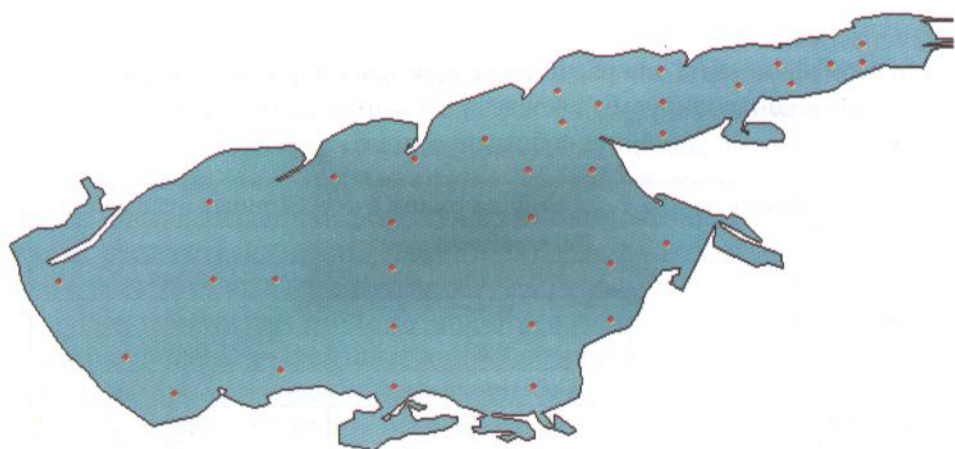


Рис. 3.1. Карта-схема стандартных станций мониторинговых исследований АзНИИРХ в Азовском море

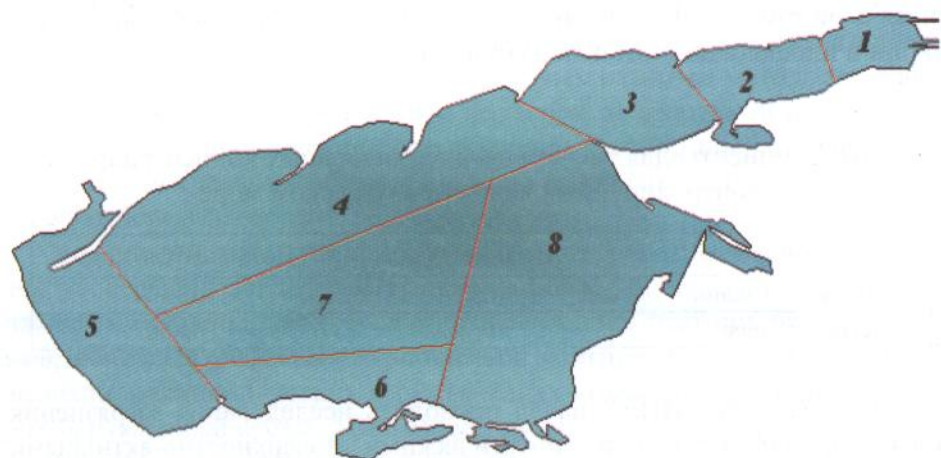


Рис. 3.2. Районы Таганрогского залива: восточный (1), центральный (2), западный (3) и собственно моря: северный (4), западный (5), южный (6), центральный (7), восточный (8)

Средневзвешенные концентрации контролируемых веществ в воде и донных отложениях залива и собственно моря рассчитываются исходя из среднеарифметических концентраций в каждом районе и коэффициентов, учитывающих доли водных масс и площадей дна этих районов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Коэффициенты для расчета средневзвешенных концентраций контролируемых веществ в Таганрогском заливе и собственно море

| Районы | Водная толща | Донные отложения |
|--------------------|--------------|------------------|
| Таганрогский залив | | |
| Восточный | 0,117 | 0,245 |
| Центральный | 0,252 | 0,264 |
| Западный | 0,631 | 0,491 |
| Собственно море | | |
| Северный | 0,185 | 0,234 |
| Западный | 0,140 | 0,160 |
| Южный | 0,099 | 0,074 |
| Центральный | 0,343 | 0,268 |
| Восточный | 0,233 | 0,264 |

Расчет средневзвешенных концентраций для всего моря проводится с учетом долей залива и собственно моря в общем объеме водной толщи и площади донных отложений (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Коэффициенты для расчета средневзвешенных концентраций контролируемых веществ в Азовском море

| Море | Водная толща | Донные отложения |
|--------------------|--------------|------------------|
| Таганрогский залив | 0,078 | 0,140 |
| Собственно море | 0,922 | 0,860 |

С 1971 г. АзНИИРХ начал проводить исследования загрязнения моря нефтепродуктами и синтетическими поверхностно-активными веществами. В связи с увеличением антропогенного прессинга на экосистему моря список контролируемых токсикантов постепенно расширялся и к настоящему времени проводится контроль над содержанием более 100 компонентов во всех элементах экосистемы моря – воде, донных отложениях и гидробионтах – бентосных организмах и органах и тканях промысловых рыб.

Оценка состояния бассейна Азовского моря и динамика изменений качества среды обитания осуществляется на основе результатов ежегодных экспедиций комплексного экологического мониторинга, которые проводятся в различные вегетационные периоды (весной, летом и осенью) и включают, наряду с изучением качества среды обитания биоты, наблюдения за гидрологическими, гидрохимическими, гидробиологическими показателями.

Оценка уровня загрязнения воды и донных отложений, степени накопления токсикантов в органах и тканях промысловой ихтиофауны и кормовых организмов осуществляется по содержанию нефтепродуктов, полиароматических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, тяжелых металлов. Данные вещества по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности, распространенности, частоте встречаемости) относятся к приоритетным загрязняющим веществам.

При проведении работ по мониторингу загрязнения моря используются методики, допущенные к применению для количественного определения приоритетных загрязняющих веществ. Однако имеющаяся методическая база не всегда отвечает требованиям специфичности, чувствительности и точности. Сложность состава и специфика анализируемых объектов, взаимные матричные влияния присутствующих в анализируемых системах компонентов, условия консервации образцов требуют разработки новых или совершенствования существующих методик. Главным требованием, предъявляемым к методикам, используемым в экологическом мониторинге водных объектов, является адекватная оценка степени загрязнения элементов экосистем. При анализе природных проб воды, донных отложений и гидробионтов сложного состава несоответствие результатов, получаемых разными методами, становится весьма ощутимым. Важным фактором адекватности и сопоставимости информации является одновременный отбор проб гидробионтов и элементов среды их обитания – воды и донных отложений из одной точки отбора.

С учетом этих критериев в ФГУП «АзНИИРХ» были разработаны, усовершенствованы и аттестованы более 100 методик определения тяжелых металлов, хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, хлорфенолов, основных нефтяных компонентов – углеводородов и смолистых веществ, полициклических ароматических углеводородов и др. в объектах окружающей среды. Многие методики, использованные при выполнении работ по экологическому мониторингу, являются оригинальными или усовершенствованы для разных стадий выполнения анализа.

Нефтепродукты. Нефть и нефтепродукты относятся к одному из важнейших показателей качественного состояния водных объектов, подлежащих систематическому наблюдению и контролю в рамках национальных и международных программ по защите окружающей среды.

Осуществление такого контроля является трудной задачей, так как нефть и нефтепродукты представляют собой очень сложную и разнообразную смесь соединений различных классов, обладающих существенно различающимися между собой свойствами. Методическую задачу надежного контроля нефтяного загрязнения усложняет также распределение поступивших в водоем нефтяных компонентов в различные формы миграции – часть компонентов образует пленку на поверхности

воды, часть растворяется в воде или образует эмульсию, часть компонентов сорбируется на взвешях и донных отложениях. Распределение нефти и нефтепродуктов по миграционным формам одновременно сопровождается изменением их химического состава, т. е. контроль должен осуществляться за очень сложной, неопределенной и постоянно меняющейся смесью нефтяных веществ.

До конца 1960-х гг. в гидрохимии практически отсутствовали надежные методы определения нефти и нефтепродуктов. Многочисленные попытки определения суммарного содержания нефтепродуктов упрощенными методиками, разработанными для анализа сточных вод ранее, оказались неудачными [47]. В настоящее время в лабораториях, занимающихся природоохранными исследованиями, используется достаточно большое количество методик определения нефтепродуктов, включенных в федеральный перечень методик, рекомендуемых при анализе объектов окружающей среды, и государственный реестр методик количественного химического анализа (КХА) [48, 49].

К недостаткам этих методик следует отнести два фактора: во-первых, они учитывают только углеводородную фракцию нефтяного загрязнения и, во-вторых, в основу методик, как правило, положено измерение какого-либо одного количественного параметра – чаще других это интенсивность люминесценции или поглощение в инфракрасной области спектра. Учет только углеводородной фракции основан на том, что еще в 1968 г. странами-членами СЭВ условно было принято: под понятием «нефтепродукты» считать малополярные соединения, растворимые в гексане или петролейном эфире, т.е. фактически углеводородную фракцию. Поэтому большинство методов определения нефтепродуктов в объектах природной среды, ограничиваются регистрацией количества углеводородов, на долю которых в сырой нефти и различных нефтепродуктах приходится от 70 до 90% от их общей массы. Однако исследованиями Л. Ф. Павленко и др. [50] было установлено, что для оценки реального уровня нефтяного загрязнения необходимо помимо углеводородов учитывать также смолы и асфальтены (смолистые вещества). Смолистые вещества по сравнению с углеводородами более устойчивы к процессам деградации. Они с течением времени аккумулируются и их доля может возрасти в водной среде до 30%, а в донных отложениях, например, портовых акваторий – до 90%. Кроме того, следует иметь в виду, что при разработке предельно допустимой концентрации нефтепродуктов в воде рыбохозяйственных водоемов, учитывалось влияние всей смеси нефтяных компонентов, а не только углеводородной фракции.

Второй фактор неадекватности получаемых результатов связан с тем, что в составе нефтяных углеводородов содержатся углеводороды различных классов, обладающие разными свойствами. И поэтому изме-

рение только одного количественного параметра неизбежно приводит к искажению получаемых результатов.

Известно, что надежность результатов определения углеводородов оптическими методами в первую очередь зависит от соответствия состава используемого стандарта составу углеводородов, выделенных из исследуемых объектов. Обеспечить такое соответствие практически невозможно, так как углеводороды различных сортов нефти и нефтепродуктов представляют собой достаточно сложную и разнообразную смесь соединений отдельных классов, обладающих существенно различающимися между собой свойствами. Так, парафино-нафтеновые углеводороды обладают способностью поглощать в ИК-области спектра, ароматические – в УФ-области спектра, полициклические ароматические (трех- и более ядерные) углеводороды способны люминесцировать.

В наибольшей степени из всех оптических методов такое несоответствие допускает люминесцентный метод, в наименьшей степени – инфракрасный метод. Это связано с тем, что доля полициклических ароматических углеводородов, обеспечивающих люминесценцию углеводородной фракции чрезвычайно мала – от 0 до 6%, доля поглощающих в УФ-области спектра ненасыщенных и ароматических углеводородов может достигать 40%.

Инфракрасный метод в наименьшей степени зависит от состава исследуемых углеводородов, так как основан на измерении поглощения валентных колебаний С-Н связей метильных и метиленовых групп различных углеводородов, содержание которых в различных нефтях и нефтепродуктах составляет от 70 до 100%.

На рисунках 3.3–3.5 представлены полученные нами градуировочные графики определения нефтепродуктов люминесцентным, УФ- и ИК-спектрофотометрическими методами. Графики построены для наиболее различающихся по составу нефтепродуктов и сырой нефти. Ошибки, допускаемые люминесцентным методом за счет разброса графиков, могут достигать $\pm 500\%$, УФ-спектрофотометрическим методом $\pm 350\%$, ИК-спектрофотометрическим методом $\pm 12\%$ [51].

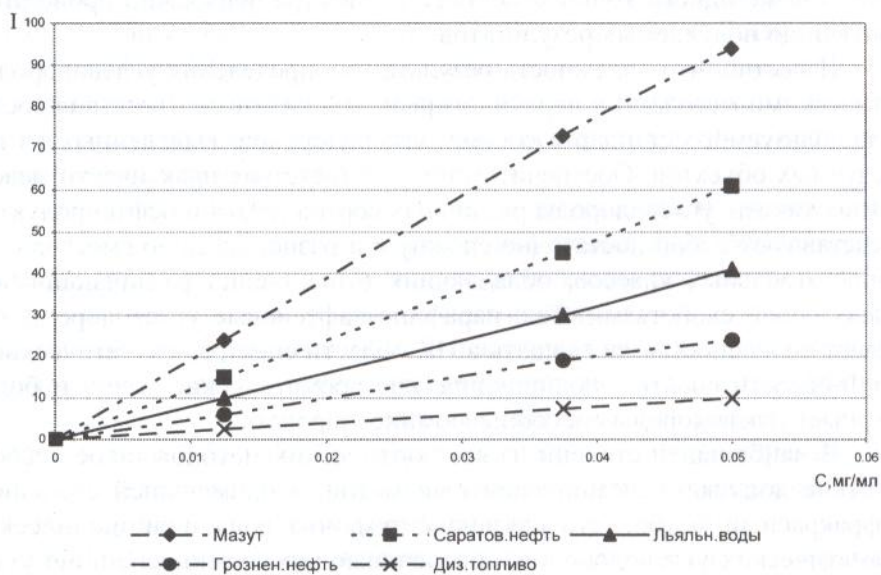


Рис. 3.3. Зависимость интенсивности люминесценции (I) от концентрации углеводородов, выделенных из различных нефтяных образцов

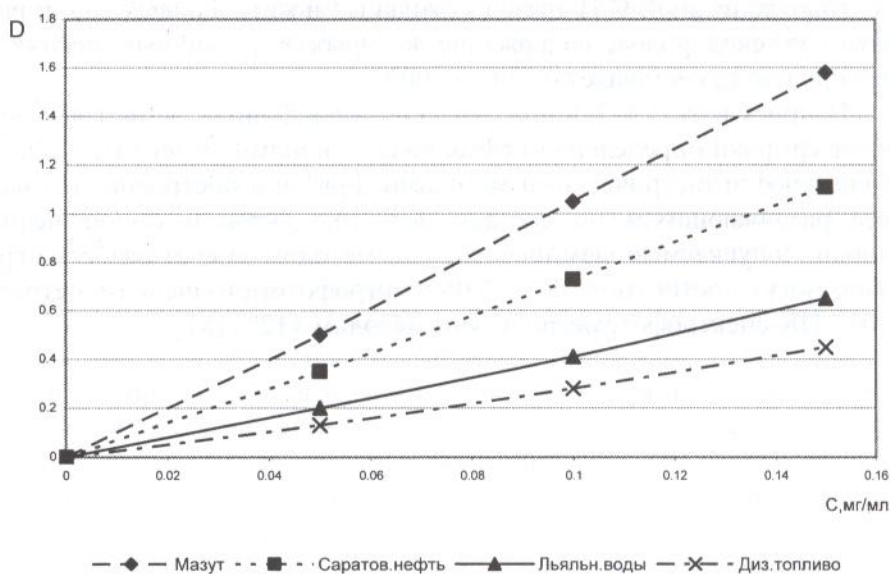


Рис. 3.4. Зависимость интенсивности поглощения в ультрафиолетовой области спектра (D) от концентрации углеводородов, выделенных из различных нефтяных образцов

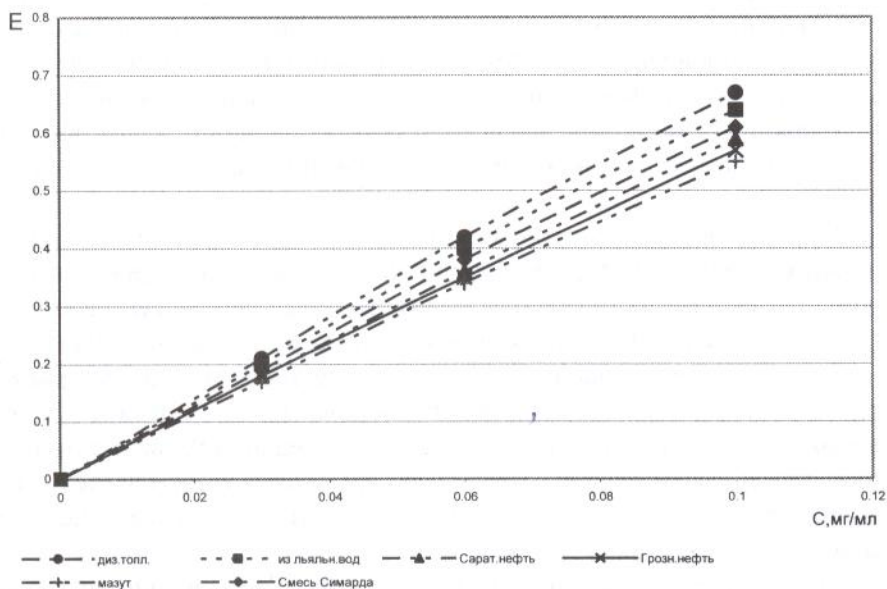


Рис. 3.5. Зависимость интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (E) от концентрации углеводородов, выделенных из различных нефтяных образцов

Минимальная зависимость ИК-метода от соответствия стандарта и исследуемых нефтепродуктов позволила использовать в качестве стандарта искусственные смеси индивидуальных углеводородов. Впервые такую смесь, состоящую из гексадекана, изооктана и бензола, взятых в соотношении 37,5:37,5:25 (объемные проценты), предложил Симард и др. [52].

Несмотря на достаточно убедительные достоинства ИК-метода, он также не лишен недостатка, заключающегося в том, что количество ароматических углеводородов, независимо от их содержания в исследуемой пробе, всегда считается равным 25% от суммы всех углеводородов. Понятно, что это далеко не так.

Сотрудниками ФГУП «АзНИИРХ» была разработана, а затем усовершенствована методика определения нефтепродуктов, основанная на одновременном фотометрировании выделенных углеводородов в УФ- и ИК-областях спектра [53, 54]. Это позволило учитывать как парафинонафтеновую, так и ароматическую фракции углеводородов независимо от их соотношения в исследуемой пробе. Одновременное фотометрирование в ИК- и УФ-областях спектра позволяет существенно снизить погрешности определения, возникающие за счет несоответствия качественного состава регистрируемых углеводородов составу углеводородов, используемых для построения градуировочных графиков. Это несоответствие является основным фактором, влияющим на правильность получаемых результатов. Получаемые оптические характеристики используются не только

для определения количества углеводородов, но и в качестве критериев идентификации источников нефтяного загрязнения. Определение смолистых веществ проводится методом люминесцентной спектроскопии.

Выбранные условия подготовки проб и измерения количеств углеводородов и смолистых веществ устраняют влияние мешающих веществ, выделяемых из анализируемых проб вместе с нефтью и нефтепродуктами.

Определение нефтепродуктов основано на экстракции их органическими растворителями, концентрировании экстракта, хроматографическом разделении на отдельные нефтяные компоненты (углеводороды и смолистые вещества) и их количественном определении. Выделение нефтепродуктов из воды проводится экстракцией четыреххлористым углеродом, из донных отложений – последовательно ацетоном и хлороформом. Хроматографическое отделение от мешающих веществ и разделение на углеводороды и смолистые вещества осуществляется в тонком слое оксида алюминия в системе растворителей – гексан : четыреххлористый углерод : уксусная кислота.

Определение нефтяных углеводородов (НУ) в биологических пробах начато в 2003 г. в связи с разработкой методики, позволяющей проводить определение в образцах с повышенным содержанием липидов, которые в наибольшей степени накапливают гидрофильные соединения [55]. Методика основана на выделении гексаном из измельченной и гомогенизированной пробы, концентрировании экстракта, очистке от липидов сорбцией на оксиде алюминия, импрегнированном гидроксидом натрия, и последующем элюировании ацетонитрилом. Выделение нефтяных углеводородов проводится в тонком слое импрегнированного оксида алюминия. Количественное определение нефтяных углеводородов проводится так же, как и при анализе воды и донных отложений.

Систематические наблюдения за нефтяным загрязнением с использованием описанной выше методики проводятся ФГУП «АзНИИРХ» с 1985 г. В настоящее время методики с учетом корректировки некоторых стадий анализа включены в федеральный перечень методик, рекомендуемых при анализе объектов окружающей среды – ФР.1.31.2005.01511 и ФР.1.31.2005.01512.

Полициклические ароматические углеводороды. Для определения ПАУ используется 2-х уровневая система, позволяющая получать:

- максимально необходимый объем информации при минимальных материальных и трудовых затратах;
- достоверную информацию о качественном и количественном составе ПАУ в элементах водных экосистем.

Предлагаемая система включает две методики, основанные на определении:

- суммарного содержания ПАУ в 100% отобранных проб (рекогносцировочная оценка уровня загрязнения исследуемого объекта);

– индивидуального состава ПАУ в 15–20% отобранных проб (оценка источника загрязнения, индекса «техногенности», содержания канцерогенных веществ).

Методики включают экстракцию полиаренов из воды, донных отложений и гидробионтов гексаном, очистку сконцентрированных экстрактов методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое оксида алюминия в системе растворителей: гексан, четыреххлористый углерод, ледяная уксусная кислота, взятых в соотношении 70:30:2.

Суммарное содержание ПАУ (в пересчете на бенз(а)пирен) определяется люминесцентным методом.

Индивидуальные соединения определяются методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии с люминесцентным и УФ-спектрофотометрическим детектированием в воде – согласно ФР.1.31.2007.03947, в донных отложениях – ФР.1.31.2007.03548.

Хлорорганические пестициды и полихлорированные бифенилы. Сложность и разнообразие состава пестицидов, большое количество мешающих веществ делают контроль над загрязнением водоемов пестицидами очень сложной аналитической задачей. Кроме того, состав применяемых пестицидов существенно изменяется во времени. В настоящее время на территории только Ростовской области и Краснодарского края применяется более 200 наименований препаратов отечественного и импортного производства. Известно множество методик для определения одного или нескольких пестицидов в объектах окружающей среды, в том числе, в водных объектах [56]. В настоящее время в ФГУП «АзНИИРХ» определяется около 50 пестицидов в воде, 19 – в донных отложениях и 13 – в гидробионтах. Выбор препаратов для анализа обусловлен перечнем средств защиты растений, которые наиболее широко применяются на водосборе Азово-Черноморского бассейна, а также реестром пестицидов, запрещенных к использованию, но устойчивых к процессам разложения.

Для контроля загрязнения водных объектов разработана методика, основанная на извлечении токсикантов из воды экстракцией растворителем (n-гексан), концентрировании экстракта до необходимой степени и газохроматографическом качественном и количественном определении (ФР.1.31.2005.01513).

Определение пестицидов в донных отложениях основано на выделении их последовательной экстракцией ацетоном и гексаном, отделении водно-ацетонового слоя, очистке экстракта от мешающих анализу природных органических соединений и элементарной серы, концентрировании экстракта с последующим качественным и количественным газохроматографическим определением (ФР.1.34.2005.01892).

В отличие от известных, данная методика определения пестицидов в воде позволяет из одной исследуемой пробы определять не только пестициды, но и соединения других классов, такие как полиарены, нормаль-

ные парафины, полихлорбифенилы. Эта методика удобна при систематическом наблюдении за содержанием пестицидов в водоемах, она позволяет анализировать объект по максимально возможному набору компонентов (набор СI-, Р- и N-содержащих пестицидов).

Другое отличие – надежность идентификации пестицидов в пробах воды и донных отложениях достигается за счет использования:

- капиллярных колонок, высокая разрешающая способность которых позволяет при анализе многокомпонентных смесей разделять их на отдельные соединения;

- 2-х капиллярных колонок с фазами разной полярности;

- селективных детекторов.

Газохроматографическим методом определяются также остаточные количества смесевых препаратов полихлорбифенилов, мониторинг которых является необходимой составляющей природоохранных программ в большинстве стран мира.

Определение ПХБ (смесевые препараты: арохлор-1260, арохлор-1254, арохлор-1248 и арохлор-1016) в воде проводится согласно методике, основанной на извлечении полихлорбифенилов из воды н-гексаном, очистке экстракта дегидрохлорированием и количественном определении методом газожидкостной хроматографии с детектором по захвату электронов (ФР.1.29.2006.02232).

Определение ПХБ (смесевые препараты: арохлор-1260, арохлор-1254, арохлор-1248 и арохлор-1016) в донных отложениях проводится по методике, основанной на выделении из донных отложений и почв последовательной экстракцией ацетоном и гексаном, отделении водно-ацетонового слоя, очистке экстракта от мешающих анализу органических соединений и элементарной серы, концентрировании экстракта и качественном и количественном газохроматографическом определении (ФР.1.31.2007.03207).

Наблюдения за содержанием стойких хлорорганических пестицидов методом высокоэффективной газожидкостной хроматографии с использованием различных вариантов детектирования, позволяющих определять широкий перечень пестицидов – галоген-, азот-, фосфор- и серосодержащих соединений, проводятся с 1982 г.

Тяжелые металлы. При определении тяжелых металлов в поверхностных (пресных и морских), питьевых и сточных водах, а также атмосферных осадках применяется метод атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2005.01514) и метод «холодного пара» (РД 15-162-91). Этот метод позволяет определять около 40 тяжелых металлов, из которых 17 относятся к приоритетным загрязняющим веществам и подлежат постоянному контролю в объектах окружающей среды. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии позволяет определять металлы, входящие в стойкие комплексные соединения после предварительного их разрушения. Постоянное совершенствование стадий про-

бюподготовки и непосредственно анализа дает возможность проводить определение тяжелых металлов с высокой степенью надежности.

Методики атомно-абсорбционного определения металлов позволяют осуществлять контроль за их содержанием в органах и тканях гидробионтов, согласно:

– РД 15.225.91 «Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации общей ртути в гидробионтах методом беспламенной атомной абсорбции»;

– РД 15.270.94 «Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации кислоторастворимых форм хрома в гидробионтах методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией»,

– РД 15.272.94 «Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации кислоторастворимых форм марганца в гидробионтах методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией».

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии позволяет также определять кислоторастворимую форму тяжелых металлов в донных отложениях. В настоящее время данным методом проводится контроль за содержанием кадмия (ФР.1.31.2007.03104) и ртути (РД 15.226-91 «Методические указания по выполнению измерений массовой концентрации общей ртути в донных отложениях методом беспламенной атомной абсорбции») в различных типах донных отложений.

При проведении мониторинга используется также методика рентгенфлуоресцентного определения валового содержания тяжелых металлов в твердых веществах. Этот метод позволяет с высокой долей точности определять большинство элементов (ФР.1.31.2006.0234).

Все вышеперечисленные методики, разработанные специалистами Аналитического испытательного центра ФГУП «АЗНИИРХ» внесены в федеральный реестр (табл. 3.3), и позволяют определять микроколичества приоритетных токсикантов, даже при наличии насыщенной природной матрицы.

Перечень аттестованных методик определения токсикантов

| №№ п/п | Наименование методики выполнения измерений (МВИ) | Шифр документа на МВИ |
|--------|---|-----------------------|
| 1 | МВИ массовых концентраций алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, серебра, стронция, сурьмы, таллия, хрома и цинка в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией | ФР.1.31.2005.01514 |
| 2 | МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных и питьевых вод | ФР.1.31.2005.01511 |
| 3 | МВИ массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресноводных и морских водоемах | ФР.1.31.2005.01512 |
| 4 | МВИ массовых концентраций пестицидов в пробах пресных и морских вод методом газожидкостной хроматографии | ФР.1.31.2005.01513 |
| 5 | МВИ массовой доли пестицидов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов | ФР.1.34.2005.01892 |
| 6 | МВИ массовых концентраций n-парафинов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод методом газожидкостной хроматографии | ФР.1.29.2006.02245 |
| 7 | МВИ массовых концентраций смесевых препаратов полихлорбифенилов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод методом газожидкостной хроматографии | ФР.1.29.2006.02232 |
| 8 | МВИ массовых долей алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, мышьяка, никеля, свинца, серебра, стронция, сурьмы, таллия, хрома, цинка и серы общей в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом рентгенофлуоресцентного анализа | ФР.1.31.2006.02634 |
| 9 | МВИ массовых долей смесевых препаратов полихлорбифенилов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии | ФР.1.31.2007.03207 |
| 10 | МВИ массовой доли кадмия в пробах донных отложений и почв методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией | ФР.1.31.2007.03104 |
| 11 | МВИ массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов | ФР.1.31.2007.03548 |
| 12 | МВИ массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии | ФР.1.31.2007.03947 |
| 13 | МВИ массовых долей кадмия, свинца, меди и цинка в пробах гидробионтов | ФР.1.31.2007.04014 |

ГЛАВА 4. ХАРАКТЕРИСТИКА И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ АЗОВСКОГО МОРЯ

4.1. Загрязнение нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты относятся к одним из самых распространенных веществ, загрязняющих Мировой океан. Непрерывно возрастающее потребление нефти и нефтепродуктов в качестве топлива, смазочных масел и химических продуктов, требующее увеличения добычи и транспортировки нефти, привело к тому, что примерно 1/3 всей поверхности океана покрыта нефтяной пленкой, толщина которой зависит от степени загрязненности данного района. Нефтяное загрязнение Мирового океана в настоящее время приобрело глобальный характер [29].

Современные оценки поступления нефти в морскую среду из разных источников варьируют от 1,7 до 10 млн. т нефти в год [28]. Вполне возможно, из-за трудности подсчета количества поступающих в морскую среду из многочисленных источников сырой нефти и различных нефтепродуктов, эти данные существенно занижены.

Для Азовского моря нефтяное загрязнение также относится к наиболее тяжелому, массивированному негативному воздействию на биоресурсы и экосистему в целом. Нефть и нефтепродукты относятся к одному из важнейших показателей состояния водных экосистем, подлежащих систематическому наблюдению и контролю в рамках различных национальных и международных программ по защите окружающей среды [49, 57].

4.1.1. Влияние нефтяного загрязнения на водные биологические ресурсы

В отличие от других токсикантов, нефть и нефтепродукты представляют собой очень сложную многокомпонентную смесь, в состав которой входят как токсические, так и биологически активные вещества. Поэтому нефть может оказывать не только ингибирующее, но и стимулирующее действие на биопродукционные процессы. Однако при длительном пребывании в загрязненной нефтепродуктами воде стимуляция всегда сменяется ингибированием [58].

Многочисленными экспериментальными и натурными исследованиями установлены сложные механизмы воздействия нефти на функциональное состояние гидробионтов, которое выражается в поражении центральной нервной системы, снижении защитных и двигательных функций, заболевании пищеварительного тракта, нарушениях воспроизводи-

тельной функции, иммунной системы, рецепторных элементов обонятельных органов, поведенческих реакций и т. д. [58, 59, 60].

Опасность загрязнения водных объектов нефтью и нефтепродуктами связана с присутствием в них соединений, представляющих угрозу, как для жизни водных организмов, так и для их функционального состояния. Предельные и непредельные углеводороды обладают сильным наркотическим действием. Низкокипящие ароматические углеводороды являются опасными ядами, действие которых в зависимости от концентрации может привести либо к гибели рыб, либо к изменению в составе крови и кроветворных органов и нарушению деятельности нервной и репродуктивной систем [61]. Под действием парафиновых и ароматических углеводородов личинки многих водных животных в течение первых двух суток наркотизируются, а на третьи сутки опускаются на дно и гибнут [62]. В результате воздействия нефтяного загрязнения особенно опасно глубокое органическое поражение нервной системы у молоди рыб, в частности угнетение биохимических параметров аминокислотного и энергетического обмена мозга, при этом уменьшается площадь мозга, размеры и плотность нейронов, нарушается процесс их миграции и т. п. [63, 64, 65]. Эти изменения приводят к нарушению поведения рыб, снижению двигательной функции, функции защиты, нарушению миграций и жизнеспособности молоди рыб [66, 67, 68, 69].

При длительном пребывании икры и молоди осетровых в воде, содержащей нефтепродукты в концентрации даже не превышающей предельно допустимую (0,05 мг/л), значительно снижается оплодотворяемость икры, происходит аномальное развитие зародышей, выклев нежизнеспособных личинок [58]. В таких условиях происходит изменение темпов развития центральной нервной системы молоди рыб, что может привести к ее гибели в последующий период жизни [70]. Под влиянием нефти уменьшается интенсивность питания молоди осетровых рыб, вследствие чего снижается темп прироста их массы [71, 72].

Токсическое воздействие нефти на рыб проявляется уже при концентрациях нефтепродуктов 10^{-2} – 10^{-1} мг/л, отражаясь в нарушении их физиологического состояния, питания, размножения и других процессов жизнедеятельности [58].

Особенно опасно воздействие дизельного топлива, которое проявляется при концентрации в 10 раз ниже ПДК – 0,005 мг/л. При такой концентрации оплодотворяемость икры осетра и севрюги снижается на 30–40%, а количество уродливых личинок может достигать 30% [73]. В связи с вышеизложенным уже в течение нескольких лет поднимается вопрос о целесообразности уменьшения принятой в настоящее время величины ПДК.

Экспериментами с личинками осетра установлено, что практически все основные нефтяные компоненты (парафино-нафтеновые, ароматиче-

ские углеводороды и смолистые вещества), выделенные из льяльных вод судов, в той или иной степени проявляют мутагенную активность [74].

При концентрации нефти выше 0,025 мг/л снижается выживаемость личинки камбалы-глосса и возрастает частота аномального развития [75]. На примере трески, морской и речной камбалы и некоторых других рыб Баренцева моря показано, что пелагическая икра обладает значительно большей чувствительностью к компонентам нефти, чем деммерсальная [76]. У пелагической икры морской камбалы под влиянием нефти ухудшаются осморегуляция и выживаемость [77]. У личинок трески в присутствии водорастворимых компонентов нефти угнетается дыхание [78].

У взрослых рыб нефтяное загрязнение также вызывает глубокие нарушения обменных процессов, изменения биохимического и физиологического состояния, нарушение деятельности центральной нервной системы, поведения и, как следствие, путей миграции [79, 80, 81]. Наибольшее опасение вызывает хроническое воздействие нефтяных компонентов, накапливаемых в органах и тканях рыб даже при низких концентрациях водорастворимых фракций нефти – на уровне ПДК и ниже [82]. При изучении влияния на состояние четырехмесячной белуги водорастворимых фракций нефти из разных каспийских месторождений при их концентрациях на уровне ПДК были обнаружены значительные изменения функций ее головного мозга [63]. В результате исследований влияния водорастворимых фракций нефти на состояние молоди стерляди были выявлены нарушения морфофункциональных характеристик ее нервной системы. Они выражались в изменении поведенческих и ориентационных реакций и, в конечном счете, приводили к снижению жизнеспособности молоди [65].

Высокие концентрации нефти (до 15 ПДК) вызывают снижение темпов роста и развития, подавляют воспроизводительную функцию рыб, причем плодовитость самок каждого последующего поколения снижается в несколько раз: в первом поколении на 10%, во втором – на 25–30%, в третьем – на 50% [83].

В условиях нефтяного загрязнения среды существенно возрастает зараженность рыб паразитами [84, 85]. Это может привести к снижению темпа роста, упитанности, плодовитости, выживаемости, сокращению численности стада рыб.

Установлено, что в случае загрязнения нефтью и нефтепродуктами какой-либо ограниченной акватории в наибольшей степени испытывают негативные последствия оседлые виды рыб, пополнение стада которых в условиях загрязненной среды резко ослабевает [86].

Даже кратковременное (6 часов) пребывание рыб в морской воде, содержащей различное количество сырой нефти, приводит к тому, что мясо рыб приобретает нежелательные органолептические свойства из-за аккумуляции в рыбах ароматических углеводородов нефти [87, 88].

Поскольку накопление ароматических углеводородов коррелирует с содержанием жира в мясе рыб, нежелательные органолептические качества в наибольшей мере будут выражены у рыб, отличающиеся повышенным уровнем жиров и липидов в органах и тканях [89].

Установлено возрастание токсических эффектов в случае одновременного присутствия нефтепродуктов и других загрязняющих веществ. Так, согласно [90] в рыбах, обитающих в загрязненной нефтью воде, значительно (в 100–1000 раз) усиливалась биоаккумуляция токсичных тяжелых металлов.

Сильному влиянию нефтяного загрязнения донных отложений подвержены бентосные организмы, у которых заметные функциональные и органические изменения наблюдаются уже при концентрациях нефти в донных отложениях 0,1–1 мг/г, а при более высоком содержании могут отмечаться летальные эффекты [82]. Отмечено, что при хроническом загрязнении донных отложений углеводородами сокращение видов зообентоса наблюдается уже при концентрациях 0,025–0,06 мг/г, для отдельных видов – при 0,01 мг/г, что приводило к заметному снижению кормовой базы придонных рыб в течение 7–8 лет после загрязнения.

Нефтяное загрязнение влияет и на других представителей водных сообществ – начиная от растений, бактерий и простейших и заканчивая млекопитающими [61, 67, 91–99]. Это ведет к нарушению трофических связей в экосистеме, что отражается на обилии и на состоянии популяций рыб.

Накопленная обширная информация по негативному влиянию нефти и нефтепродуктов на состояние промысловой ихтиофауны и ее кормовой базы служит объективной и убедительной основой для требований рыбного хозяйства по обеспечению экологической безопасности водоемов от нефтяного загрязнения.

4.1.2. Поведение нефти и нефтепродуктов при их поступлении в водные объекты

При поступлении в водоем сырой нефти и нефтепродуктов, в отличие от большинства других загрязняющих веществ, происходит распределение их в различные миграционные формы: в виде нефтяной пленки, водо-нефтяной эмульсии, сорбированном взвешенными частицами и донными отложениями и растворенном в воде состояниях. Соотношения между отдельными формами миграции определяются совокупностью ряда факторов, основными из которых являются скорость течения, ветер, солнечная радиация, температура воды и воздуха, коэффициент турбулентной диффузии и др.

В первый момент попадания нефти и нефтепродуктов в водную среду основная их масса (70–90%) распространяется на поверхности

воды в виде плавающей пленки. Основные потери из-за испарения летучих фракций, которые могут составлять 10–75% от всей массы нефти, находящейся в пленочном состоянии, обычно происходят в течение первых 8 часов [27]. Следует отметить, что уменьшение нефтяного загрязнения за счет испарения нельзя принимать как самоочищение водной среды, так как значительная часть испарившихся соединений вновь возвращается с атмосферными осадками.

При разливах нефти и нефтепродуктов наряду с испарением происходит их физическое рассеивание, приводящее к образованию водонефтяных эмульсий, которые могут содержать от 30 до 80% воды [27, 62, 82, 100]. Образование и устойчивость эмульсий зависит, главным образом, от химических и физических свойств нефти, гидродинамических условий и температуры воды [101].

Легкие рафинированные нефтепродукты меньше склонны к образованию эмульсий. Сырые нефти, особенно с повышенным содержанием смол и асфальтенов, и тяжелые нефтепродукты быстрее образуют эмульгированную фракцию. Стабильность этой фракции определяется условиями перемешивания, концентрацией, температурой и др. Через непродолжительный период времени после разлива (1–2 дня) доля эмульгированной нефти от оставшейся после испарения массы нефтяного загрязнения может достигать 80%.

При последующем фракционировании нефтяного загрязнения происходит растворение наиболее легких алифатических и ароматических углеводородов, а также в связи с более высокой полярностью – смолистых веществ. Особенностью растворенной фракции нефти является то, что в ее состав входят наиболее токсичные компоненты нефти, включая и наиболее опасные для гидробионтов полициклические ароматические углеводороды. Растворенная фракция может составлять 1–5% от общей массы [102, 103].

Трудно растворимые и нелетучие остатки нефти по своему удельному весу с течением времени приближаются к плотности воды или превышают ее, что приводит к седиментации остатков нефти на дно. Седиментация одновременно сопровождается сорбцией нефти на взвешенных частицах [31]. При хроническом нефтяном загрязнении доля сорбированной донными отложениями нефти становится доминирующей.

4.1.3. Динамика нефтяного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря в период 1985–2006 гг.

В настоящей работе представлен анализ массива данных по нефтяному загрязнению Азовского моря в период 1985–2006 гг. Полученные за это время результаты определений сопоставимы благодаря использованию одной и той же методики, основанной на определении не-

только углеводородов, но и смолистых веществ, что позволяет более адекватно оценивать уровень нефтяного загрязнения [47].

В период наблюдений 1985–2006 гг. концентрации нефтепродуктов в воде Азовского моря варьировали в весьма широких пределах: от $<0,02$ до 2,5 мг/л в Таганрогском заливе и от $<0,02$ до 5,2 мг/л – в собственно море. Среднегодовые значения концентраций в эти годы менялись от 0,05 до 0,54 мг/л (рис. 4.1).

Максимальное загрязнение нефтепродуктами воды моря наблюдалось в 1986 г. В последующие 1987, 1988 гг. концентрации их значительно уменьшились, но оставались довольно высокими, составляя, соответственно, 6,4 и 5,2 ПДК для водоёмов рыбохозяйственного значения. В 1989–1998 гг. интенсивность загрязнения в среднем снизилась и находилась в пределах 2,0–3,4 ПДК. С 1999 г. наступил этап постепенного снижения с 1,8 до 1,0 ПДК. В 2004–2005 годах среднегодовая концентрация НП в воде моря не превышала предельно-допустимую норму. В 2006 г. концентрация нефтепродуктов увеличилась до 1,4 ПДК и достигла уровня 2002 г. Увеличение среднегодовой концентрации произошло за счет локального нефтяного загрязнения в западном районе Таганрогского залива и северо-восточной части собственно моря до высокого уровня – 7–10 ПДК.

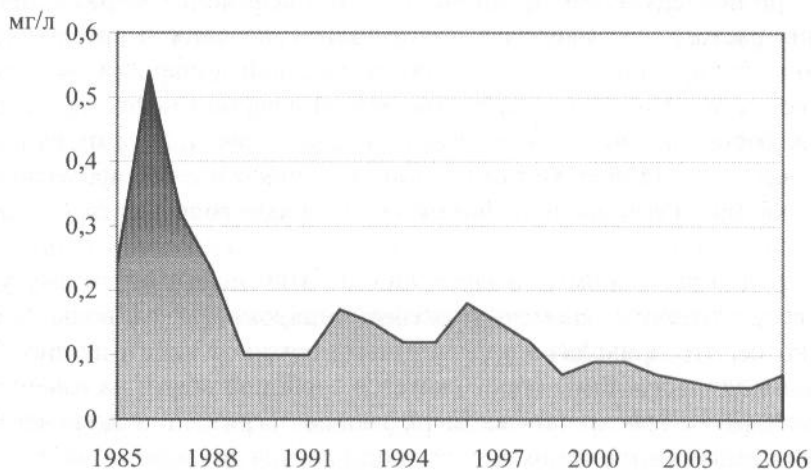


Рис. 4.1. Среднегодовые концентрации нефтепродуктов в воде Азовского моря в период 1985–2006 гг.

Исследуемый период наблюдений за загрязнением Азовского моря – 1985–2006 гг. может быть условно разделен на три подпериода: 1985–1990 гг., когда загрязнение воды Азовского моря в среднем составляло более 6 ПДК, 1991–1999 гг. – на уровне 3 ПДК, 2000–2006 гг. – на уровне 1,4 ПДК (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Средние концентрации нефтепродуктов в воде
и донных отложениях Азовского моря

| Периоды | Вода, мг/л | Кратность ПДК | Донные отложения, г/кг сухой массы |
|---------------|------------|------------------|---------------------------------------|
| 1985–1990 гг. | 0,31 | 6,2 | 0,78 |
| 1991–1999 гг. | 0,15 | 3,0 | 0,89 |
| 2000–2006 гг. | 0,07 | 1,4 | 0,54 |

Эти периоды, примерно, совпадают с этапами изменения экономики страны: 1-й период – время, когда промышленность Советского Союза еще работала в полном объеме, 2-й – постепенный спад производства, 3-й – начало возрождения промышленности, а также интенсификации судоходства.

Сезонная динамика загрязнения нефтепродуктами моря в исследуемый временной интервал характеризовалась заметной изменчивостью. В 1985–1990 гг. максимальное загрязнение наблюдалось весной, затем отмечался резкий спад его летом и значительное увеличение осенью (рис. 4.2).

Во время 2-го и 3-го периодов сезонная динамика загрязнения нефтепродуктами существенно изменилась. В основном сезонные максимумы были выражены весьма слабо.

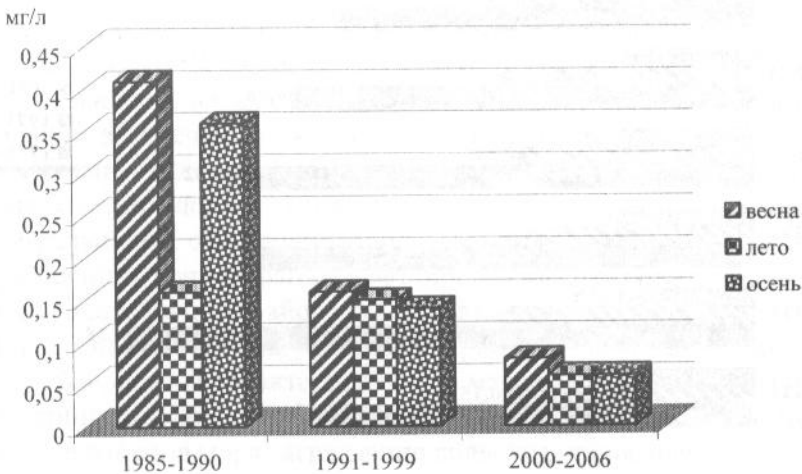


Рис. 4.2. Сезонная динамика нефтяного загрязнения воды Азовского моря

В период максимального загрязнения (1985–1990 гг.) средние концентрации НП в воде Таганрогского залива и собственно моря не отличались и составляли в среднем 0,31 мг/л. Районы собственно моря

и залива по увеличению средней степени загрязненности воды располагались в следующем порядке: южный район собственно моря (ЮСМ) < восточный район Таганрогского залива (ВТЗ) < западный район собственно моря (ЗСМ) < западный район залива (ЗТЗ) < северный район собственно моря (ССМ) = центральный район собственно моря (ЦСМ) < восточный район собственно моря (ВСМ) < центральный район залива (ЦТЗ) (рис. 4.3).

Во II-ой период средний уровень нефтяного загрязнения воды собственно моря был немного выше (3 ПДК), чем залива (2,8 ПДК). В III-м периоде, напротив, более высокое загрязнение обнаружено в воде залива (1,6 ПДК), чем в собственно море (1,4 ПДК).

По степени загрязненности различные районы моря располагались в следующем порядке (см. рис. 4.3):

II-й период – ЗТЗ = ВСМ < ЮСМ = ССМ < ВТЗ = ЦТЗ = ЗСМ < ЦСМ

III-й период – ЮСМ = ВСМ < ЦСМ = ЗСМ < ССМ = ЗТЗ = ЦТЗ = ВТЗ

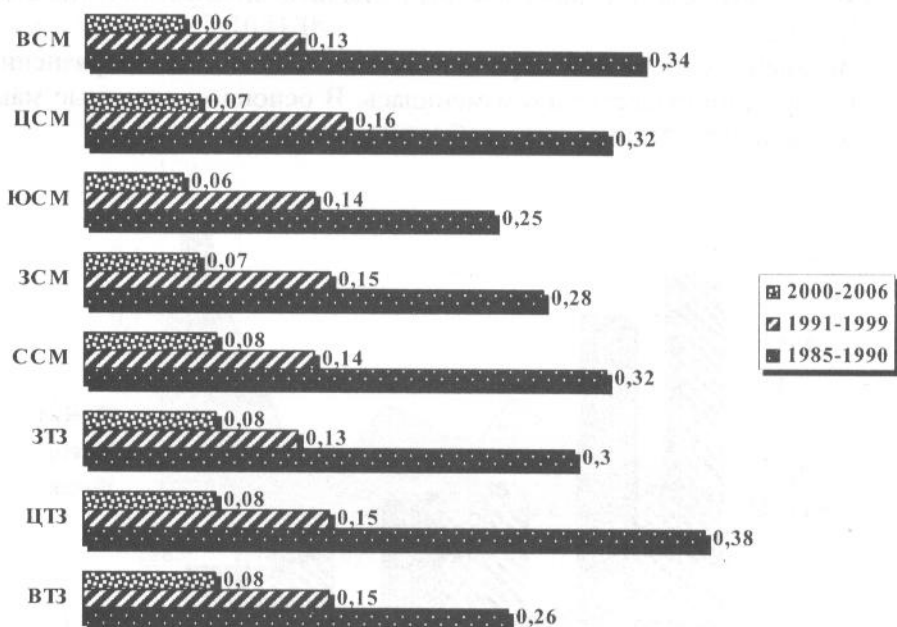


Рис. 4.3. Средние концентрации нефтепродуктов в воде отдельных районов моря в различные периоды наблюдений

Сезонная динамика нефтяного загрязнения водной толщи в период 1985–1990 гг. независимо от района моря и залива характеризовалась снижением загрязнения в летний период (рис. 4.4). Максимумы усред-

ненных концентраций нефтепродуктов для одних районов моря наблюдались в весенний период (ВТЗ, ЗТЗ, ЗСМ, ЮСМ, ВСМ), для других – в осенний период (ЦТЗ, ЦСМ). В воде северного района моря концентрации НП весной и осенью не отличались (рис. 4.4).

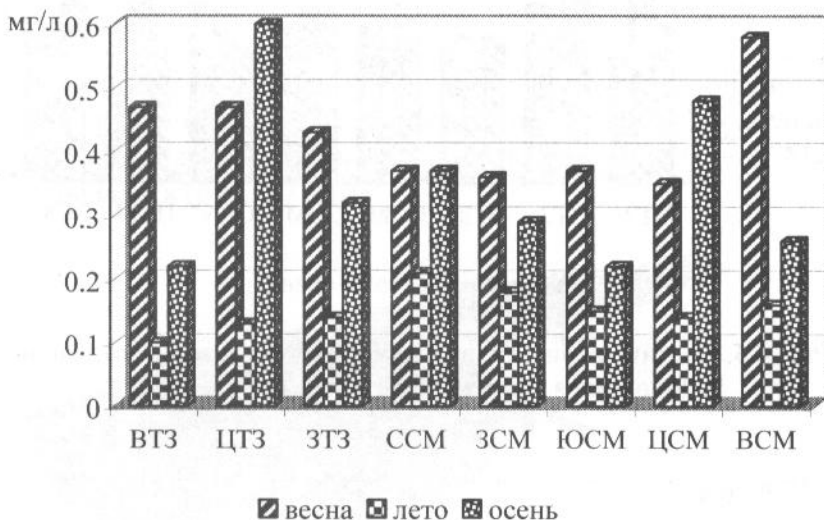


Рис. 4.4. Средние концентрации нефтепродуктов в воде отдельных районов моря в различные сезоны в 1985–1990 гг.

В период 1991–1999 гг., в отличие от предыдущего периода, в некоторых районах (ВТЗ, ЗСМ, ЦСМ) максимальный уровень нефтяного загрязнения наблюдался в летнее время. Это может свидетельствовать о преобладании в отмеченных выше районах процессов поступления НП над процессами их деградации (рис. 4.5). Уменьшение нефтяного загрязнения в летний период чаще отмечалось в центральном районе залива и двух районах собственно моря – северном и восточном. Максимум усредненных концентраций нефтепродуктов в осенний период отмечен только для южного района собственно моря.

В последний из рассматриваемых периодов, также как и в первый, для всех районов моря характерным было максимальное загрязнение во время весенних наблюдений (рис. 4.6). К осени по сравнению с летом в большинстве районов моря загрязнение воды увеличивалось.

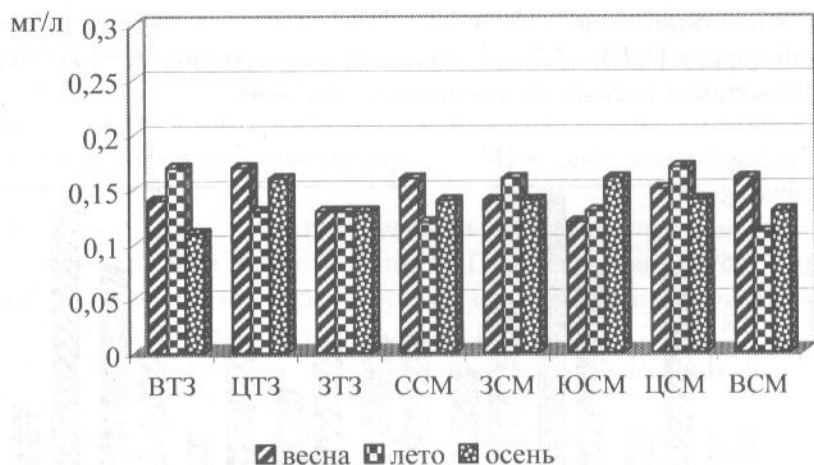


Рис. 4.5. Средние концентрации нефтепродуктов в воде отдельных районов моря в различные сезоны в 1991–1999 гг.

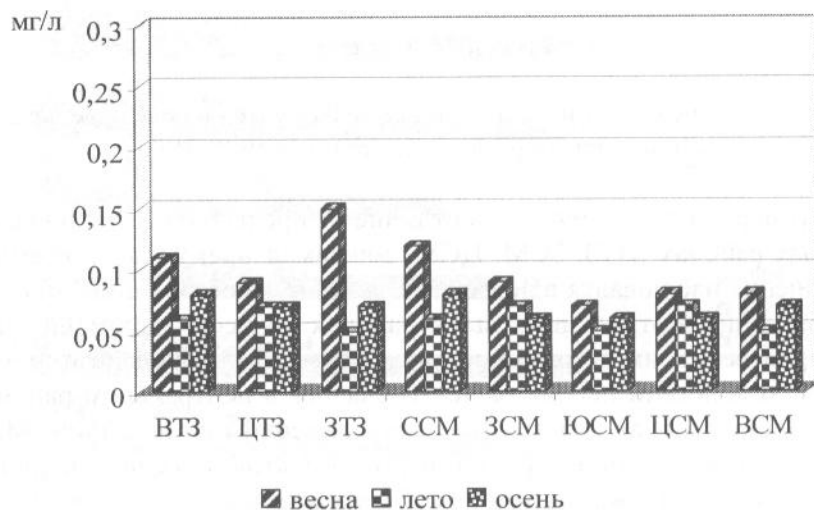


Рис. 4.6. Средние концентрации нефтепродуктов в воде отдельных районов моря в различные сезоны в 2000–2006 гг.

Анализ пространственного распределения нефтепродуктов в водной толще Азовского моря показал, что в период максимального загрязнения более высокий уровень содержания НП характерен для всей восточной части собственно моря, западного района Таганрогского залива и юга моря от Темрюкского залива до Керченского пролива (рис. 4.7 – I).

В период спада производства к участкам более высокого загрязнения следует отнести юго-западный и восточный районы собственно моря и локальные участки центрального и западного районов Таганрогского залива (рис. 4.7 – II).

В последний исследуемый период повышенное по сравнению со средним уровнем содержание нефтепродуктов обнаруживалось вдоль почти всего северного побережья моря, Темрюкского залива и в локальном районе на западном побережье. Наиболее загрязненным оказался пограничный участок между северным районом собственно моря и западным районом залива, находящимся под влиянием деятельности комплекса предприятий крупного промышленного узла – г. Мариуполь и г. Бердянск (рис. 4.7 – III).

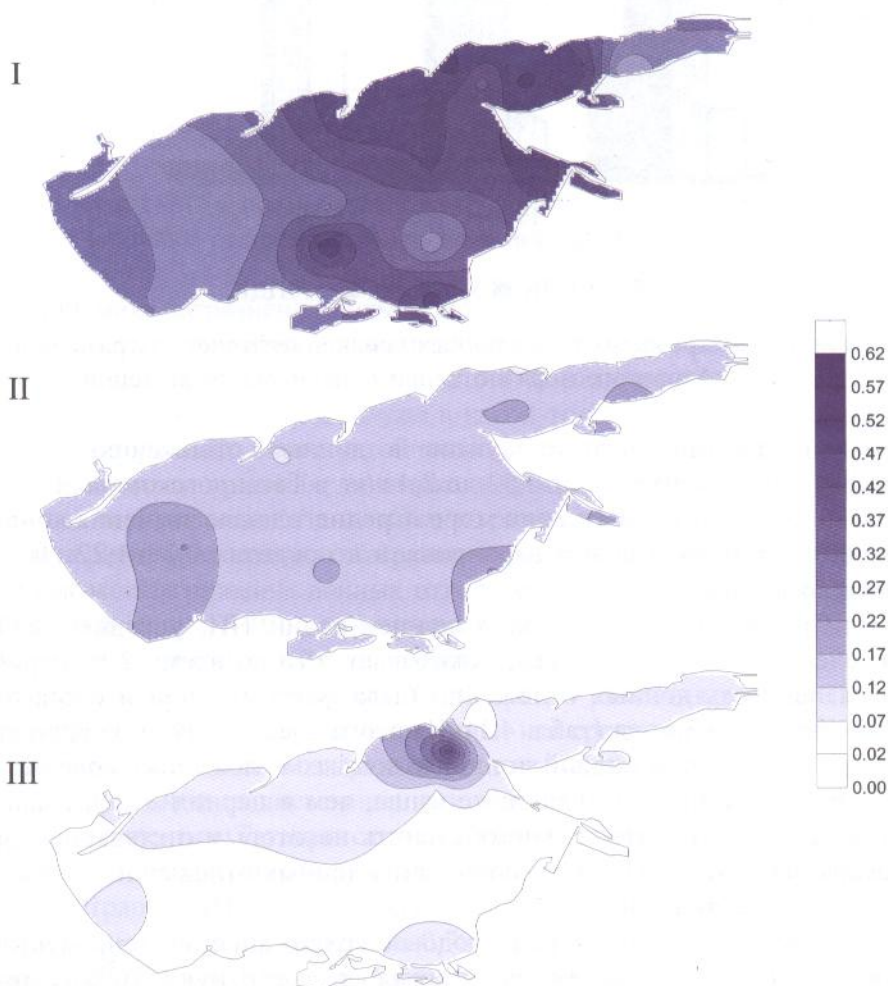


Рис. 4.7. Распределение усредненных концентраций (мг/л) нефтепродуктов в воде Азовского моря в различные периоды наблюдений:

I – 1985–1990 гг.; II – 1990–1999 гг.; III – 2000–2006 гг.

Частота встречаемости наблюдений, когда концентрации нефтепродуктов в воде не превышали ПДК, постепенно увеличилась с 11% (1985–1990 гг.) до 36% (2000–2006 гг.) от общего числа наблюдений (рис. 4.8). Число проб с аномально высокими концентрациями, превышающими ПДК в 10 раз, в те же периоды уменьшилось с 22% до 1% от общего числа анализируемых проб воды.

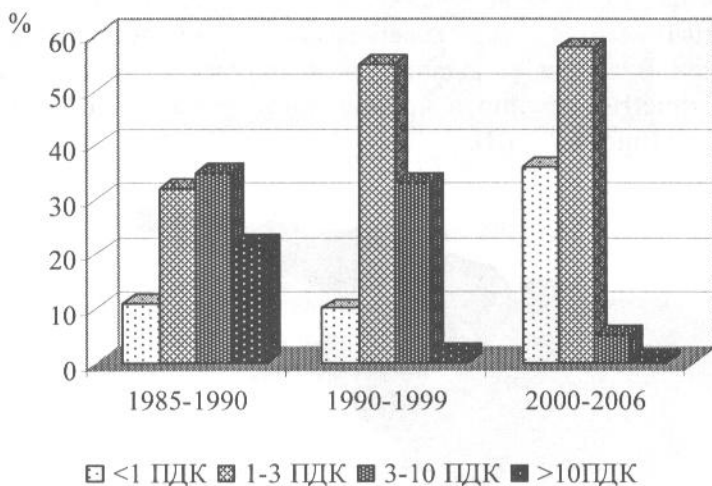


Рис. 4.8. Встречаемость различных уровней нефтяного загрязнения воды Азовского моря в отдельные периоды наблюдений

Содержание нефтепродуктов в донных отложениях моря в 1985–2006 гг. менялось от 0,02 до 2,4 г/кг в Таганрогском заливе и от 0,02 до 5,30 г/кг в собственно море. Среднегодовые значения концентраций для моря в целом варьировали в пределах 0,39–1,22 г/кг сухой массы (рис. 4.9).

Сравнение среднегодовых концентраций НП, усредненных по отмеченным выше периодам, показывает, что во время 2-го периода загрязненность донных отложений была максимальной и составляла 0,89 г/кг сухой массы (табл. 4.1). Из этого следует, что в период снижения загрязнения водной толщи в донных отложениях содержание нефтепродуктов оставалось даже выше, чем в период максимального загрязнения воды, что можно объяснить некоторым отставанием процессов накопления НП и самоочищения донных отложений по сравнению с водной толщей.

Начиная с 2000 г., среднегодовое содержание нефтепродуктов в донных отложениях неуклонно снижалось, достигнув в 2005 г. минимального значения за весь период наблюдений – 0,39 г/кг сухой массы (рис. 4.9). Однако в 2006 г. отмечено увеличение среднегодовой концентрации НП до 0,49 г/кг сухой массы. Увеличение нефтяного за-

грязнения, как водной толщи, так и донных отложений в 2006 г. в среднем составило 30%.

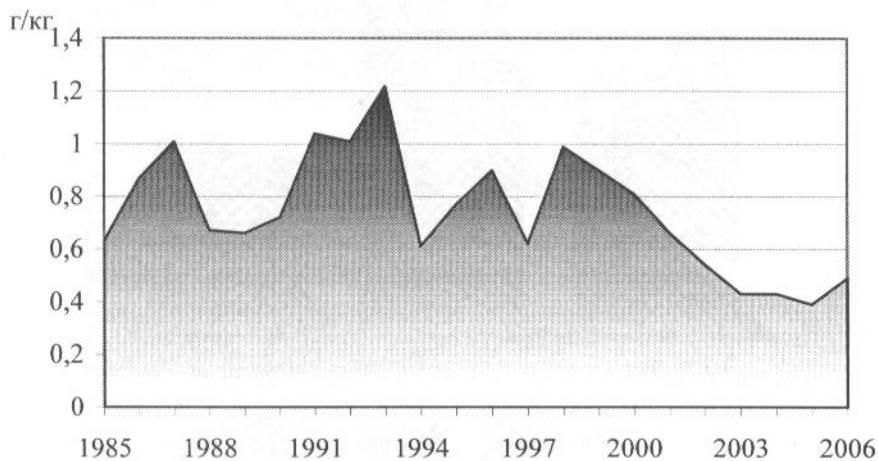


Рис. 4.9. Среднегодовые концентрации нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря в 1985–2006 гг.

Динамика загрязнения воды и донных отложений зависит от ряда факторов, в первую очередь от масштабов поступления нефтепродуктов и интенсивности процессов их деградации. В отличие от водной толщи в донные отложения поступают уже в какой-то мере трансформированные НП, содержащие более устойчивые к процессам деградации компоненты, поэтому сезонная динамика нефтяного загрязнения осадков существенно отличается от динамики загрязнения воды.

В период максимального загрязнения водной толщи – 1985–1990 гг. более высокое загрязнение донных отложений чаще фиксировалось в весенний период (рис. 4.10), к лету концентрации НП существенно снижались, но в отличие от водной толщи к осени не увеличивались.

Для II-го и III-го периодов, несмотря на различия в уровнях загрязнения, сезонная динамика аналогична и в среднем характеризуется постепенным увеличением загрязнения от весны к осени.

Соотношение средневзвешенных концентраций нефтепродуктов в донных отложениях Таганрогского залива и собственно моря в I-м и II-м периодах сходно соотношениям, отмеченным для воды: в I-й период концентрации НП в осадках залива и собственно моря практически не отличались, составив в среднем 0,78 и 0,79 г/кг сухой массы; во II-м периоде нефтяное загрязнение собственно моря было выше (0,91 г/кг), чем залива (0,79 г/кг). В III-м периоде в отличие от воды более высокое загрязнение обнаружено в осадках собственно моря (0,54 г/кг), чем в заливе (0,51 г/кг).

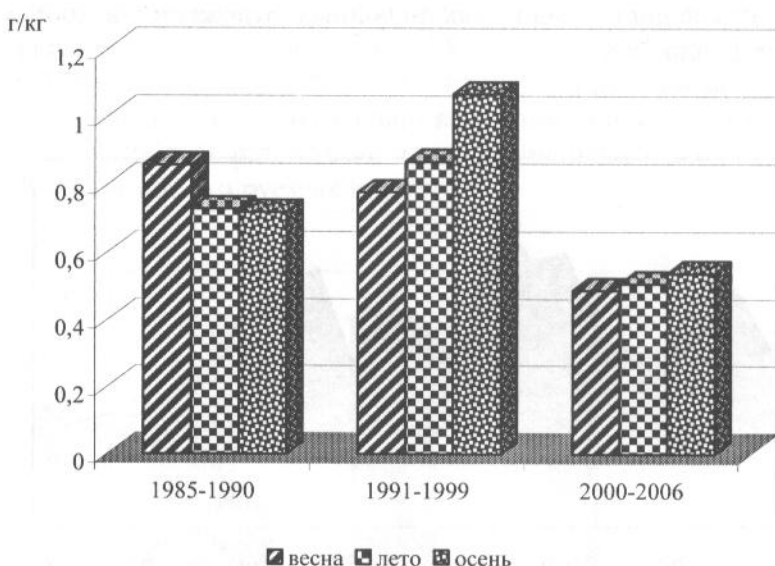


Рис. 4.10. Сезонная динамика нефтяного загрязнения донных отложений Азовского моря

Практически отсутствует взаимосвязь между загрязненностью воды и донных отложений различных районов моря и залива. Исключение составляет I-й период, когда загрязненность воды и донных отложений в Таганрогском заливе изменялась синхронно. В целом, в период 1985–1990 гг. различные районы собственно моря и залива по увеличению средней степени загрязненности донных отложений располагались в следующем порядке: ССМ < ВТЗ < ЗСМ < ВСМ < ЗТЗ < ЦТЗ < ЮСМ < ЦСМ (рис. 4.11).

В последующие периоды по степени загрязненности донных отложений различные районы моря располагались в следующем порядке (рис. 4.11):

II-й период – ВТЗ < ВСМ < ЗТЗ < ССМ < ЦТЗ < ЗСМ < ЮСМ < ЦСМ

III-й период – ВСМ < ССМ < ЗТЗ < ВТЗ < ЦТЗ < ЗСМ < ЮСМ < ЦСМ

Независимо от периода наблюдений максимальное загрязнение характерно для центрального района собственно моря. Повышенное загрязнение донных отложений центрального района собственно моря обусловлено их высокой сорбционной способностью, поскольку они в основном (~80%) представляют собой глинистые илы, содержащие мелкодисперсные частицы. Немаловажную роль играет также менее интенсивное окисление нефтепродуктов в условиях пониженного содержания растворенного кислорода, а иногда отсутствия его, в придонном слое воды центра моря в летнее время.

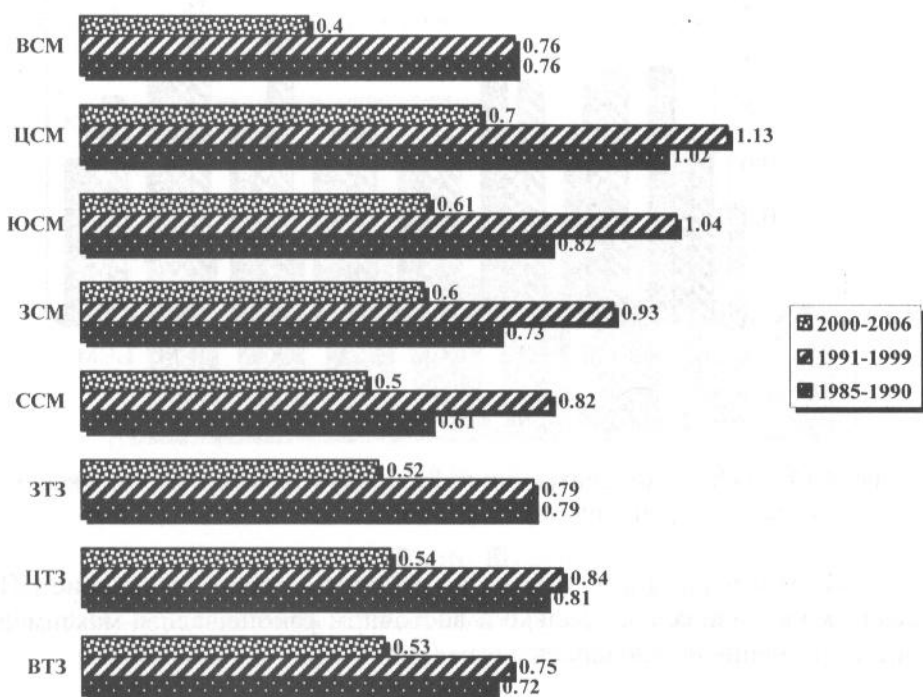


Рис. 4.11. Средние концентрации нефтепродуктов в донных отложениях отдельных районов моря в различные периоды наблюдений

В последние два периода 2-е и 3-е места после центрального района собственно моря по уровню загрязненности донных отложений занимают южный и западный районы собственно моря. Это связано не только с адсорбционной способностью донных осадков, но и с высоким уровнем антропогенной активности в этих районах. В южном районе – это, в первую очередь судоходство, в западном – работы по разведке и добыче углеводородного сырья, которые ведут нефтяные компании Украины.

Сезонная динамика нефтяного загрязнения осадков различных районов моря представлена на рисунках 4.12–4.14.

В I-й период в большинстве районов моря максимальное загрязнение наблюдалось весной. Исключение составили восточный и центральный районы залива, где более высокое загрязнение было характерно для осени (рис. 4.12).

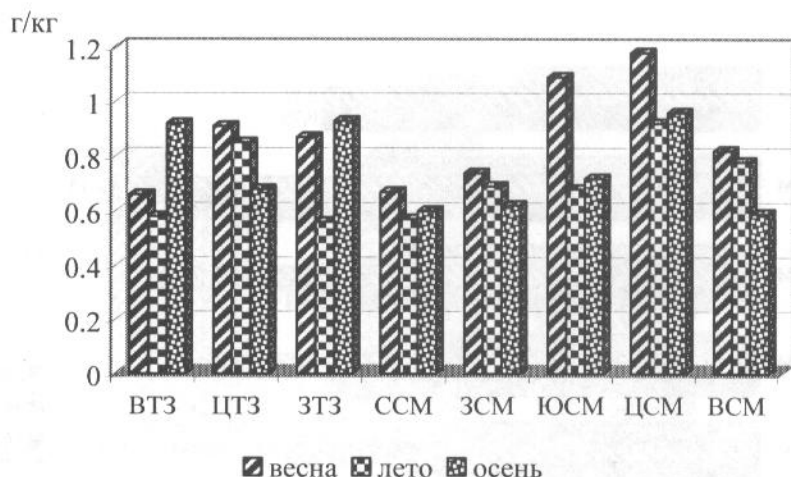


Рис. 4.12. Средние концентрации нефтепродуктов в донных отложениях отдельных районов моря в различные сезоны 1985–1990 гг.

Во II-й период в большинстве районов к осени накопление НП в осадках увеличивалось. Только в восточном районе залива максимальное загрязнение наблюдалось летом (рис. 4.13).

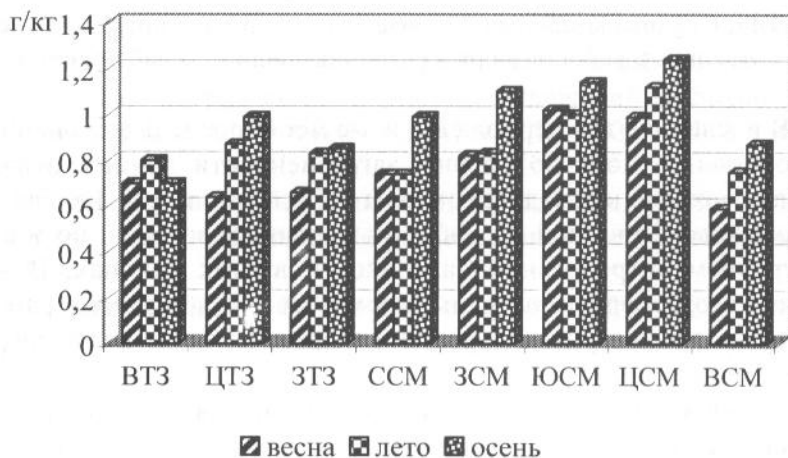


Рис. 4.13. Средние концентрации нефтепродуктов в донных отложениях отдельных районов моря в различные сезоны в период 1991–1999 гг.

В последний из рассматриваемых периодов сезонная динамика нефтяного загрязнения в донных отложениях отдельных районов моря была различной (рис. 4.14). В 5-ти районах – ЦТЗ, ЗТЗ, ЗСМ, ЦСМ и ВСМ уменьшение загрязнения наблюдалось в летний период. В север-

ном районе собственно моря, напротив, в летний период загрязнение было максимальным. К осени загрязнение увеличивалось в 2-х районах залива – ВТЗ и ЗТЗ и 2-х районах собственно моря – ЗСМ и ВСМ.

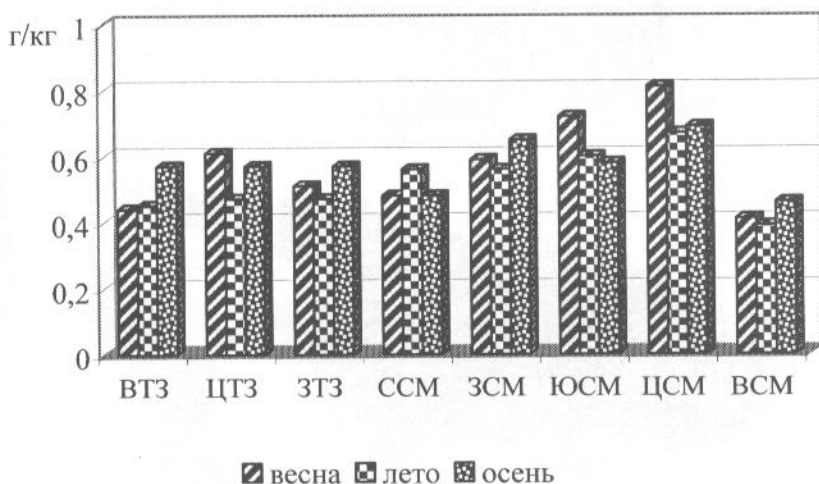


Рис. 4.14 – Средние концентрации нефтепродуктов в донных осадках разных районов моря в различные сезоны в 2000–2006 гг.

Для пространственного распределения нефтепродуктов по площади дна моря в период наблюдений 1985–1990 гг. характерно более высокое их содержание в восточном и центральном районах залива и центральном и юго-восточном районах собственно моря (рис. 4.15 – I).

Во втором периоде расширилась зона повышенного нефтяного загрязнения в донных отложениях центрального района собственно моря (рис. 4.15 – II). В донных осадках Таганрогского залива, напротив, загрязнение в среднем уменьшилось. В период 2000–2006 гг. пространственное распределение нефтепродуктов осталось таким же, как в предыдущий период, но уровень загрязнения значительно уменьшился и в среднем составил 0,54 г/кг (рис. 4.15 – III; табл. 4.1).

Частота встречаемости сильно загрязненных грунтов (> 2 г/кг) с течением времени постепенно уменьшилась с 7,3% до 0,3% (рис. 4.16). Уменьшилось и число проб с загрязнением в интервале 1–2 г/кг – с 25% до 9%. При этом число проб с менее загрязненными осадками – 0,5–1 г/кг и 0,02–0,5 г/кг увеличилось, соответственно, с 34% до 50% и с 33% до 40%.

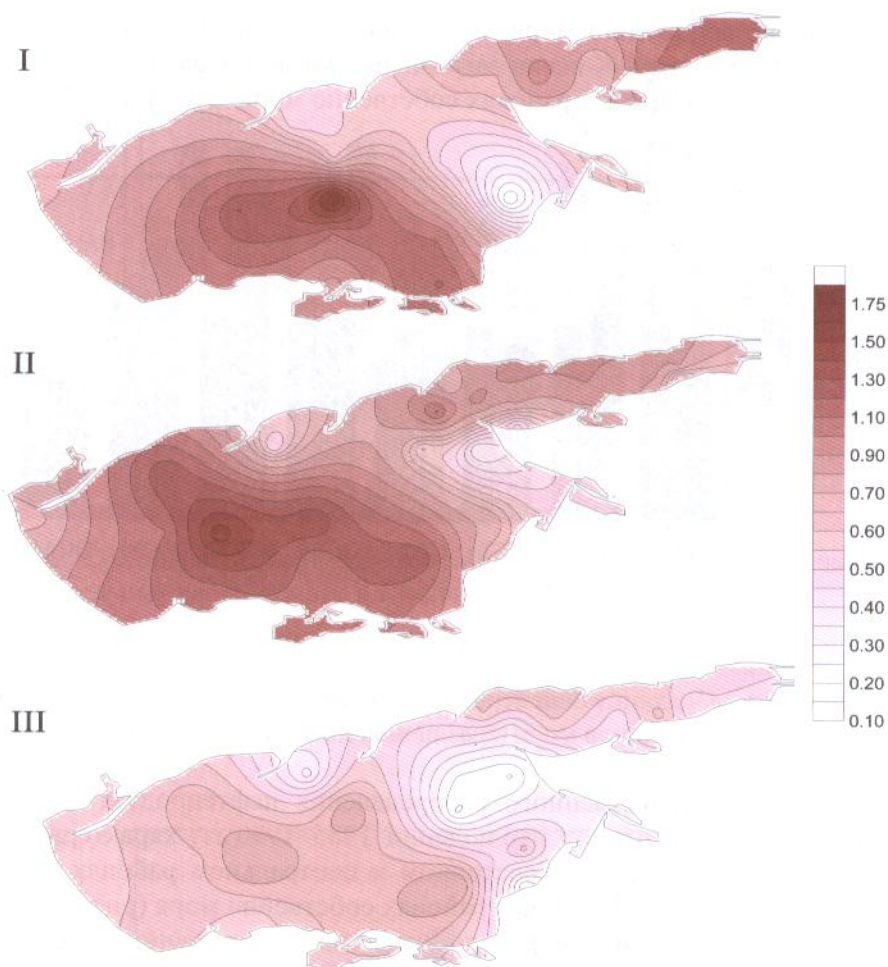


Рис. 4.15. Распределение усредненных концентраций (г/кг) нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря в различные периоды: I – 1985–1990 гг.; II – 1990–1999 гг.; III – 2000–2006 гг.

Масса нефтепродуктов, находившихся в экосистеме моря в рассматриваемый период наблюдений, менялась в пределах 160–540 тыс. т. Превышение массы НП, находящихся в верхнем двухсантиметровом слое донных отложений, над их количеством в водной толще в среднем составило в период 1985–1990 гг. – 2,9 раза, в период 1991–1999 гг. – 6,8 раза, в период 2000–2006 гг. – 8,9 раз. Коэффициент накопления нефтепродуктов в поверхностном двухсантиметровом слое донных отложений в 2000–2006 гг. изменялся в пределах $0,7\text{--}0,9 \times 10^4$.

При снижении новых поступлений нефти и нефтепродуктов в море значительно возросла роль вторичного загрязнения. Подтверждением возрастающей роли вторичного загрязнения может служить посте-

пенное увеличение доли смолистых веществ, являющихся более устойчивыми к процессам деградации нефтяными компонентами и проявляющими свое негативное влияние более продолжительное время, чем углеводородная фракция нефтяного загрязнения. Максимальное накопление смолистых веществ отмечено в 1996 г. В водной толще доля смолистых веществ по сравнению с данными 1985 г. возросла с 0,7% до 18,6%, в донных отложениях – с 6,5% до 34,2% (рис. 4.17).

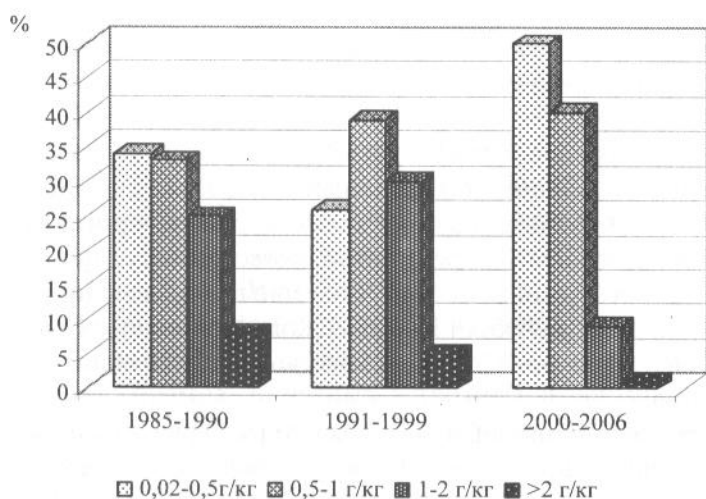


Рис. 4.16. Частота наблюдений с различным уровнем нефтяного загрязнения донных отложений Азовского моря

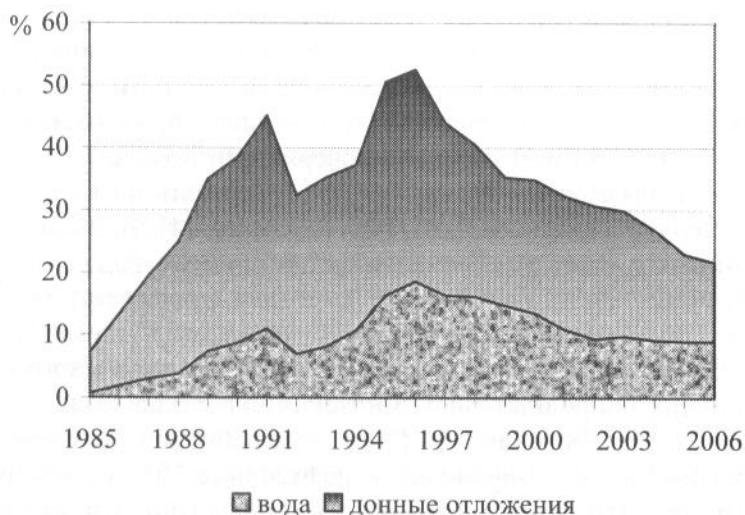


Рис. 4.17. Изменение доли смолистых веществ от общей суммы нефтяных компонентов в воде и донных отложениях Азовского моря в 1985–2006 гг.

С 1997 г. отмечено постепенное уменьшение доли смолистых веществ. В 2006 г. смолистые вещества от общей суммы нефтяных компонентов составляли в воде 9%, в донных осадках – 12,7%. Можно предположить, что уменьшение доли этих стойких соединений связано не только с их деградацией, но и с увеличением в последние годы массы фитогенного детрита, в какой-то степени разбавляющего загрязненные донные осадки. Динамика биомассы фитогенного детрита подробно рассмотрена в следующем разделе.

4.1.4. Биогенные углеводороды в экосистеме Азовского моря и их роль в оценке нефтяного загрязнения

Присутствие углеводородов (УВ) в морских и пресных водоемах связано не только с антропогенной деятельностью, но и с процессами прижизненного и посмертного выделения их водными организмами. Углеводороды, образованные в результате естественных процессов, принято называть естественными или биогенными углеводородами. Биогенные углеводороды являются наиболее консервативной и стойкой фракцией липидов – основного энергоемкого компонента живого органического вещества.

Имеется довольно обширный материал, характеризующий содержание УВ естественного происхождения в современных и ископаемых морских осадках, водных организмах и воде морей и океанов. Например, в поверхностном слое вод Тихого океана их концентрация может составлять от 0,01 до 0,06 мг/л [104, 105]. Концентрации естественных УВ в пресноводных объектах в местах, условно-чистых от загрязнения нефтепродуктами (например, горные реки Северного Кавказа, истоки рек Ростовской области и др.), могут колебаться в среднем от 0,02 до 0,20 мг/л, иногда достигая в водоемах с повышенной биопродуктивностью 1–1,5 мг/л [106]. Используя данные о содержании этих веществ в фитопланктоне (2 мг на 1 кг вещества) и ежегодной продукции фитопланктона, равной 6400 т на 1 кв. милю поверхности океана, Р. V. Smith подсчитал, что данные организмы могут продуцировать до 13 т УВ на кв. милю поверхности океана в год [107]. По данным Н. Б. Вассоевича (1958 г.) в Мировом океане общее количество продуцированных естественных УВ может достигать 10 млн. т ежегодно, а планктон и бактерии в Черном и Каспийском морях продуцируют их до 10^5 т в год [108].

Разнообразие состава естественных УВ обусловлено многообразием протекающих природных биохимических процессов, приводящих к их образованию из биосоединений [109]. Так, ненасыщенные жирные кислоты переходят в изопарафиновые и нафтеновые УВ, преимущественно через промежуточную стадию нафтеновых кислот; насыщенные жирные кислоты – в n-парафиновые и слаборазветвленные изопарафи-

новые УВ; белки – в ароматические и бициклические УВ; стероиды – в циклические УВ.

Имеющиеся материалы о наличии в морских организмах естественных УВ объединены в литературе, в основном касающейся различных аспектов генезиса нефти.

Исследования битуминозности осадков Тихого и Индийского океанов, Каспийского и Беренгова морей, проведенные О. К. Бордовским (1974), показали, что основная роль в образовании битумов в незагрязненных районах принадлежит планктонным организмам [110]. В прибрежных районах, как правило, количество битуминозных веществ увеличивается, что хорошо согласуется с увеличением в сотни раз и выше продукции фитопланктона у берегов [111, 112].

Особенностью состава углеводородов в донных осадках является наблюдаемое рядом авторов преобладание УВ с нечетным числом атомов углерода. Иногда до 70% от всех алканов приходится на долю веществ с нечетным числом атомов углерода, особенно C_{23} , C_{25} , C_{29} , C_{31} и C_{33} [113–118]. Преобладание УВ с нечетным числом атомов углерода объясняется тем, что одним из основных компонентов планктонных организмов (водорослей, бактерий и т. д.), морских высших и низших организмов, наземных животных и растений являются жирные кислоты, которые имеют, в основном, четное число углеродных атомов [119, 120]. После гибели клеток животных и растительных организмов их вещество подвергается воздействию бактерий и окислителей. Основными процессами превращения жирных кислот в природных условиях, как установлено В. К. Шиманским и А. И. Богомоловым [121], являются реакции неполной деструкции, кетонного превращения и абиогенного декарбоксилирования. Наиболее важными являются реакции декарбоксилирования, которые приводят к образованию нормальных парафиновых углеводородов с числом атомов углерода на единицу меньше, чем в молекуле исходной кислоты.

Часто исследователи отмечают преобладание в осадках именно тех веществ, которые доминируют в самом планктоне и бентосе [109, 122]. Так, в осадках эвтрофного озера обнаружены высокие концентрации углеводородов C_{17} и C_{19} , повышенные содержания которых наблюдались в фитопланктоне и водорослях этого озера, а также C_{25} , C_{27} , C_{29} , C_{31} , содержащихся в высших водных и прибрежных растениях [123]. В морских и, особенно, пресноводных водорослях и планктоне найдены насыщенные углеводороды от C_{14} до C_{35} , с максимумами C_{15} и C_{17} , а также следовые количества полициклических углеводородов [123–128]. В водорослях и зоопланктоне содержатся изопреноидный углеводород фитан (2,6,10,14 – тетраметилгексадекан) и образующийся из него в результате декарбоксилирования и восстановления пристан – (2,6,10,14 – тетраметилпентадекан) [118, 129]. В местах скопления водорослей или в период их цветения возможно увеличение количества углеводо-

родов в море, что, по мнению О. Г. Миронова может привести в некоторых случаях к имитации загрязнения морской воды нефтью и нефтепродуктами [61]. Поэтому вопросы о содержании и распределении естественных УВ представляют интерес не только при решении комплексной проблемы изучения органических веществ природных вод, но и при поиске критериев учета их влияния при оценке загрязненности вод нефтепродуктами.

Таким образом, вклад биогенных углеводородов в общей оценке нефтяного загрязнения водных объектов зависит от биопродуктивности водоема и от объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. В последние годы этот вопрос для Азовского моря становится все более актуальным в связи с уменьшением сброса нефтесодержащих сточных вод и увеличением биомассы фитопланктона и бактерий, которым, согласно приведенным выше литературным данным, отводится основная роль в накоплении биогенных УВ. Поскольку многие индивидуальные углеводороды, найденные в тканях гидробионтов, имеют тот же состав и строение, что и входящие в различные нефтяные фракции, провести дифференциацию их происхождения практически невозможно.

Однако разница между биосинтезированными и нефтяными УВ все же существует [130–132]:

- нефть содержит примерно равное количество углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов. В водных организмах и высшей водной растительности доминируют углеводороды с нечетным числом углеродных атомов, в первую очередь – C_{15} , C_{17} , C_{19} и C_{27} , C_{29} , C_{31} ;

- нефть содержит большее количество ароматических углеводородов. В организмах отсутствуют гомологические ряды моно-, ди-, три- и тетраметилбензолов и моно-, ди-, три- и тетраметилнафталинов;

- нефть содержит ряд нафтено-ароматических углеводородов и гетеросоединений, содержащих серу, азот, кислород, металлы и тяжелые асфальтеновые вещества, которые отсутствуют в организмах.

На основе существующих различий рядом автором предложены критерии, по которым можно устанавливать преобладание нефтяных или биогенных УВ в общей сумме обнаруживаемых углеводородов [131–134]:

- отношение пристана (2, 6, 10, 14 – тетраметилпентадекан) к фитану (2, 6, 10, 14 – тетраметилгексадекан) – Pr/Ph ;

- отношение гептадекана к пристану – C_{17}/Pr ;

- отношение пентадекана к гексадекану – C_{15}/C_{16} ;

- отношение площади пиков разделенных соединений ($S_{разд}$) к площади «горба» – $S_{разд}/S_{горба}$ (в случае разделения сложной многокомпонентной смеси особенно трансформированных нефтяных УВ

образуется так называемый неразрешенный пик (unresolved background envelope);

– отношение углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов («carbon petroleum index - CPI »).

Критерий CPI рассчитывается по формуле:

$$CPI = \frac{1}{2} \frac{\sum C_{25-31}}{\sum C_{26-32}} + \frac{\sum C_{25-31}}{\sum C_{24-30}}$$

Считается, что при преобладании нефтяных углеводородов значения перечисленных выше критериев равны или меньше 1, при преобладании биогенных углеводородов – больше 1 [132].

Почти 20-летний опыт использования перечисленных выше критериев в ФГУП «АзНИИРХ» показал, что наиболее эффективным является критерий CPI [135]. Критерии C_{15}/C_{16} , C_{17}/Pr и Pr/Ph не всегда дают однозначные ответы из-за высокой летучести и довольно быстрой деградации этих углеводородов.

Установлено также, что разброс значений критерия CPI для донных отложений значительно шире, чем для водной среды. Кроме того, для хронически загрязненных нефтепродуктами водных объектов, особенно для их донных отложений, информативным критерием служит также отношение $S_{разд}/S_{горба}$.

Усредненные по рассматриваемым периодам наблюдений (см. раздел 4.1.3) значения CPI подтверждают увеличение доли биогенных углеводородов в последние годы (табл. 4.2). В таблице приведены также данные по числу проб, в которых значения $CPI \geq 1,5$. Считается, что в этом случае в исследуемых объектах с большой долей вероятности преобладают УВ биогенного происхождения [136].

Таблица 4.2.

Диапазон и средние значения CPI для углеводородов, выделенных из воды и донных отложений Азовского моря в различные периоды

| Периоды | Таганрогский залив | | | | Собственно море | | | |
|-----------|--------------------|---------|---------------|---------|-----------------|---------|---------------|---------|
| | Вода | | Донные осадки | | Вода | | Донные осадки | |
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее |
| 1985–1990 | 0,6–1,1 | 0,8 | 0,7–1,3 | 1,0 | 0,7–1,0 | 0,9 | 0,7–1,2 | 1,0 |
| 1991–1999 | 0,6–1,3 | 1,1 | 0,8–1,7 | 1,2 | 0,6–1,6 | 1,0 | 1,0–1,7 | 1,3 |
| 2000–2006 | 0,6–2,0 | 1,2 | 0,9–2,2 | 1,5 | 0,7–1,7 | 1,1 | 1,0–3,3 | 1,6 |

В период 1985–1990 гг. значение СРІ в воде Таганрогского залива в среднем не превышало 0,8, в воде собственно моря – 0,9. В 1991–1999 гг. усредненная величина СРІ в Таганрогском заливе увеличилась до 1,1, в собственно море до 1,0. В 2000–2006 гг. увеличение значений СРІ продолжилось: его усредненные величины составили для залива 1,2, для моря 1,1. Тенденция изменения СРІ от периода к периоду в донных отложениях была такой же, как и в воде (табл. 4.2). Но в отличие от воды в донных отложениях собственно моря средние значения СРІ во II-й и III-й периоды были выше, чем в осадках Таганрогского залива.

Как в заливе, так и в собственно море число проб, в которых значения СРІ $\geq 1,5$, с течением времени постепенно увеличивалось (табл. 4.3). В период 1985–1990 гг. и в воде, и в донных отложениях залива и собственно моря пробы со значениями СРІ $\geq 1,5$ отсутствовали. В последующие периоды в заливе такие пробы в воде составляли 6% и 23%, в донных отложениях – 13% и 30% от общего числа исследованных проб. В собственно море динамика увеличения проб с СРІ $\geq 1,5$ была аналогичной. В воде – 9% и 21%, в донных отложениях – 12% и 25%, соответственно во II-й и III-й периоды (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Количество проб воды и донных отложений Азовского моря с индексами нечетности углеводов СРІ $\geq 1,5$, %

| Периоды | Таганрогский залив | | Собственно море | |
|-----------|--------------------|---------------|-----------------|---------------|
| | Вода | Донные осадки | Вода | Донные осадки |
| 1985–1990 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1991–1999 | 6 | 13 | 9 | 12 |
| 2000–2006 | 23 | 30 | 21 | 25 |

В качестве примера на рисунках 4.18, 4.19, 4.20 и 4.21 приведены хроматограммы углеводов, выделенных из воды и донных отложений юго-восточного района моря и Курчанского лимана, которые в разной степени подвержены нефтяному загрязнению. Хроматограммы имеют довольно существенные различия.

В составе n-алканов из воды Курчанского лимана, где обнаружены достаточно высокие концентрации УВ (более 2 ПДК), отмечено значительное преобладание углеводов в высокомолекулярной области с нечетным числом углеродных атомов C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} (рис. 4.18). При этом присутствие этих соединений четко коррелирует с составом углеводов, выделенных из водоросли *Potamogeton perfoliatus* – Рдест пронзеннолистный, широко распространенной в лиманах (рис. 4.19).

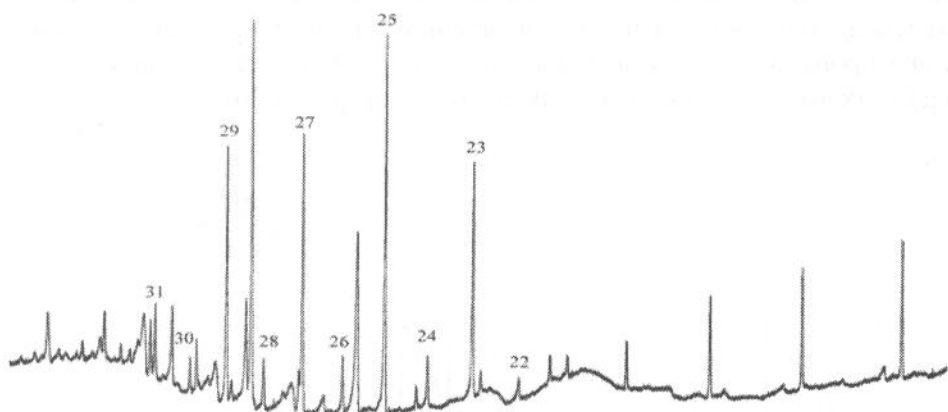


Рис. 4.18. Хроматограмма углеводородов, выделенных из воды Курчанского лимана

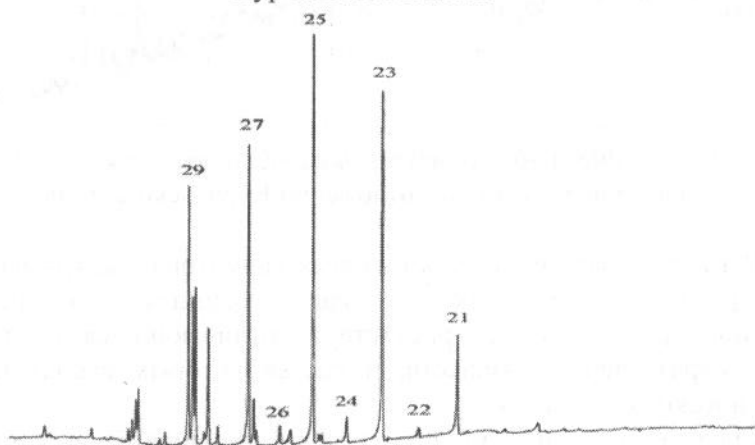


Рис. 4.19. Хроматограмма углеводородов, выделенных из водоросли *Potamogeton perfoliatus* – Рдест пронзеннолистный

В составе n-парафинов, выделенных из водорослей Рдест, значительно преобладают углеводороды с нечетным числом атомов углерода C_{21} , C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} и C_{31} . Индекс нечетности СРІ для парафинов из водорослей имеет очень высокое значение – 15,1.

Значения индекса нечетности СРІ для углеводородов донных отложений Кубанских лиманов также были высокими – от 1,7 до 5,5 (в среднем 4,0), что указывает на существенное преобладание УВ биогенного происхождения. Кроме того, максимальные концентрации n-парафинов в большинстве проб отмечены для углеводородов C_{27} , C_{29} и C_{31} , что также является характерным для УВ биогенного происхождения, когда один или несколько алканов присутствуют в концентрациях,

намного превышающих все другие соединения. В большинстве проб отмечено также присутствие гопана (пик между C_{28} и C_{29}) – фрагмента углеводородов многих видов фитопланктона. Подтверждением биогенного происхождения углеводородов служит и отсутствие на хроматограммах «горба» неразделенных соединений (рис. 4.20).

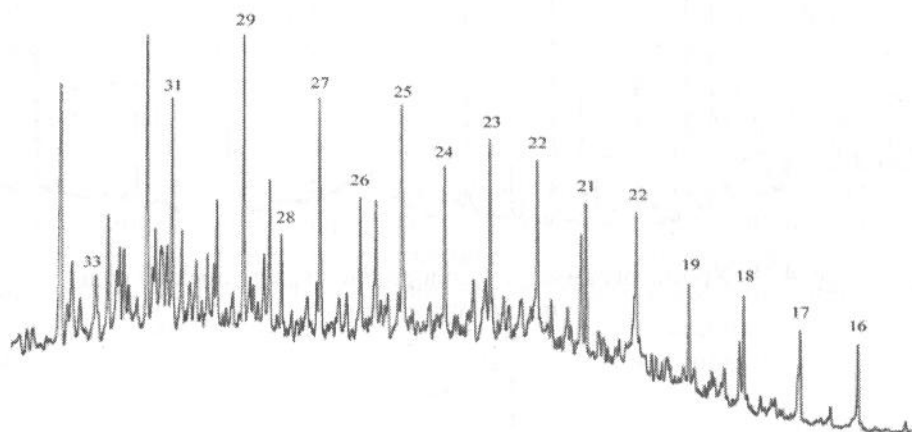


Рис. 4.20. Хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений Курчанского лимана

В то же время практически на всех хроматограммах углеводородных фракций, выделенных из воды и донных отложений юго-восточного района моря, присутствует отличающийся по величине «горб» неразделенных веществ, в состав которых входят нафто-ароматические соединения.

Среднее значение СРІ для воды района моря было значительно ниже, чем для воды Курчанского лимана – в среднем 0,61 при диапазоне 0,34–0,94. Наличие на хроматограмме «горба» неразделенных нафто-ароматических соединений, преобладание в составе углеводородов C_{20} , C_{21} , C_{22} также свидетельствует о значительном преобладании нефтяных УВ в этом районе в общей смеси биогенных и нефтяных углеводородов (рис. 4.21).

Значения индекса нечетности СРІ в составе *n*-парафинов, выделенных из донных отложений юго-восточного района моря, менялись от 0,8 до 2,6, составив в среднем 1,5, что значительно меньше (почти в 3 раза), чем в донных отложениях Курчанского лимана. Однако отмеченное в ряде проб преобладание УВ с нечетным числом углеродных атомов не подтверждает преобладание биогенных углеводородов по другим критериям. Это, прежде всего, присутствие на хроматограммах УВ, выделенных из подавляющего числа проб донных отложений юго-восточного района Азовского моря, «горба» неразделенных соединений.

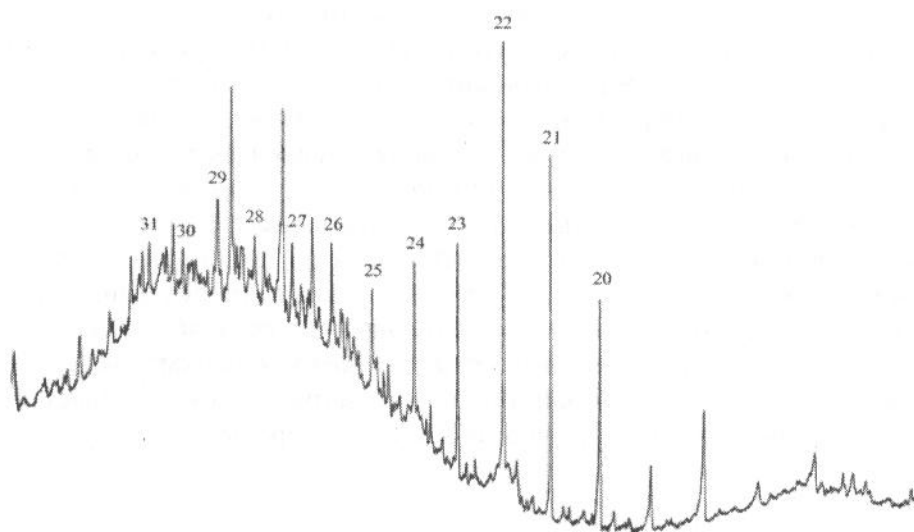


Рис. 4.21. Типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из воды юго-восточного района моря

На рисунке 4.22 представлена типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений юго-восточного района моря.

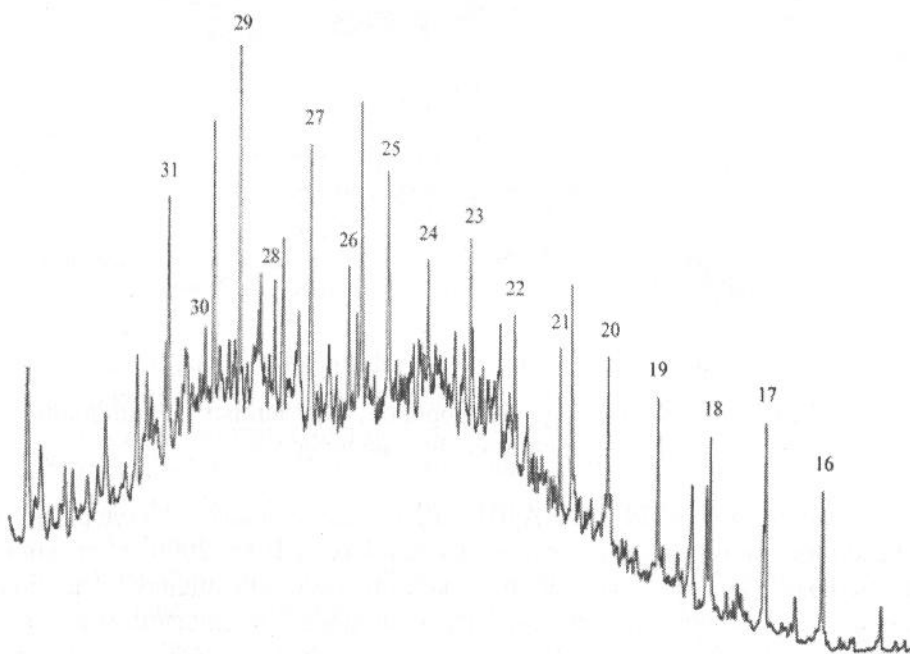


Рис. 4.22. Типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений юго-восточного района моря

На хроматограмме в области C_{22} – C_{34} присутствует «горб», характерный для выветренных нефтяных УВ [137–139]. В то же время отсутствуют единичные пики высокой интенсивности, характерные для биогенных УВ, как, например, на хроматограмме углеводородов, выделенных из культивированных зеленых и синезеленых водорослей, широко распространенных в Азовском море (рис. 4.23).

Кроме того, для большинства хроматограмм характерно изменение, по сравнению с исходными нефтяными образцами, соотношения пиков n-алканов и изоструктур в сторону увеличения последних и появление дополнительных пиков значительной интенсивности. Отмеченные выше признаки на хроматограммах углеводородов характерны для водных объектов с хроническим нефтяным загрязнением, где присутствуют уже глубоко трансформированные углеводороды.

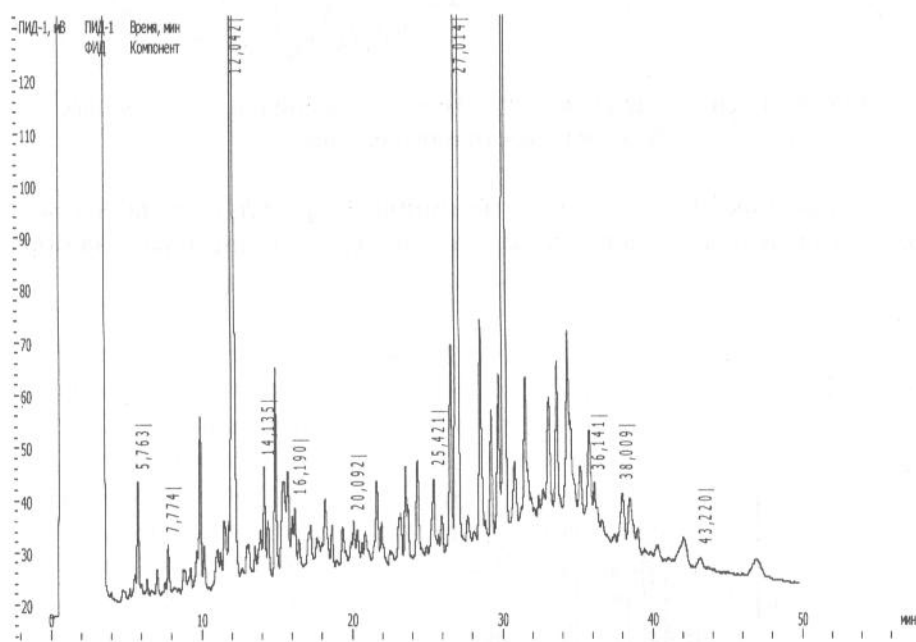


Рис. 4.23. Хроматограмма углеводородов, выделенных из липидной фракции синезеленых водорослей

Имеющаяся в ФГУП «АзНИИРХ» база данных по содержанию углеводородов и гидробиологических данных за 1985–2006 гг. позволила впервые дать ориентировочную количественную оценку доли биогенных УВ в общем содержании углеводородов, определяемом при мониторинге нефтяного загрязнения Азовского моря. Очень важно, что используемые для расчета химические и гидробиологические данные были получены одновременно во время комплексных экспедиционных

исследований, проводимых в море ежегодно весной, летом и осенью уже более 50 лет.

Для оценки количества продуцируемых в море биогенных углеводов использованы литературные данные по содержанию их в основных продуцентах и данные ФГУП «АзНИИРХ» по многолетней динамике биомассы планктонных и бентосных организмов [140, 141].

Динамика биомассы фито-, зоо-, бактериопланктона в водной толще Азовского моря и бактериобентоса в верхнем двухсантиметровом слое донных осадков в период 1985–2006 гг. представлена на рисунке 4.24. Масса бактериобентоса рассчитывалась в двухсантиметровом слое, так как общее содержание углеводов в донных осадках при мониторинговых наблюдениях определяется только в этом слое.



Рис. 4.24. Биомасса фито-, зоо-, бактериопланктона и бактериобентоса в Азовском море в период 1985–2006 гг. (10^4 тонн)

Динамика биомассы фитопланктона имеет два максимума: первый – в конце 1980 – начале 1990-х гг. и второй – в начале нового тысячелетия. Для зоопланктона небольшое повышение биомассы отмечено в период 2000–2003 гг. Для бактериопланктона и бактериобентоса увеличение биомассы началось с 1997 г. и по настоящее время она остается на достаточно высоком уровне (рис. 4.24).

В рассматриваемые периоды наблюдений, примерно совпадающие с этапами изменения экономики страны (см. раздел 4.1.3), соотношение биомасс планктонных и бентосных организмов характеризовалось минимальной долей зоопланктона и максимальной – фитопланктона (табл. 4.4). На долю массы зоопланктона приходилось 3–7%, фитопланктона – 36–64%. Массы бактериальных клеток значительно выше, чем зоопланктона, но ниже, чем фитопланктона: на долю бактерио-

планктона в среднем приходилось 10–24%, бактериобентоса – 23–33%. В период 1991–1999 гг. доля масс фитопланктона и бактериобентоса была сопоставима (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Масса планктонных сообществ в водной толще и бактериобентоса в осадках Азовского моря в различные периоды наблюдений

| Годы | Фитопланктон | | Зоопланктон | | Бактериопланктон | | Бактериобентос | |
|-----------|--------------|---------|-------------|---------|------------------|---------|----------------|---------|
| | Масса, тонн | Доля, % | Масса, тонн | Доля, % | Масса, тонн | Доля, % | Масса, тонн | Доля, % |
| 1985–1990 | 465228 | 60 | 42205 | 5 | 88636 | 12 | 180420 | 23 |
| 1991–1999 | 337679 | 36 | 71168 | 7 | 228413 | 24 | 334180 | 33 |
| 2000–2006 | 1249364 | 64 | 62708 | 3 | 184540 | 10 | 446090 | 23 |

Для расчета количества биогенных углеводов, содержащихся в клетках фитопланктона, использованы данные не только по биомассе фитопланктона, но и по количеству фитогенного детрита, биомасса которого зависит от сезона и в среднем находится в следующих соотношениях с живым фитопланктоном: весной – 1:10; летом – 1:4; осенью – 1:1 [142]. При расчете биомассы углеводов, продуцируемых фитопланктоном, использовались данные А. Н. Беляевой, согласно исследованиям, которой в сухом морском фитопланктоне липиды составляют 5–15% [143]. Эти данные достаточно хорошо согласуются с данными Г. В. Барашкова, по которым содержание липидов в различных водорослях составляет от 0,5 до 20% от сухой массы (бурые – 1–3%; красные – 0,5–3%; зеленые – 10–20%; синезеленые – 2–12%; диатомовые – 5–20%) [144].

По данным А. Н. Беляевой углеводороды составляют 7–12% от массы липидов. Такого же порядка была доля УВ, обнаруженных Clark H., Mazur A. в липидных фракциях из смеси морских диатомовых водорослей [145].

Для расчета количества биогенных углеводов, продуцируемых фитопланктоном, были взяты максимальные значения для липидов – 15% от сухой биомассы фитопланктона и для УВ – 12% от массы липидов.

Учитывая, что сухая масса фитопланктона составляет в среднем 10% от его сырой биомассы [140, 146], массу биогенных углеводов, продуцируемых фитопланктоном, рассчитывали следующим образом:

$$УВ_{\text{био}} = \text{масса фитопланктона (мг/м}^3) \times 0,1 \times 0,15 \times 0,12 \text{ (мг/м}^3),$$

где 0,1; 0,15 и 0,12 – коэффициенты, учитывающие доли сухой массы, липидов и углеводов.

Использованные для расчета коэффициенты были подтверждены результатами проведенных нами исследований содержания углеводов в культивированных зеленых и синезеленых водорослях. Полученные данные находились в диапазоне значений, представленных в литературе, а именно: сухая биомасса составила 10% от сырой массы водорослей; масса липидов составила 6,2% от сухой биомассы, а биогенные УВ – 6,8% от биомассы липидной фракции.

Содержание углеводов в зоопланктоне, согласно данным О. Г. Миронова и С. А. Патины, может находиться в диапазоне 0,06–0,85% сухой массы [61]. По усредненным нами данным, содержание УВ в сухом зоопланктоне составляет 0,11%.

В соответствии с приведенной информацией содержание углеводов в зоопланктоне рассчитывали следующим образом:

$$УВ_{\text{био}} = \text{масса зоопланктона (мг/м}^3) \times 0,0011 \text{ (мг/м}^3),$$

В бактериальных клетках от общего содержания углерода в среднем 0,42% (при интервале от 0,03 до 0,95%), приходится на долю УВ, из которых 26% составляют твердые парафиновые углеводороды (C₂₅ – C₃₂) [147]. Согласно данным Е. И. Студеникиной 1 мг бактериопланктона в среднем содержит 0,56 мг углерода [140]. Содержание биогенных УВ в бактериопланктоне рассчитывали следующим образом:

$$УВ_{\text{био}} = \text{масса бактериопланктона (мг/м}^3) \times 0,56 \times 0,0042 \text{ (мг/м}^3),$$

где 0,56 и 0,0042 – коэффициенты, учитывающие содержание углерода в бактериопланктоне и доля углерода, приходящегося на углеводороды.

Для перевода численности бактериобентоса из млрд. клеток в мг использованы данные Ю. И. Сорокина [148]. Согласно этим данным 1 млрд. клеток бактериобентоса внутренних морей с высокой продуктивностью, каким является Азовское море, имеет в среднем массу 0,2 мг. Количество углеводов в клетках бактериобентоса рассчитывали так же, как и при расчете в клетках бактериопланктона:

$$УВ_{\text{био}} = \text{масса бактериобентоса (мг/г)} \times 0,56 \times 0,0042 \text{ (мг/г)}.$$

Расчет количества биогенных УВ в водной толще и верхнем слое донных осадков проведен, исходя из объема водной толщи моря, равного 323 км³ и массы двухсантиметрового слоя, равного 930×10⁶ т. Масса рассчитана следующим образом:

Площадь дна моря (37,8 км²) × 1,23 (плотность, г/см³) × 2 см (толщина слоя донных отложений)

Суммарная масса углеводов, продуцируемых различными организмами Азовского моря в период 1985–2006 гг. менялась от 1285 до 11544 т в год (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Масса биогенных углеводов в водной толще
и верхнем слое (2 см) донных отложений Азовского моря,
продуцируемых различными организмами, тонн

| Годы | Фито- планктон* | Зоо- планктон | Бактерио- планктон | Бактерио- бентос | Сумма |
|------|--------------------|------------------|-----------------------|---------------------|-------|
| 1985 | 1485 | 45 | 211 | 728 | 2469 |
| 1986 | 1558 | 47 | 243 | 509 | 2357 |
| 1987 | 601 | 64 | 165 | 455 | 1285 |
| 1988 | 2739 | 9 | 172 | 214 | 3135 |
| 1989 | 5131 | 23 | 150 | 272 | 5577 |
| 1990 | 2121 | 85 | 335 | 420 | 2960 |
| 1991 | 1258 | 103 | 287 | 589 | 2237 |
| 1992 | 883 | 122 | 425 | 598 | 2028 |
| 1993 | 875 | 73 | 720 | 598 | 2266 |
| 1994 | 1624 | 106 | 588 | 562 | 2881 |
| 1995 | 1474 | 54 | 553 | 433 | 2514 |
| 1996 | 1456 | 91 | 610 | 759 | 2916 |
| 1997 | 1877 | 29 | 967 | 1437 | 4311 |
| 1998 | 3744 | 44 | 456 | 955 | 5199 |
| 1999 | 4742 | 70 | 329 | 1286 | 6427 |
| 2000 | 9899 | 227 | 490 | 929 | 11544 |
| 2001 | 4729 | 69 | 242 | 1071 | 6112 |
| 2002 | 5153 | 112 | 406 | 1406 | 7077 |
| 2003 | 7088 | 6 | 670 | 1134 | 8898 |
| 2004 | 3513 | 12 | 449 | 857 | 4831 |
| 2005 | 4240 | 24 | 539 | 1027 | 5830 |
| 2006 | 4236 | 25 | 303 | 1138 | 5702 |

* – с учетом фитогенного детрита.

В последние годы из-за роста биомасс фитопланктона и бактериальных сообществ количество биогенных углеводов заметно возросло (рис. 4.25).

Основную долю в общую массу биогенных УВ вносит, как и следовало ожидать, фитопланктон. Остальные организмы по уменьшению вклада располагаются в следующем порядке: бактериобентос > бактериопланктон > зоопланктон. Только в 1993–1995 гг. количество биогенных УВ, продуцируемых бактериопланктоном было выше, чем бактериобентосом (табл. 4.5). Соотношение масс биогенных УВ, продуцируемых разными организмами, представлено на рисунке 4.26.

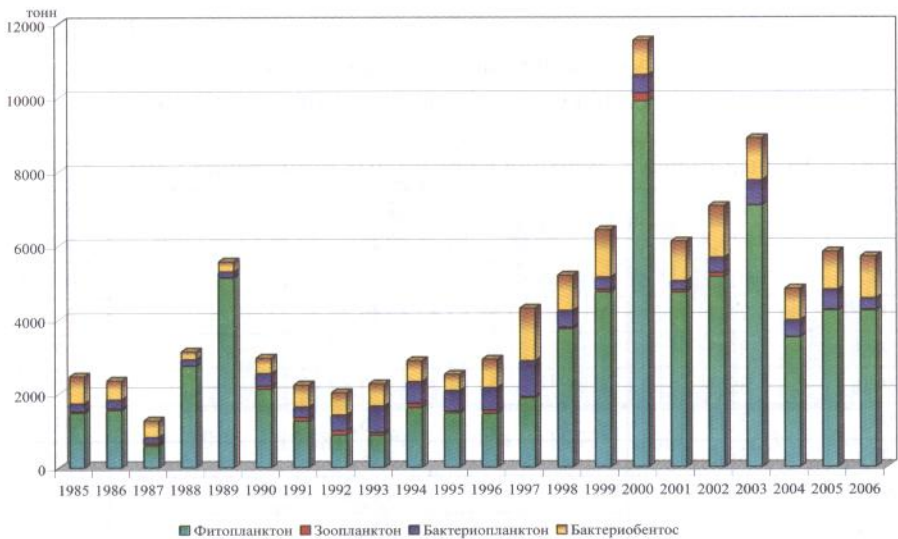


Рис. 4.25. Масса биогенных УВ, продуцируемых различными организмами в водной толще и двухсантиметровом слое донных осадков Азовского моря

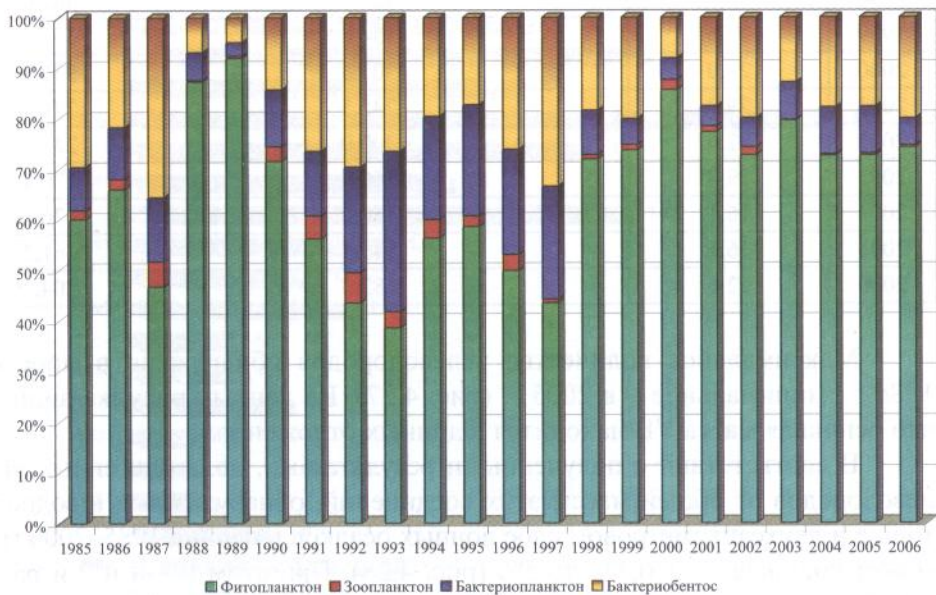


Рис. 4.26. Вклад различных продуцентов в общую массу биогенных УВ

Согласно данным мониторинга нефтяного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря общее количество углеводородов, находящихся во всем объёме воды моря и верхнем двухсантиметровом слое донных отложений, менялось в пределах 161,2–551,5 тыс. т (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Масса углеводов, находящихся в воде
и донных отложениях Азовского моря, тыс. тонн

| Годы | Водная толща | Верхний слой донных отложений (2 см) | Сумма |
|------|--------------|--------------------------------------|-------|
| 1985 | 77,4 | 234,4 | 311,8 |
| 1986 | 175,8 | 375,7 | 551,5 |
| 1987 | 103,2 | 375,7 | 478,9 |
| 1988 | 74,2 | 249,2 | 323,4 |
| 1989 | 32,3 | 245,5 | 277,8 |
| 1990 | 32,3 | 267,8 | 300,1 |
| 1991 | 32,3 | 386,9 | 419,2 |
| 1992 | 54,8 | 375,7 | 430,5 |
| 1993 | 48,4 | 453,8 | 502,2 |
| 1994 | 38,7 | 226,9 | 265,6 |
| 1995 | 38,7 | 286,4 | 325,1 |
| 1996 | 58,1 | 334,8 | 392,9 |
| 1997 | 48,4 | 230,6 | 279,0 |
| 1998 | 38,7 | 368,3 | 407,0 |
| 1999 | 22,6 | 334,8 | 357,4 |
| 2000 | 29,0 | 301,3 | 330,3 |
| 2001 | 29,0 | 245,5 | 274,5 |
| 2002 | 22,6 | 200,9 | 223,5 |
| 2003 | 19,4 | 160,0 | 179,4 |
| 2004 | 16,1 | 160,0 | 176,1 |
| 2005 | 16,1 | 145,1 | 161,2 |
| 2006 | 22,6 | 182,3 | 204,9 |

Максимальное количество углеводов обнаружено в море в 1986 г., минимальное – в 2005 г. (рис. 4.27). Из данных рисунка видно, что основная масса УВ находится в донных отложениях.

В соответствии с полученными результатами, доля биогенных углеводов от общей массы этих соединений, обнаруженных в водной толще и двухсантиметровом слое донных осадков в период 1985–2006 гг. может составлять от 0,3% до 5% (рис. 4.28). При этом в 1-й и 2-й рассматриваемые периоды – 1985–1990 гг. и 1991–1999 гг. доля биогенных углеводов в среднем была практически одинакова и составляла менее 1% (рис. 4.29). В последний период – 2000–2006 гг. – она возросла более чем в 3 раза.



Рис. 4.27. Масса углеводов, находящихся в водной толще и двухсантиметровом слое донных отложений Азовского моря

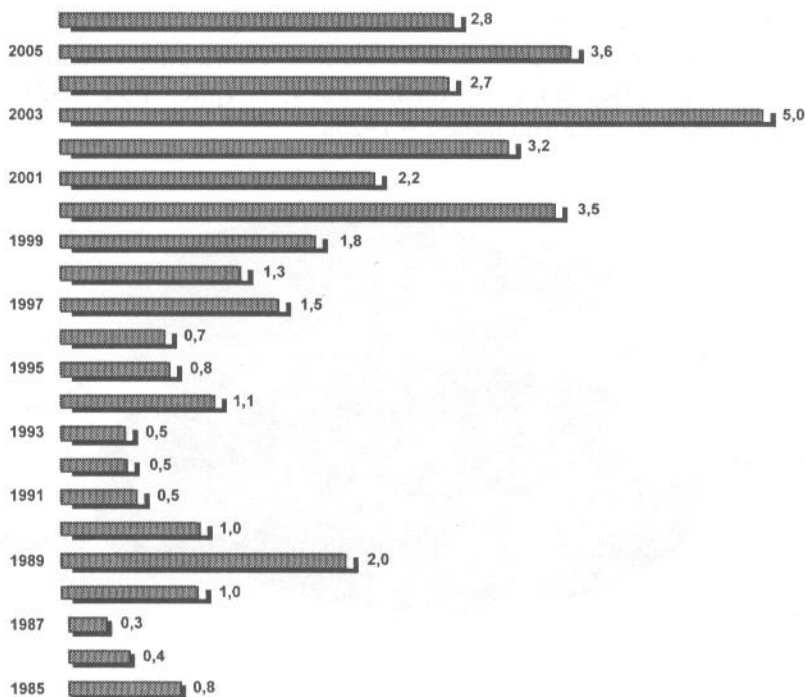


Рис. 4.28. Изменение доли биогенных УВ в общей сумме обнаруженных УВ в период 1985–2006 гг. (%)

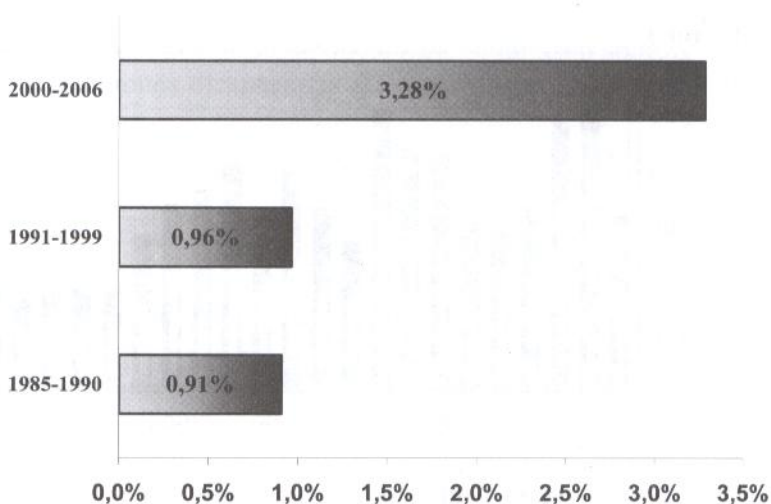


Рис. 4.29. Средняя доля биогенных УВ в общей сумме обнаруженных УВ в различные периоды наблюдений

Вклад биогенных УВ, продуцируемых фитопланктоном, независимо от периода наблюдений, был больше суммарного количества УВ от других продуцентов и составлял 58–79% (рис. 4.30–4.32). Вклад зоопланктона был минимальным – 1–2%.

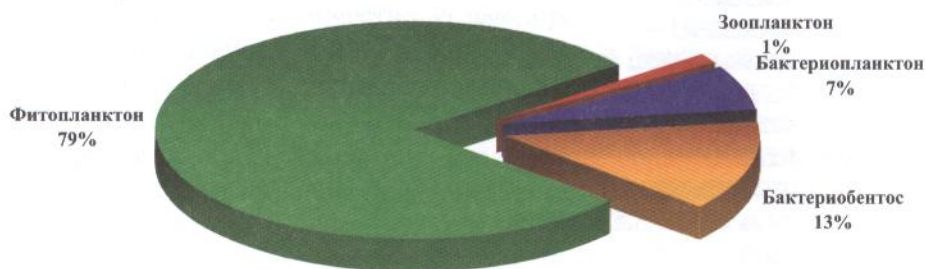


Рис. 4.30. Вклад различных продуцентов в общую сумму биогенных УВ в период 1985–1990 гг.



Рис. 4.31. Вклад различных продуцентов в общую сумму биогенных УВ в период 1991–1999 гг.

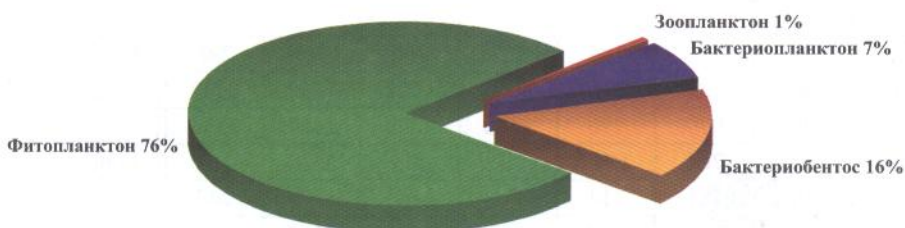


Рис. 4.32. Вклад различных продуцентов в общую сумму биогенных УВ в период 2000–2006 гг.

Сезонная динамика доли биогенных УВ отдельно для Таганрогского залива и собственно моря рассмотрена по данным для фитопланктона, так как он, как видно из приведенных выше данных, является основным их продуцентом.

Массы углеводов, продуцируемых фитопланктоном Азовского моря в различные сезоны 1985–2006 гг. в водной толще Таганрогского залива и собственно моря составляли 79–14037 т в год (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Масса биогенных УВ, продуцируемых фитопланктоном
Азовского моря, тонн

| Годы | Таганрогский залив | | | Собственно море | | | Все море | | |
|------|--------------------|------|-------|-----------------|------|-------|----------|------|-------|
| | Весна | Лето | Осень | Весна | Лето | Осень | Весна | Лето | Осень |
| 1985 | 53 | 281 | 329 | 509 | 383 | 1176 | 562 | 664 | 1504 |
| 1986 | 92 | 275 | 181 | 254 | 1205 | 1041 | 346 | 1480 | 1222 |
| 1987 | 202 | 238 | 76 | 107 | 451 | —* | 309 | 689 | — |
| 1988 | 125 | 243 | 189 | 386 | 886 | 2933 | 512 | 1129 | 3122 |
| 1989 | 287 | 184 | 178 | 504 | 473 | 6673 | 791 | 657 | 6851 |
| 1990 | 212 | 57 | 173 | 1066 | 1309 | 1452 | 1277 | 1366 | 1625 |
| 1991 | 60 | 211 | 301 | 189 | 160 | 1216 | 249 | 371 | 1518 |
| 1992 | 84 | 55 | 152 | 41 | 340 | 857 | 126 | 395 | 1009 |
| 1993 | 100 | 69 | 52 | 69 | 286 | 945 | 169 | 355 | 998 |
| 1994 | 34 | 64 | 238 | 372 | 328 | 1729 | 407 | 392 | 1967 |
| 1995 | 66 | 173 | 230 | 373 | 384 | 1391 | 439 | 558 | 1621 |
| 1996 | 42 | 177 | 320 | 37 | 1037 | 1061 | 79 | 1215 | 1381 |
| 1997 | 73 | 286 | 105 | 59 | 1099 | 1773 | 132 | 1385 | 1878 |
| 1998 | 63 | 163 | 67 | 137 | 549 | 4994 | 200 | 712 | 5061 |
| 1999 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2000 | 15 | 270 | 199 | 283 | 766 | 13838 | 298 | 1035 | 14037 |
| 2001 | 96 | 733 | 326 | 3076 | 4501 | 1752 | 3172 | 5234 | 2078 |
| 2002 | 393 | 970 | 796 | 1780 | 4279 | 2457 | 2173 | 5249 | 3253 |
| 2003 | — | 264 | 1047 | — | 873 | 5332 | — | 1136 | 6378 |
| 2004 | 50 | 181 | 314 | 196 | 1163 | 3979 | 247 | 1344 | 4293 |
| 2005 | 67 | 272 | 459 | 253 | 1565 | 4577 | 319 | 1836 | 5037 |
| 2006 | 56 | 342 | 350 | 379 | 307 | 5360 | 434 | 649 | 5709 |

—* — нет данных.

В 1985–1990 гг. максимальная доля биогенных углеводов в Таганрогском заливе отмечалась в летние периоды (рис. 4.33).

Период 1991–1999 гг. характеризовался постепенным увеличением доли биогенных УВ от весны к осени примерно с такими же значениями, как и в предыдущий период. В 2000–2006 гг. их доля резко возросла, особенно в весенние периоды. Доля биогенных углеводов в Таганрогском заливе в последний период наблюдений составляла в среднем весной 3,7%, летом – 1,7%, осенью – 1,6%.

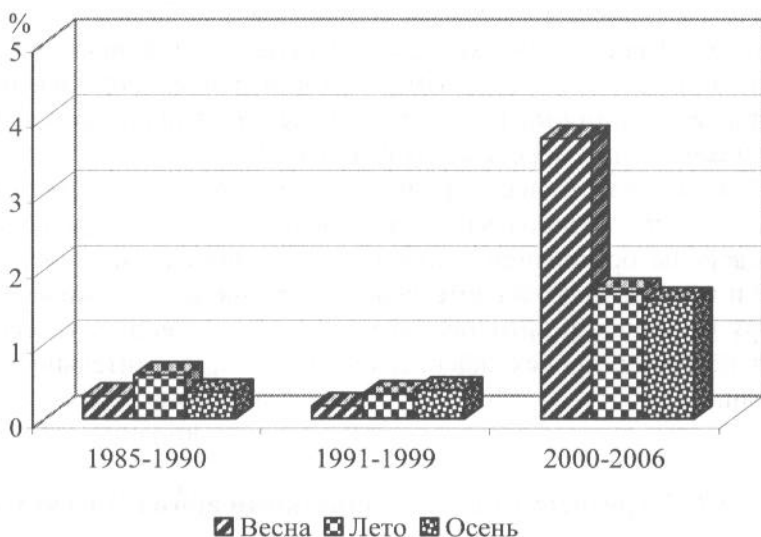


Рис. 4.33. Сезонная динамика доли биогенных углеводов в Таганрогском заливе в различные периоды наблюдений

Динамика доли биогенных УВ в собственно море в 1985–1990 гг. и 1991–1999 гг. была такой же, как в Таганрогском заливе, а в последний период – прямо противоположной (рис. 4.34).

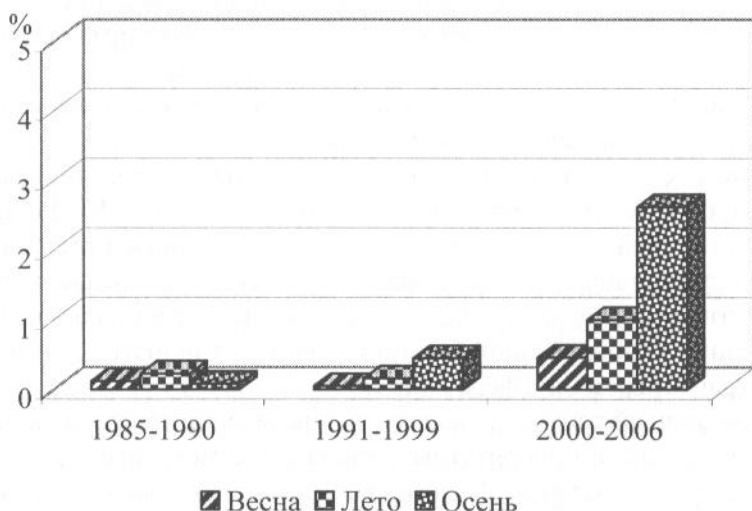


Рис. 4.34. Сезонная динамика доли биогенных углеводов в собственно море в различные периоды наблюдений

В собственно море, в отличие от Таганрогского залива, отмечено увеличение доли биогенных углеводов от весны к осени. Весной

доля этих соединений в среднем составляла – 0,5%, летом – 1,0%, осенью – 2,6%. Направленность изменения содержания биогенных углеводов определяется сезонным развитием разных форм фитопланктона, вспышка некоторых из них отмечается в Таганрогском заливе весной, а в собственно море, напротив, осенью.

Таким образом, несмотря на общее уменьшение загрязнения моря нефтяными углеводородами и увеличение биомассы продуцирующих углеводороды организмов, особенно на современном этапе, в водной толще и верхнем двухсантиметровом слое донных отложений Азовского моря не менее 95% от общей массы обнаруженных углеводородов имеют нефтяное происхождение, но их состав значительно трансформирован.

4.2. Загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более двухсот ПАУ. Однако, определение их часто ограничивается только наиболее канцерогенным и широко распространенным бенз(а)пиреном (БП), принятым в качестве индикатора на эту группу соединений.

Ограничение определения ПАУ только бенз(а)пиреном связано с тем, что наблюдение и контроль над всей группой соединений – чрезвычайно сложная, дорогостоящая и не всегда необходимая задача. Например, только для веществ с 4–6 бензольными фрагментами в молекуле возможно наличие около 70 изомеров, и число их возрастает с включением в кольцо различных заместителей.

В связи с этим различными международными организациями – Международным комитетом по стандартизации ИСО ТК/147, Всемирной организацией по здравоохранению, Американским агентством по охране окружающей среды (стандарт SRM 1647) предложено в качестве приоритетных определять ограниченное число потенциально опасных, обладающих канцерогенной и мутагенной активностью, и наиболее распространенных в биосфере ПАУ.

В настоящей работе проводилось определение 16 соединений, которые входят в списки приоритетных: нафталин, 2-метилнафталин, аценафтилен, флуорен, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен. Многие из выше перечисленных веществ обладают канцерогенной активностью (табл. 4.8).

Нормативная база для оценки влияния ПАУ на состояние водных объектов практически отсутствует. В то же время, несмотря на критику использования официально установленных санитарно-

гигиенических и рыбохозяйственных предельно-допустимых концентраций вредных веществ как критериев оценки качества природных вод, альтернативы этим нормативам пока нет.

В России установлены ПДК только для нафталина – 4 мкг/л (рыбохозяйственная норма) и бенз(а)пирена 0,005 мкг/л (санитарно-гигиеническая норма).

Таблица 4.8
Канцерогенность определяемых ПАУ [149, 156, 157]

| ПАУ | Канцерогенность |
|---------------------|-----------------|
| Нафталин | – |
| 2-метилнафталин | – |
| Аценафтилен | – |
| Флуорен | – |
| Аценафтен | – |
| Антрацен | – |
| Фенантрен | – |
| Флуорантен | – |
| Пирен | – |
| Трифенилен | – |
| Хризен | + |
| Бенз(b)флуорантен | ++ |
| Бенз(k)флуорантен | ± |
| Бенз(a)пирен | ++++ |
| Дибенз(a,h)антрацен | +++ |
| Бенз(g,h,i)перилен | ± |

«–» – нет; «±» – сомнительная; «+» – слабая; «++» – средняя;
«+++» – высокая; «++++» – очень высокая

Системы нормативов для донных отложений вообще отсутствуют, поэтому для оценки степени их загрязнения бенз(а)пиреном используют санитарно-гигиеническую ПДК для почв, равную 20 мкг/кг.

4.2.1. Влияние полиароматических углеводородов на водные биологические ресурсы

Опасность ПАУ обусловлена их мутагенной и канцерогенной активностью, способностью к накоплению в жизненно важных органах гидробионтов. В зависимости от условий одни и те же вещества обладают канцерогенной активностью и вызывают опухолевые изменения организма (онкогенез) или вызывают уродства (тератогенез), отравления (токсигенез), мутации (мутагенез). ПАУ могут стимулировать или, напротив, подавлять иммунную систему. В связи с многообразием патологических явлений, вызываемых полиаренами, предложено считать соединения этого класса химическими трансформерами биосферы [150].

Сублетальные и пороговые эффекты этих веществ, выражающиеся в нарушении поведения, питания, физиолого-биохимических функций, патологических изменениях, включая канцерогенные новообразования в органах и тканях высших уровней трофических цепей, проявляются при концентрациях в воде от 1 мкг/л (для личинок – менее 1 мкг/л), в донных отложениях – от 10 до 100 мг/кг [82, 151]. При этих концентрациях отмечена корреляция с частотой возникновения опухолевых новообразований у донных рыб и возникновением рецессивных мутаций в прибрежной растительности [29, 152].

Некоторые ПАУ, содержащиеся в организме рыб даже в малых дозах (3–5 мг/кг), могут вызывать патологические изменения. Для бентосных организмов установленные пороговые уровни содержания в донных отложениях, вызывающие негативные воздействия, составляют: бенз(а)пирена 0,4–0,7 мг/кг, метилнафталина – 0,005–0,30 мг/кг, аценафтена – 0,15 мг/кг, флуорена – 0,035–0,35 мг/кг, антрацена – 0,085–0,30 мг/кг [82].

При длительном хроническом воздействии, даже при низких концентрациях ПАУ, возникают стрессы у рыб, проявляющиеся в индуциро-образовании биохимических реакций ферментных систем, повышении частоты гистопатологических нарушений, распространении уродств на стадии развития эмбрионов и личинок и т. д. [153–155].

4.2.2. Физико-химические процессы трансформации ПАУ при поступлении в водные объекты

Изменения, которые могут произойти с ПАУ после поступления в водную экосистему, в большой степени зависят от их агрегатного состояния. Соединения, сорбированные на твердых частицах, при поступлении в водоем оседают вместе с ними на дно, определяя уровень загрязнения донных отложений. При этом донные осадки становятся потенциальным источником вторичного загрязнения. Из донных отложений эти вещества могут частично вымываться водой, частично поступать в водную растительность и придонные микроорганизмы, которые, отмирая, оседают на дно, увеличивая уровень загрязнения донных отложений [156].

Высокая сорбционная способность донных осадков, особенно их илистой составляющей, низкая по сравнению с водой скорость деградации в них различных токсикантов приводят к тому, что коэффициент накопления в грунтах полиароматических соединений составляет 10^2 – 10^4 . К тому же в донных отложениях содержатся в больших количествах высокомолекулярные ПАУ, обладающие повышенной канцерогенной и мутагенной активностью.

Деструкция полиаренов в объектах окружающей среды происходит, главным образом, в результате процессов биохимического, хими-

ческого и фотоокисления, при этом их устойчивость к окислению неодинакова [157, 158].

Процессы трансформации ПАУ в гидросфере представлены, в основном, окислительными реакциями. Скорость этих превращений зависит от температуры, цветности, мутности, рН, окислительно-восстановительного потенциала воды, содержания в ней растворенных кислорода и гуминовых веществ, глубины водоема и интенсивности солнечной радиации [149, 159]. Ориентировочное соотношение скорости биологического (микробиологического), химического (инициированного) окисления и автоокисления составляет $10^6 : 10 : 1$ [157]. Коэффициенты накопления ПАУ, по данным Ю. А. Израэля составляют: планктон/вода – 10^2 – 10^3 , грунт/вода – 10^3 , бентос/ вода – 10^2 – 10^3 , бентос/грунт – 10^1 – 10^1 [28]. Рыбы и моллюски способны в различной степени накапливать и трансформировать поллютанты, содержащиеся в воде, донных отложениях, фито- и зоопланктоне, а также высшей водной растительности. Накопление происходит в результате процессов биосорбции при контакте органов и тканей гидробионтов с токсикантами, находящимися в воде в растворенном и взвешенном состоянии и сорбированными донными отложениями. Полиарены появляются в гидробионтах в процессе питания, а также в ходе фильтрации.

На основании изученных данных многих авторов по содержанию ПАУ в органах и тканях морских организмов для очень широкого ряда морей и океанов С. А. Патиным [82] сделан вывод о том, что их концентрации в гидробионтах как минимум на 2–3 порядка выше, чем в водной среде, тогда как для донных осадков эти соотношения ниже и могут быть близки к единице. И.И. Беляевым с соавторами установлены даже более высокие цифры накопления в гидробионтах по отношению к воде – в 3000–20000 раз [160].

4.2.3. Динамика загрязнения полиароматическими углеводородами воды и донных отложений Азовского моря

В настоящей работе представлен анализ массива данных по загрязнению Азовского моря ПАУ в период 2000–2006 гг. Характеристика суммарной загрязненности дана в пересчете на бенз(а)пирен и определялась люминесцентным методом. Индивидуальные приоритетные 16 полиаренов определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Характеристика загрязненности Азовского моря по суммарному содержанию ПАУ. За исследуемый период суммарные концентрации этих соединений в воде Азовского моря находились в диапазоне: от 110 до 420 нг/л в Таганрогском заливе и от 80 до 350 нг/л в собственно море. Среднегодовые значения концентраций менялись от 100 до 220 нг/л

соответственно (рис. 4.35). Динамика загрязнения имеет периодичный характер. Минимумы наблюдались в 2000 и 2004, максимумы в 2002 и 2006 гг.

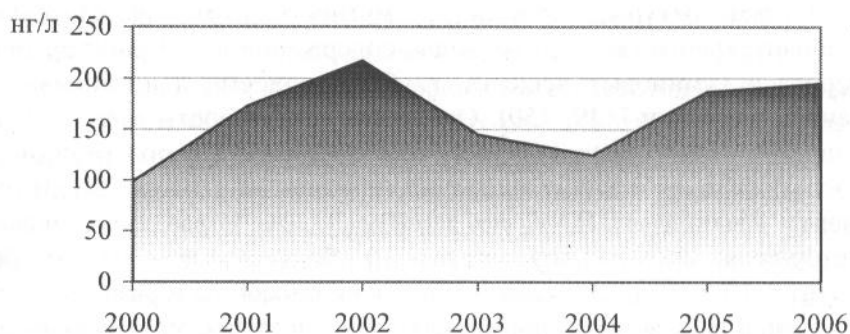


Рис. 4.35. Среднегодовые концентрации ПАУ в воде Азовского моря в период 2000–2006 гг.

Загрязнение воды различных районов Азовского моря существенно отличается (рис. 4.36). Максимальное содержание токсикантов найдено в восточном районе Таганрогского залива. По-видимому, они попадают сюда со стоком р. Дон. По мере удаления от устья реки уровень загрязнения в заливе уменьшается. В собственно море самая высокая концентрация ПАУ обнаружена в воде северного района, в который под воздействием основного течения моря переносятся поллютанты из западного района залива, находящегося под влиянием стоков промышленных предприятий г. Мариуполя. Сопоставимый уровень загрязнения и в восточном районе собственно моря, что обусловлено поступлением загрязненной воды р. Кубань, а также действием грязевых вулканов, расположенных в Темрюкском заливе.

Минимальное содержание ПАУ обнаружено в воде южного района моря (рис. 4.36). Это связано с поступлением в эту область более чистых черноморских вод [161].

При исследовании сезонной динамики загрязнения отдельных районов моря обнаружено, что в большинстве районов Таганрогского залива и собственно моря максимальные концентрации в воде отмечаются осенью (рис. 4.37).

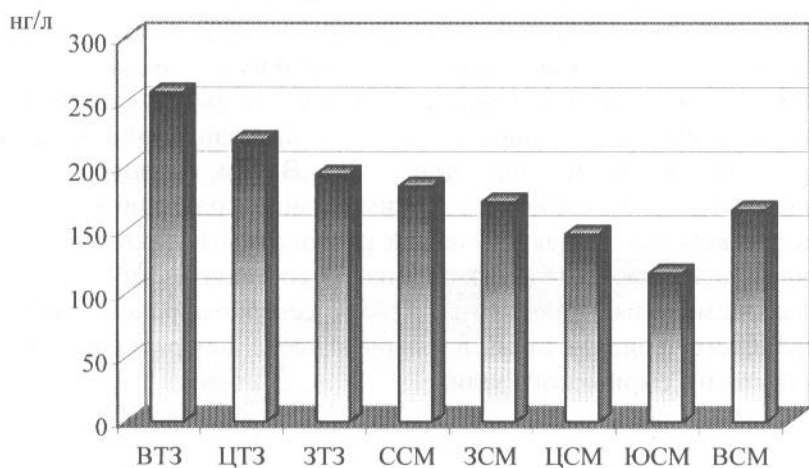


Рис. 4.36. Средние концентрации ПАУ в воде отдельных районов Азовского моря в 2000–2006 гг.

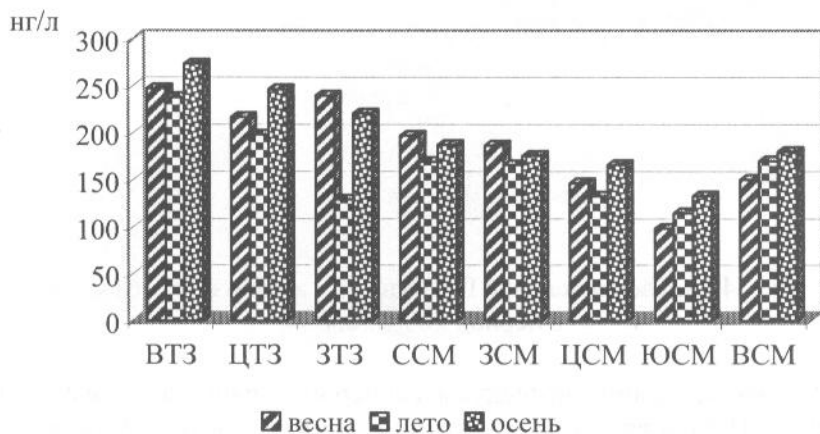


Рис. 4.37. Сезонная динамика загрязнения ПАУ воды отдельных районов Азовского моря в 2000–2006 гг.

Минимальные концентрации обнаруживались в основном в летний период, что может быть обусловлено активизацией процессов деградации ПАУ за счет фото- и биохимического окисления. Исключением стали южный и восточный районы собственно моря, где загрязнение постепенно возрастало от весны к осени. По-видимому, это связано с тем, что здесь существуют постоянные источники поступления полиароматики (активное судоходство, грязевые вулканы, перевалочный нефтяной терминал), и поэтому интенсивность поступления токсикантов в этих районах превышает очистительные способности экосистемы.

Анализ пространственного распространения ПАУ в водной толще Азовского моря в период 2000–2006 гг. показал, что повышенные концентрации полиаренов характерны для Таганрогского залива, особенно для его восточного района, а также для всего побережья северного района, юго-восточной (Темрюкский залив) и юго-западной (Арабатский залив) частей собственно моря (рис. 4.38). В этих областях отмечены локальные участки с наиболее высокими концентрациями полиаренов. В Таганрогском заливе такие участки расположены у акватории порта Таганрог и в центре западного района. В собственно море участки с максимальным загрязнением отмечены в северном районе восточнее Белосарайского залива, а также в северной части центрального района и в южной части Темрюкского залива.

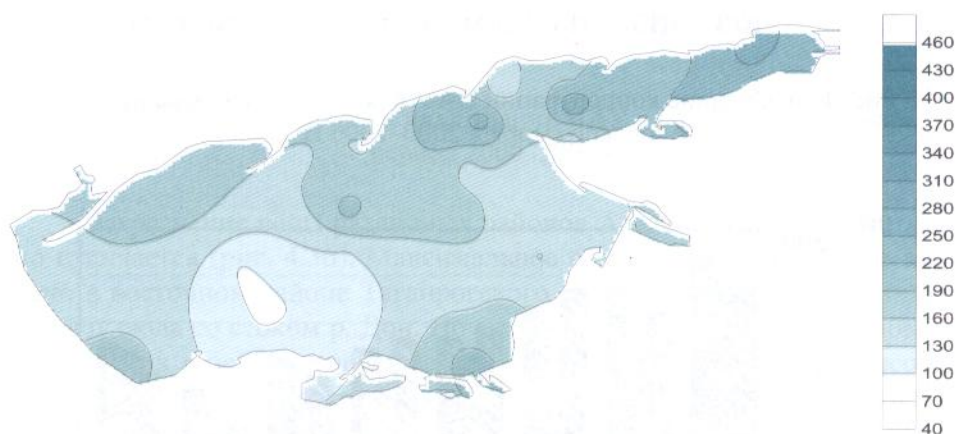


Рис. 4.38. Распределение ПАУ (нг/л) в воде Азовского моря в период 2000–2006 гг.

В разные сезоны исследуемого периода наиболее высокие концентрации ПАУ в воде наблюдались на разных участках Азовского моря (рис. 4.39).

Весной максимальное загрязнение наблюдалось в центральной части западного района Таганрогского залива. Значительно загрязнена полиаренами вода центрального района залива, а также пограничного участка между северным районом моря и западным районом залива. Сравнительно высокие концентрации ПАУ отмечаются весной в восточном районе залива, в северной части (Бердянский и Обиточный заливы), и юго-западной части (Арабатский залив) собственно моря.

Летом наиболее загрязнены полиаренами центральный и восточный районы залива, а также восточная часть северного и центрального районов собственно моря, южная часть Темрюкского залива. Более высокие по сравнению с весенним периодом концентрации ПАУ отмечены

ны в западной части моря (Утлюкский лиман, восточное побережье косы Бирючий остров и Федотовой косы).

Осенью отмечается рост содержания в воде ароматических углеводородов. Площадь участков с высоким уровнем загрязнения значительно увеличивается. Как и в летний период, повышенные концентрации наблюдались в центральном и восточном районах залива.

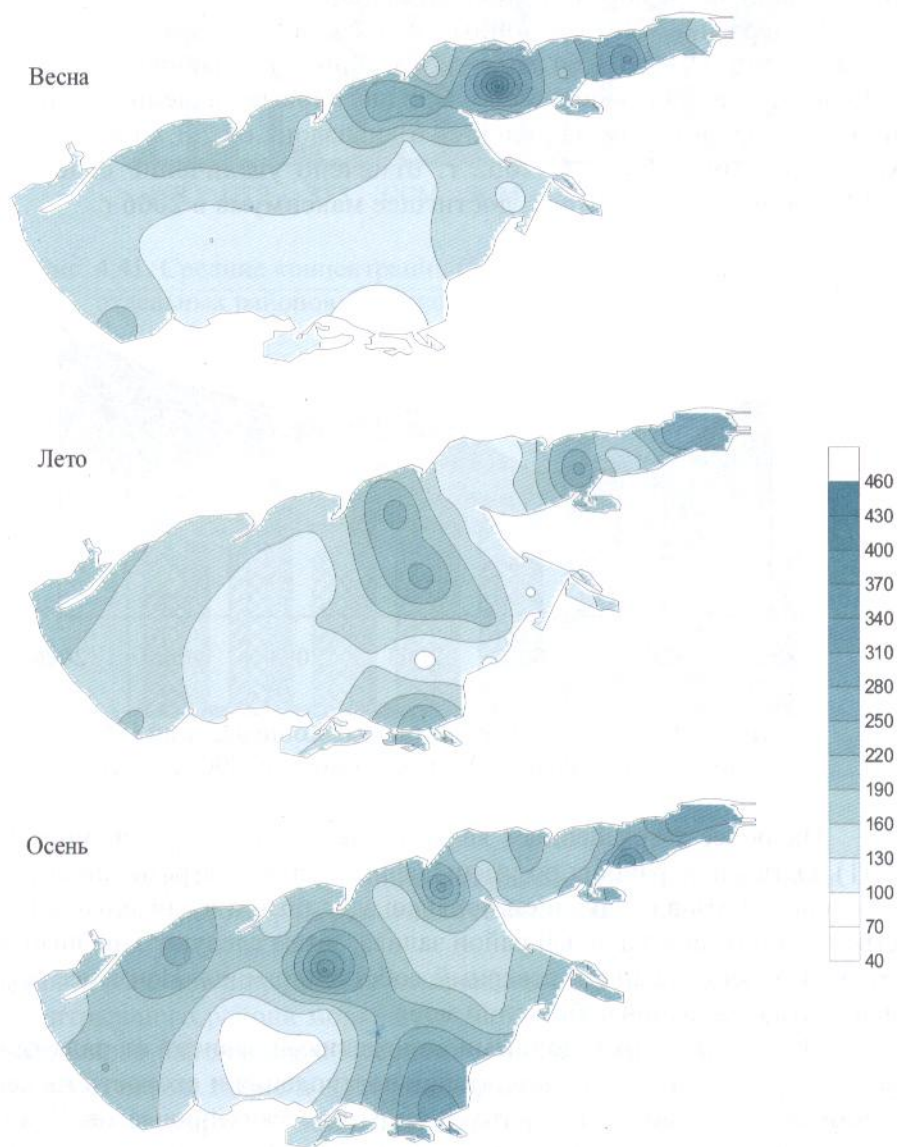


Рис. 4.39. Распределение ПАУ (нг/л) по акватории Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

В собственно море особенно загрязнена вода Темрюкского залива и значительного по площади участка северной части центрального района (южнее Бердянской косы), а также в приграничном районе между Таганрогским заливом и собственно морем (восточное побережье Белосарайской косы). Высокий уровень загрязнения отмечен и на локальных участках в западном районе залива (побережье Кривой косы) и в северо-западной части моря (Обиточный залив).

Содержание ПАУ в донных отложениях моря в 2000–2006 гг. менялось от 0,91 до 4,64 мг/кг в Таганрогском заливе и от 0,51 до 5,35 мг/кг – в собственно море. Среднегодовые значения концентраций для моря в целом находились в диапазоне от 2,3 до 4,4 мг/кг сухой массы (рис. 4.40). С 2002 г. отмечено увеличение содержания ПАУ в донных отложениях, достигшее максимума в 2006 г.

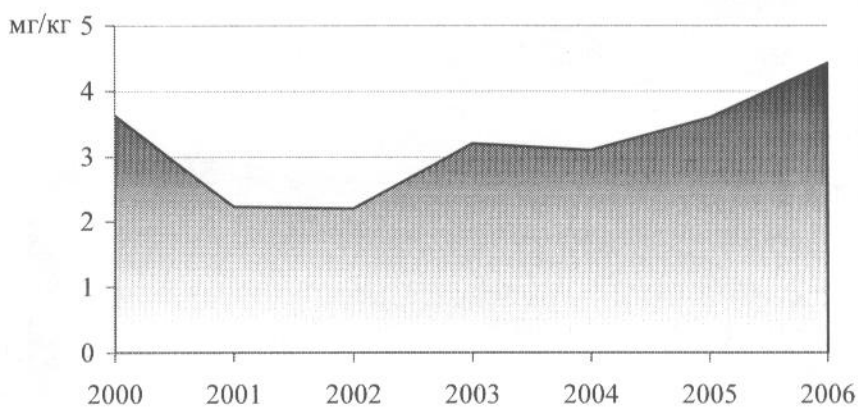


Рис. 4.40. Динамика среднегодовых концентраций ПАУ в донных отложениях Азовского моря в 2000–2006 гг.

Наиболее загрязненным является центральный район моря (рис. 4.41). Остальные районы по уменьшению степени загрязненности можно расположить в следующем порядке: западный и южный районы собственно моря, центральный район залива, затем следуют западный, восточный районы залива и северный собственно моря. Наименее загрязнен восточный район собственно моря.

Накопление ПАУ донными отложениями зависит от ряда факторов, в первую очередь, от масштабов поступления и скорости их деградации за счет химических, фото- и биохимических процессов. Эти превращения протекают в донных осадках гораздо медленнее, чем в воде. Поэтому сезонная динамика загрязнения донных отложений отличается от динамики загрязнения водной толщи (рис. 4.42).

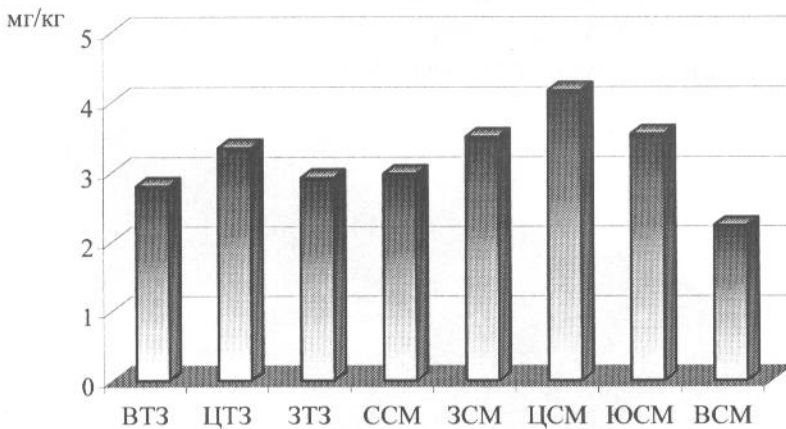


Рис. 4.41. Средние концентрации ПАУ в донных отложениях отдельных районов Азовского моря в 2000–2006 гг.

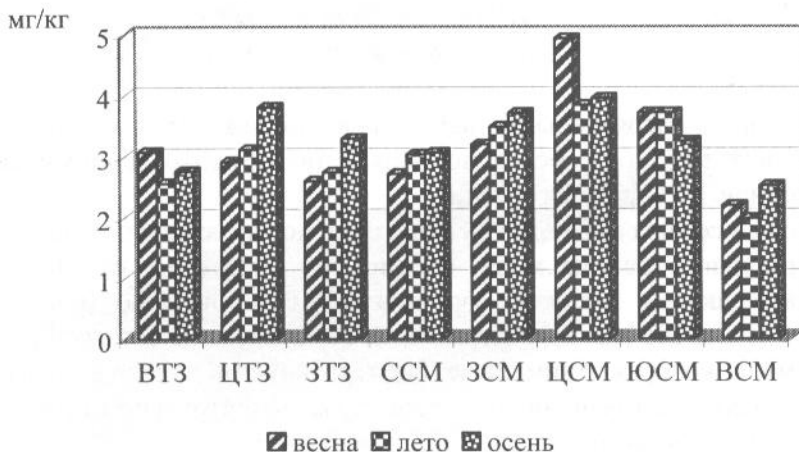


Рис. 4.42. Загрязнение ПАУ донных отложений отдельных районов Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

Максимальное содержание отмечалось весной в донных отложениях центрального района моря, минимальное – летом в донных осадках восточного района моря. Весенние концентрации преобладали или были сопоставимы также в восточном районе Таганрогского залива и южном районе моря. В остальных районах отмечено преобладание осенних концентраций ПАУ по сравнению с другими сезонами. Содержание полиаренов в донных отложениях центрального, западного районов залива, северного, западного и южного районов моря было доминирующим в летний период, что свидетельствует о преобладании скорости поступления ПАУ над скоростью их деградации.

Для пространственного распределения ПАУ по площади дна моря в период 2000–2006 гг. характерно наиболее высокое их содержание в центральном районе собственно моря (рис. 4.43).

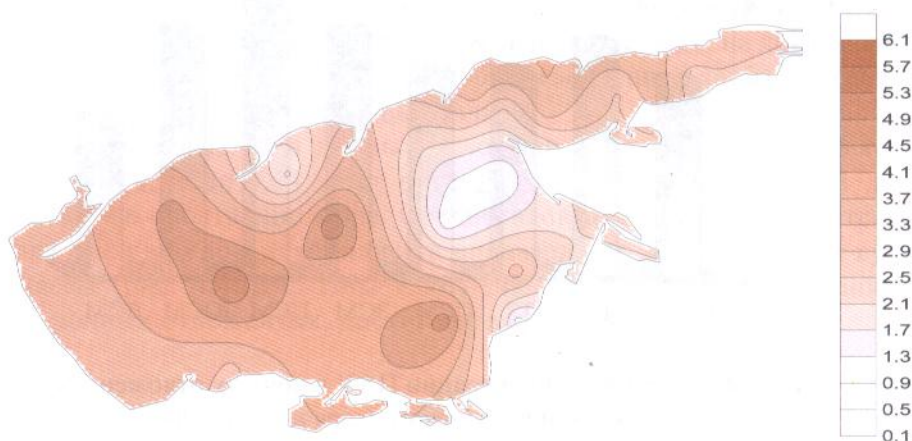


Рис. 4.43. Распределение ПАУ (мг/кг сухой массы) по площади дна Азовского моря в 2000–2006 гг.

Наиболее загрязнены донные отложения южного и западной части северного районов собственно моря, а также центрального и западного районов Таганрогского залива.

Во все сезоны наблюдений максимально загрязнены донные осадки центрального района моря, в основном состоящие из глинистых илов, обладающих высокой сорбционной способностью (рис. 4.44). Весной достаточно высокое загрязнение отмечается на большой площади дна моря, которая занимает всю центральную и западную части моря. Повышенное загрязнение отмечено также в центральном и западном районах Таганрогского залива.

Летом площадь дна моря с повышенным загрязнением уменьшается по сравнению с весенним периодом. Участки с максимальным содержанием ПАУ отмечены у Бердянской косы и в юго-восточной части центрального района моря. В Таганрогском заливе, как и весной, особенно загрязнены участки в северной части центрального и западного районов.

В осенний период для пространственного распределения ПАУ по площади дна моря характерно более высокое загрязнение на значительном по площади северо-западном участке собственно моря, а также на его локальных участках в центре и на юго-востоке центрального района. В Таганрогском заливе повышенное содержание полиаренов отмечено в восточном и на отдельных участках центрального и западного районов (прибрежные акватории пос. Порт-Катон и г. Мариуполь).

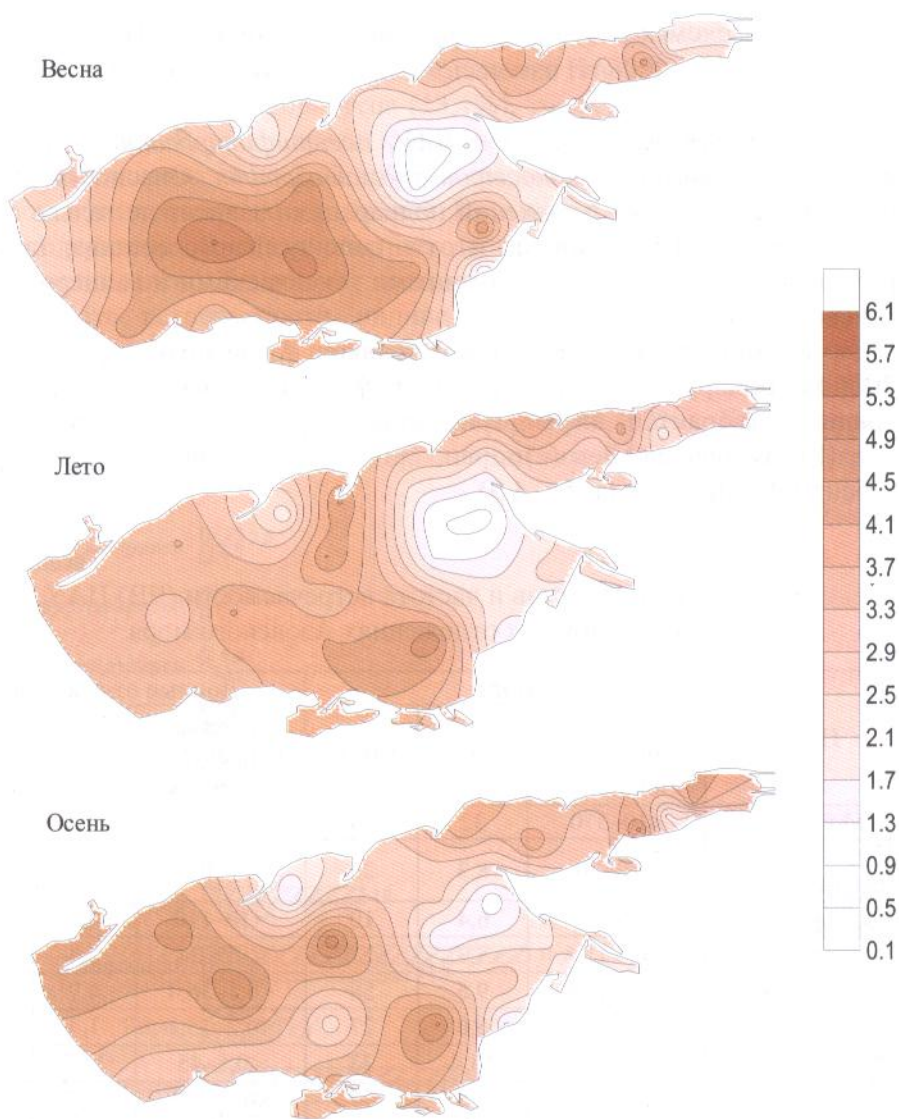


Рис. 4.44. Распределение ПАУ (мг/кг сухой массы) по площади дна Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

Пространственное распределение ПАУ в донных осадках обусловлено в основном сорбционными свойствами последних и за весь исследуемый период наиболее высокое содержание полиаренов отмечалось в мелкодисперсных илах участков центрального, южного и западного районов моря, центрального района Таганрогского залива (рис. 4.44). Незначительное загрязнение ПАУ зафиксировано в донных отложениях северо-восточного участка Азовского моря, представленных в

основном песком и ракушей. Коэффициент накопления ПАУ донными осадками в 2000–2006 гг. изменялся в пределах от $1,0 \times 10^4$ – $3,6 \times 10^4$.

Характеристика состава ПАУ, идентифицированных методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Опасность загрязнения воды и донных отложений полиаренами зависит не только от их суммарной концентрации, но и от индивидуального состава, так как разные вещества обладают различными токсическими и канцерогенными свойствами.

В составе воды и донных осадков Азовского моря в 2000–2006 гг. обнаружены нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(k)флуорантен, бенз(e)пирен, бенз(a)пирен, дибенз(a,h)антрацен и бенз(g,h,i)перилен (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Компонентный состав и частота встречаемости (ЧВ) ПАУ
в воде и донных отложениях Азовского моря

| ПАУ | Вода | | | Донные отложения | | |
|----------------------|-----------------------------|-------------|-------|-------------------------------|-------------|-------|
| | Диапазон концентраций, нг/л | Доля ПАУ, % | ЧВ, % | Диапазон концентраций, мкг/кг | Доля ПАУ, % | ЧВ, % |
| Нафталин | <10–370 | 32 | 29 | <10–210 | 16,8 | 19 |
| 2-метил-нафталин | <10–30 | 8,3 | 28 | <10 | – | – |
| Аценафтен | <10–95 | 6,4 | 10 | <10–110 | 4,5 | 10 |
| Флуорен | <0,5–15,5 | 3,3 | 21 | <0,5–24 | 2,4 | 29 |
| Фенантрен | <0,1–14,8 | 9,5 | 58 | <0,1–36,4 | 4,9 | 53 |
| Антрацен | <0,2–55,7 | 6,0 | 27 | <0,2–25,1 | 1,4 | 15 |
| Флуорантен | <0,5–215 | 13,4 | 73 | <0,5–45 | 15,7 | 72 |
| Пирен | <0,01–44,5 | 4,8 | 27 | <0,01–22 | 3,7 | 65 |
| Трифенилен | <0,3–167 | 12,8 | 35 | <0,3–144 | 20,2 | 63 |
| Хризен | <0,01–17,8 | 2,5 | 60 | <0,01–74,5 | 10,0 | 85 |
| Бенз(b)-флуорантен | <0,01–4,70 | 0,5 | 17 | <0,01–66,8 | 7,8 | 24 |
| Бенз(k)-флуорантен | <0,01–10,0 | 0,5 | 19 | <0,01–24,5 | 4,1 | 27 |
| Бенз(e)пирен | <0,01–0,27 | 0,2 | 13 | <0,01–15,5 | 2,1 | 48 |
| Бенз(a)пирен | <0,01–2,62 | 0,1 | 13 | <0,01–5,1 | 0,6 | 49 |
| Дибенз(a,h)-антрацен | <0,01–6,60 | 0,4 | 6 | <0,01–10,5 | 3,3 | 56 |
| Бенз(g,h,i)-перилен | <0,05–4,25 | 0,7 | 10 | <0,05–13,5 | 2,5 | 28 |
| Сумма ПАУ | 1,6–486 | 100 | – | 3,45–398 | 100 | – |

В воде преобладал нафталин, в среднем его доля составляла 32% от суммарной концентрации индивидуальных ПАУ (рис. 4.45). Значительными были доли флуорантена (13,4%), трифенилена (12,8%) и фенантрена (9,5%). В то же время концентрация бенз(а)пирена менялась от следовых количеств до 2,62 нг/л и в среднем составила 0,1% от суммы идентифицированных соединений. Ни в одной из исследуемых проб воды содержание бенз(а)пирена не достигло предельно-допустимой нормы, установленной для воды водоемов – 5 нг/л.

Частота встречаемости индивидуальных поллютантов в воде Азовского моря менялась в пределах 6–73% (табл. 4.9). В среднем чаще в пробах воды обнаруживаются флуорантен (в 73% проб), хризен (60%), фенантрен (58%), трифенилен (35%), нафталин (32%). Бенз(а)пирен встречался в 13% исследованных проб воды (рис. 4.46).

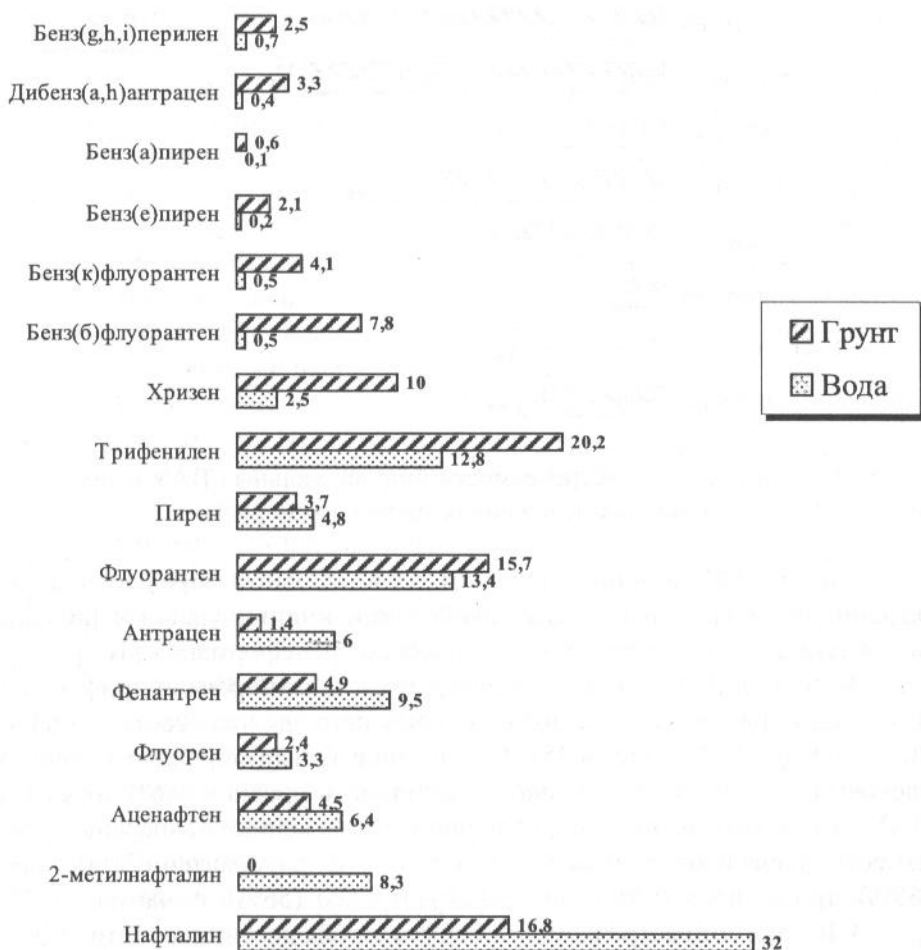


Рис. 4.45. Массовая доля индивидуальных ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря, %

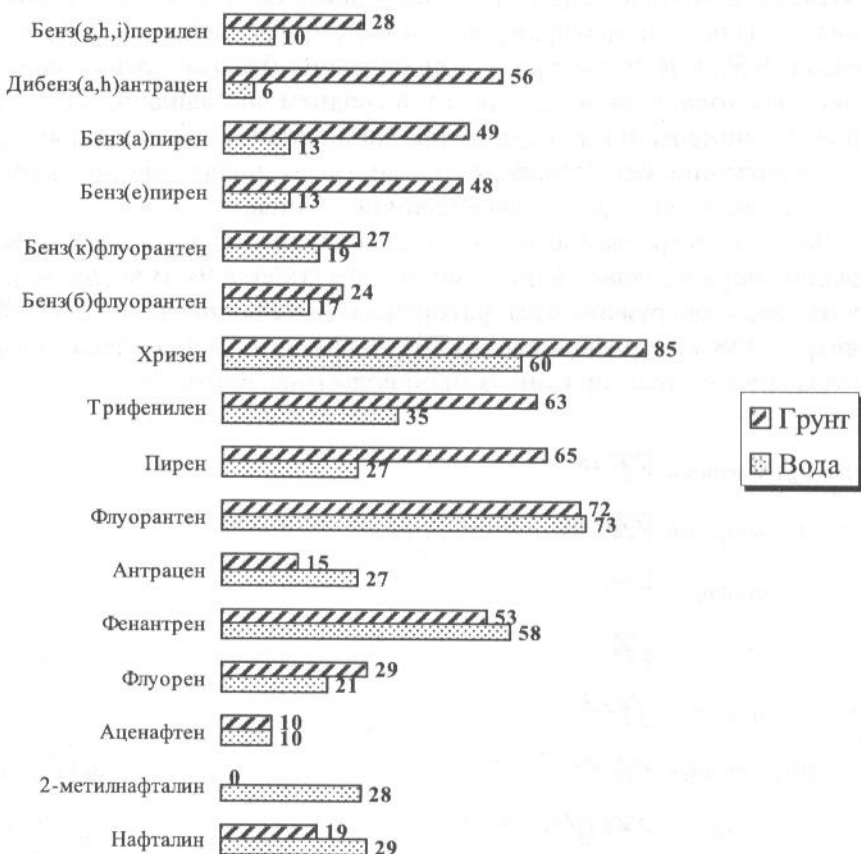


Рис. 4.46. Частота встречаемости индивидуальных ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря, %

Состав ПАУ в донных отложениях в основном определяется гидрофобными и дисперсионными свойствами индивидуальных полиаренов, а также их устойчивостью к процессам трансформации [162].

В составе ПАУ донных осадков моря доминировали трифенилен, нафталин и флуорантен, на долю которых приходилось, соответственно, 20,2, 16,8 и 15,7% (рис. 4.45). Содержание бенз(a)пирена менялось от следовых количеств до 5,1 мкг/кг, составив в среднем 0,6% от суммы ПАУ. По частоте встречаемости в донных отложениях полиарены располагаются в следующем порядке: хризен (85%), флуорантен (72%), пирен (65%), трифенилен (63%), дибенз(a,h)антрацен (56%), фенантрен (53%) (рис. 4.46). Частота встречаемости бенз(a)пирена достигала почти 50%.

Высокая встречаемость флуорантена, как в воде (73%), так и в донных отложениях (72%) связана с его высокой устойчивостью к процессам трансформации.

Присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено процессами как естественного, так и антропогенного характера. В большинстве работ для оценки «индекса техногенности» обнаруженных полиаренов используется соотношение между углеводородами антропогенного и природного генезиса [137, 149, 163, 164]. К углеводородам антропогенного или техногенного происхождения, прежде всего, относят соединения периконденсированного типа (пирены, бензпирены и т. д.), являющихся продуктами пиролиза органических веществ. Считается, что в природных объектах, измененных антропогенным воздействием, также встречаются флуорантен и бензфлуорантены [149].

К полиаренам геохимического фона относят фенантрен и хризен. При этом присутствие фенантрена в морских экосистемах связывают с продуктами трансформации стероидных и ароматических систем, содержащихся в фитопланктоне, морских водорослях и в липидах высших растений [165]. Степень антропогенного изменения свойств воды и донных осадков под воздействием ПАУ может быть оценена по индексу «техногенности» и доле канцерогенных веществ в общей сумме обнаруженных индивидуальных полиаренов (табл. 4.10). Предложено рассчитывать индекс «техногенности» по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена к сумме концентраций хризена, фенантрена [149], а также по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена, флуорантена к сумме хризена, фенантрена, нафталина [137]. Однако бенз(а)пирен обладает невысокой стабильностью, плохой растворимостью и относительно низким содержанием в воде и донных осадках. Концентрации же нафталина, напротив, на несколько порядков могут превышать концентрации ПАУ, предложенных выше для расчета индекса полиаренов. Поэтому нами при расчете индекса «техногенности» ПАУ, обнаруженных в воде и донных отложениях Азовского моря бенз(а)пирен и нафталин не учитывались. Использовалось отношение суммы концентраций пирена и флуорантена к сумме концентраций фенантрена и хризена.

Индекс «техногенности» в воде Азовского моря менялся в пределах 0,2–2,2, составив в среднем 0,96. Полученное значение свидетельствует об отсутствии преобладания антропогенных или природных ПАУ. Четкой зависимости значения индекса от района моря и от времени наблюдений не отмечено.

В донных отложениях индекс «техногенности» в среднем составил 1,3, т. е. незначительно преобладали «антропогенные» ПАУ. Также как и в воде, четкой зависимости значений индекса, которые менялись в пределах 0,4–2,7, от района моря и от времени наблюдений не отмечено.

Доля канцерогенных ПАУ в воде моря находилась в пределах от 0,1 до 56%, составив в среднем низкую величину – 4,9%. В донных отложениях доля канцерогенных соединений менялась в еще более широ-

ком интервале – 1,5–93% от суммы идентифицированных ПАУ и в среднем была значительно выше, чем в воде – 30,4 % (табл. 4.10).

Таблица 4.10

Состав ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря
в период 2005–2006 гг.

| Объект | Индекс «техногенности» | | % канцерогенных ПАУ | |
|------------------|---------------------------|---------|---------------------|---------|
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее |
| Вода | 0,2–2,2 | 0,96 | 0,1–56 | 4,9 |
| Донные отложения | 0,4–2,7 | 1,3 | 1,5–93 | 30,4 |

4.3. Загрязнение пестицидами

Пестициды – собирательный термин, охватывающий все химические вещества, используемые для борьбы с различными видами организмов. Из множества загрязняющих веществ, поступающих в водные объекты, они имеют наивысший класс опасности, поскольку оказывают наиболее сильное влияние на состояние гидробионтов. Согласно мировой экологической статистике эти соединения входят в группу из 12 самых опасных экотоксикантов, составляющих, так называемую, «грязную дюжину» [166].

Существуют различные подходы к классификации пестицидов. Чаще всего их рассматривают как органические вещества, содержащие гетероатомы: хлора – хлорорганические пестициды (ХОП), фосфора – фосфорорганические пестициды (ФОС), азота и серы – азот- и серосодержащие пестициды.

Поскольку использование пестицидов способствовало повышению урожайности сельскохозяйственных культур, к 1991 г. на мировой рынок поступило и использовалось свыше 5 млн. т этих ядохимикатов. Более 30% (1,5 млн. т) этих веществ уже вошло в состав наземных и морских экосистем эоловым или водным путем [167].

4.3.1. Влияние пестицидного загрязнения на водные биологические ресурсы

Наибольшую опасность представляют устойчивые пестициды, поскольку они практически не подвержены биодеградации, легко накапливаются в биологических объектах и обладают высокой токсичностью. Такие из них как ДДТ, ГХЦГ, гептахлор, эндрин, дильдрин, альдрин и другие в течение нескольких десятилетий занимали одно из первых

мест по масштабам использования в сельском хозяйстве. Пестициды этих групп относят к стойким хлорорганическим пестицидам, а поскольку загрязнение ими биосферы приобрело глобальные масштабы, их называют пестицидами глобального цикла.

Несмотря на строгие ограничения на применение ДДТ и ГХЦГ, введенные более 30 лет назад, мировое производство его почти не сократилось и стабилизировалось на уровне 100 тыс. т/год [168].

В отдельных странах Азии, Африки, Латинской Америки потребление ДДТ даже возрастает. Из этих стран токсиканты распространяются с потоками воздушных масс по всему миру [170, 171].

В Турции, где ХОП относятся к официально используемым препаратам, с речным стоком в год в море поступает 500 т ДДТ, 180 т эндрин, 31 т дильдрин, 12 т гептахлора [169].

Опасность этих ядохимикатов заключается не только в их высокой токсичности, но и в способности к накоплению и передаче по пищевой цепи.

Накапливаясь в клетках планктонных водорослей пестициды, вызывают морфологические и ультраструктурные изменения, существенно нарушают процессы фотосинтеза, синтез белка, ДНК, хлорофилла, угнетают минеральный обмен водорослей [172]. Токсичность для водорослей убывает в ряду: ДДТ, ДДЕ, дильдрин, эндрин [173]. Деструкция хлорофилла в культуре синезеленных водорослей *Anabaena variabilis* наблюдается и при действии других соединений, таких как симазин, линурон, рамрод [174].

Для зоопланктона наиболее токсичными являются хлорорганические пестициды. Хроническое воздействие даже малых концентраций ДДТ в воде отрицательно сказывается на зоопланктоне, особенно на коловратах, циклопах, копеподах [175]. Накопление ДДТ приводит к полному прекращению воспроизводства, возникновению мутагенных эффектов [176] и даже к гибели [177].

Хроническое воздействие малых доз линдана у рыб вызывает затруднение дыхания, повышенную возбудимость, гликогенолиз в печени и мышцах, гипергликемию [178].

Накопление гексахлорана приводит к значительному повышению процента уродств у черноморских бычков и нарушению их эмбриогенеза в целом [179]. При более высоких концентрациях отмечены нарушения иммунной системы, снижение активности гипофизарного гонадотропина [180].

При высоких концентрациях ХОП – 0,01–0,1 мкг/л и более (ДДТ, альдрин, токсафен, линдан и др.) наблюдаются отклонения в развитии скелета, снижение частоты пульса у эмбрионов рыб [181].

По данным [182] линдан влияет на обмен серотонина в мозгу, и при этом нарушаются поведенческие реакции рыб. Линдан, ДДТ, изофен и хлорофос ингибируют активность ДНКазы [183].

На примере русского осетра из низовьев р. Волга показано, что накопление пестицидов снижает сопротивляемость рыб к паразитарным и инфекционным заболеваниям [184]. В конечном итоге хроническое воздействие пестицидов на организм рыб может привести к их массовой гибели. Потомство от производителей с высоким накоплением этих токсикантов в печени, гонадах и почках менее жизнестойкое и имеет большой набор функциональных нарушений [185].

Фосфорорганические пестициды наиболее опасны в эмбриональный, личиночный и мальковый периоды развития [186, 187]. Воздействие токсикантов на рыб в эмбриональный период приводит к замедлению и морфофункциональному искажению развития, в том числе появлению уродств, и повышенной гибели [188]. Возникают изменения, связанные с нарушением обмена веществ и, прежде всего, синтеза нуклеиновых кислот и АТФ [189, 190].

При длительном воздействии фосфорорганических пестицидов происходит их накопление и развитие интоксикации, подавляется иммунный ответ и биосинтез протеина, уменьшается число эритроцитов и лейкоцитов, количество гемоглобина, сильно повышается уровень глюкозы и холестерина в крови [191–193].

Изменения морфологической картины крови часто являются необратимыми. Фосфорорганические пестициды оказывают негативное влияние на структурно-функциональное состояние иммунной системы рыб, вызывая изменения показателей клеточного и гуморального звеньев иммунитета, ультраструктурной организации иммуноцитов, тканей и органов иммунной системы рыб [194].

Отмечено снижение активности ферментов детоксикации в печени, почках и жабрах рыб при воздействии фосфорорганического инсектицида диметоата [195].

При длительном воздействии пестицидов у рыб нарушается их воспроизводительная функция: происходит увеличение фиброзного слоя белковой оболочки яичника, увеличение количества неполовозрелых яйцеклеток, снижается жизнеспособность эмбрионов. В организме рыб возникают эндокринные расстройства, увеличивается частота злокачественных новообразований и ряд других патологий [174, 188, 196, 197].

Из современных пестицидных препаратов наиболее токсичными являются соединения из класса азолов (регент, имазалил, пенконазол, дифеноконазол и др.). Действие этих пестицидов характеризуется расстройством нервной системы, дыхательной функции, нарушением ориентации водных организмов [198].

Циперметрин оказывает негативное влияние на активность антиоксидантных ферментов, перекисное окисление липидов в печени и почках рыб, вызывает особенно резкий рост содержания глутамина в печени [199, 200].

Клиническая картина отравления пестицидами класса пиретроидов (маврик, суми-альфа, каратэ, циперкил, фастак, децис, бульдок, фенвалерат) характерна для нервно-паралитических ядов и имеет ряд общих проявлений, среди которых нарушения координации движений и замедленная реакция на внешние раздражители [201].

При совместном присутствии в водоеме пестицидов разных классов их биологическое воздействие усиливается. Установлено, что комплекс пестицидов разных классов даже в низких концентрациях нарушает процессы фотосинтеза, влияет на репродукцию гидробионтов и способен привести к гибели личинок [202–206].

Отмечено возрастание токсических эффектов в случае одновременного присутствия ХОП и других загрязняющих веществ. Имеются данные о губительном характере совместного действия пестицидов и тяжелых металлов, которое приводит к необратимым морфоструктурным изменениям внутренних органов рыб [207–209].

При наличии кроме ХОП полиароматических углеводородов могут усиливаться патологические процессы в мышцах и органах осетровых, как это наблюдалось в Каспийском море [210, 211].

Токсический эффект пестицидов может многократно усиливаться при изменении pH среды и температуры. Так, токсичность гексахлорциклогексана при 25°C значительно выше, чем при 15°C [212].

Исследования причин массовой гибели осетровых в р. Волга в 1988 г. подтвердили, что при хроническом токсикозе она могла быть вызвана воздействием любого фактора, способствующего повышению интенсивности обмена: изменение температуры, дефицит кислорода и др. [210].

Спектр применяемых пестицидов расширяется и обновляется практически ежегодно. Взамен запрещенных к использованию в сельском хозяйстве стойких ХОП, в последние годы все более широкое применение находят новые препараты, более эффективные в малых дозах, менее стойкие в окружающей среде. В настоящее время в ассортименте применяемых в сельском хозяйстве пестицидов насчитывается несколько сотен соединений, которые используются в виде тысячи препаративных форм [213].

Бесконтрольное использование такого количества токсикантов может усугубить и без того тяжелую экологическую ситуацию во многих водных объектах [214].

По ряду причин, в том числе из-за отсутствия достаточно экономических аттестованных методик анализа, большинство этих соединений находятся вне регулярного контроля. Почти все используемые в настоящее время препараты зарубежного производства. Недостаточно глубокие знания о физико-химической персистентности, растворимости, химической устойчивости, сроках хранения, годовых нормах расхода многих из них создают реальную угрозу возможности появления

остаточных количеств этих токсикантов в элементах экосистем. Все это требует расширения круга определяемых пестицидов и усиления контроля за их применением [215].

4.3.2. Динамика пестицидного загрязнения воды и донных отложений Азовского моря в период 1985–2006 гг.

В период наблюдений 1985–2006 гг. концентрации ХОП в воде Азовского моря находились в очень широком диапазоне: от 0,1 до 24000 нг/л в Таганрогском заливе и от 0,1 до 2320 нг/л – в собственно море. Среднегодовые значения концентраций в эти годы менялись от 2,7 до 66,4 нг/л (рис. 4.47).



Рис. 4.47. Среднегодовые концентрации ХОП в воде Азовского моря в период 1985–2006 гг.

Максимальное загрязнение ХОП воды моря наблюдалось в 1988 г. В последующие 2 года содержание этих токсикантов несколько уменьшилось, но все же оставалось довольно высоким, составляя соответственно 5,3 и 1,4 ПДК для водоемов рыбохозяйственного значения (10 нг/л). С 1993 г. и по настоящее время происходит постепенное снижение общей загрязненности моря этой группой токсикантов. В 1997–2006 гг. среднегодовая концентрация ХОП в воде моря не превышала предельно-допустимую норму – 10 нг/л.

Как упоминалось выше, исследуемый период наблюдений условно разделен на три этапа, связанных с изменением хозяйственной деятельности в регионе. В 1985–1990 гг. загрязнение воды Азовского моря было высоким и в среднем составляло почти 4 ПДК. В 1991–1999 гг. загрязнение пестицидами в среднем снизилось до 1,6 ПДК. В последние

два года этого периода концентрации стойких ХОП впервые уменьшились до величин менее 1 ПДК. В 2000–2006 гг. содержание токсикантов в воде так же не превышало ПДК (табл. 4.11).

Таблица 4.11
Концентрации ХОП в воде и донных отложениях Азовского моря

| Вода, нг/л | | Донные отложения, мкг/кг сухой массы | |
|---------------|----------------------|--------------------------------------|----------------------|
| Периоды | Средняя концентрация | Периоды | Средняя концентрация |
| 1985–1990 гг. | 37,6 | 1987–1990 гг. | 4,8 |
| 1991–1999 гг. | 16,1 | 1991–1999 гг. | 1,8 |
| 2000–2006 гг. | 5,3 | 2000–2006 гг. | 2,1 |

Сезонная динамика содержания ХОП в воде Азовского моря представлена на рисунке 4.48. В 1985–1990 гг. и 2000–2006 гг. максимум загрязнения преимущественно приходился на летний период наблюдений. В 1991–1999 гг. в основном наблюдалось плавное уменьшение загрязнения от весны к осени. За весь период (1985–2006 гг.) в 67% случаев происходило уменьшение содержания токсикантов от лета к осени.

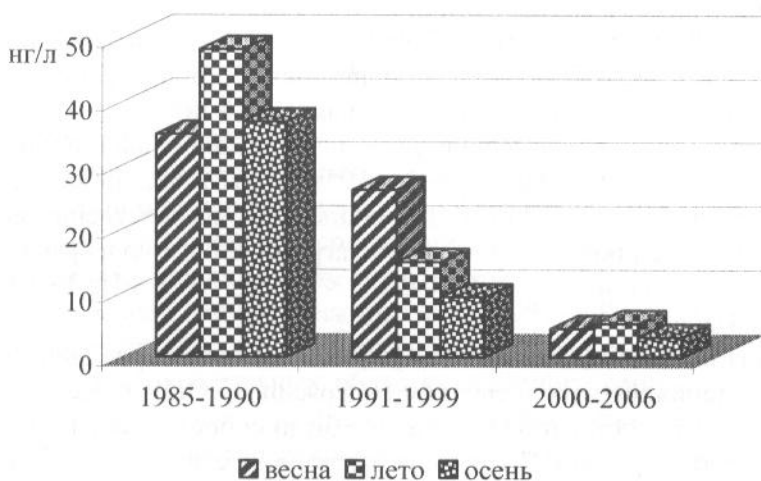


Рис. 4.48. Сезонная динамика загрязнения ХОП воды Азовского моря

С 1985 г. число проб с концентрациями ХОП, превышающими предельно допустимую норму, уменьшилось с 76–96% (1985–1990 гг.) до 3–20% (2000–2006 гг.). Число проб с концентрациями, превышающими ПДК в 10 раз, в те же периоды уменьшилось с 4% до 0,5%. Уменьшилось и число проб с аномально высокими концентрациями

(>50 ПДК): с 1% (1985–1990 гг.) до 0,5% (2000–2006 гг.), а в 1991–1999 г. такие концентрации в воде не обнаруживались (рис. 4.49).

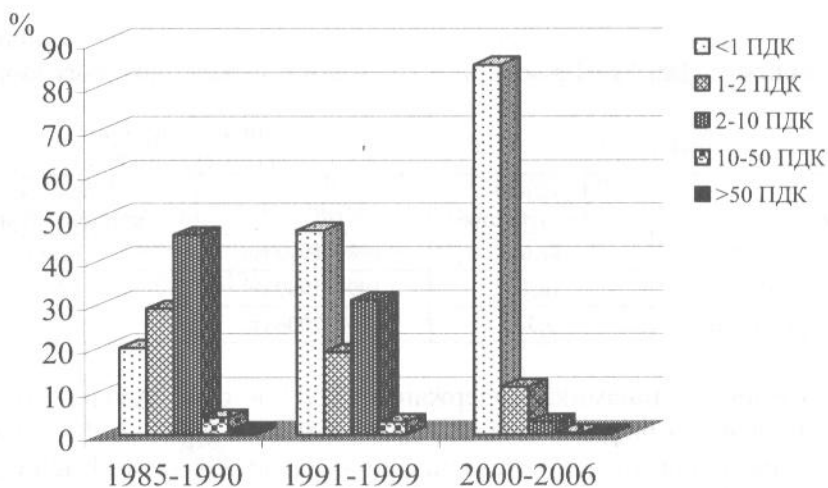


Рис. 4.49. Частота наблюдений с разным уровнем загрязнения ХОП воды Азовского моря

В период максимального загрязнения (1985–1990 гг.) в среднем содержание стойких ХОП в воде Таганрогского залива и собственно моря практически не отличалось. Среднегодовая концентрация этих токсикантов в заливе в этот период составляла 38,6 нг/л, в собственно море – 37,6 нг/л. Наиболее высокий уровень загрязнения акватории Таганрогского залива наблюдался в 1985 и 1989 гг. (67 и 62,2 нг/л), в собственно море – в 1988 г. (69,8 нг/л). Различные районы собственно моря и залива по увеличению средней степени загрязненности воды располагались в следующем порядке: ЗСМ < ВСМ < ЮСМ < ЗТЗ < ЦТЗ < ССМ < ЦСМ < ВТЗ (рис. 4.50).

Во второй период (1991–1999 гг.) произошло некоторое снижение уровня загрязнения. Однако в среднем содержание ХОП в водах Таганрогского залива и собственно моря так же было сопоставимо: 16,9 нг/л и 17,0 нг/л, соответственно. По степени загрязненности ХОП различные районы моря располагались в следующем порядке: ЮСМ < ЗТЗ = ВСМ < ССМ < ЦСМ = ЗСМ < ВТЗ < ЦТЗ (рис. 4.50).

В 2000–2006 гг. средние концентрации ХОП снизились относительно периода наибольшего загрязнения более чем в 7 раз – с 37,6 нг/л до 5,3 нг/л. Загрязненность вод Таганрогского залива и собственно моря, как и в предшествующий период, была примерно одинакова: 5,9 нг/л и 5,4 нг/л, соответственно. По степени загрязненности ХОП различные районы моря отличались незначительно (3,8–6,0 нг/л)

и располагались в следующем порядке: ЗСМ < ЗТЗ = ЮСМ < ЦСМ < ВТЗ < ЦТЗ < ВСМ < ССМ (рис. 4.50).

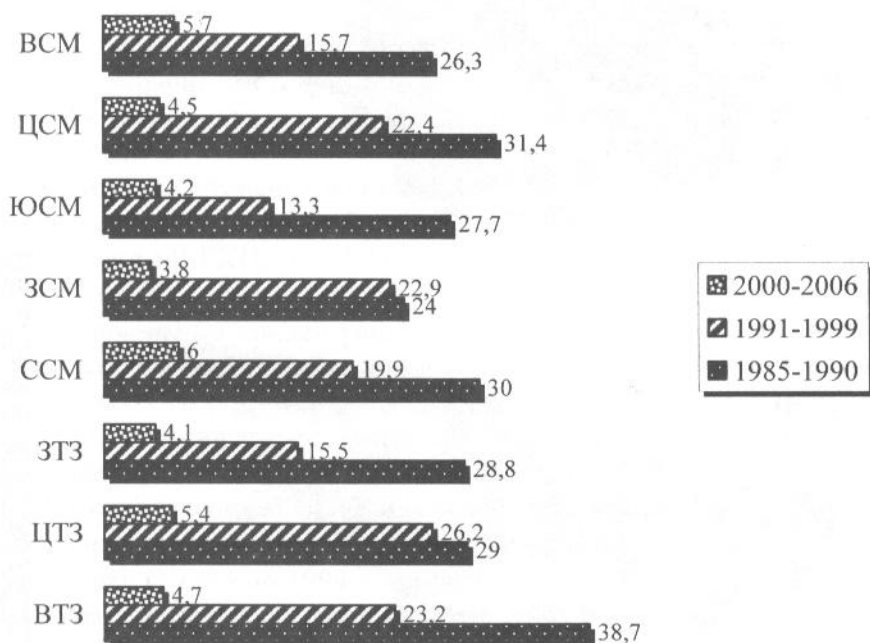


Рис. 4.50. Средние концентрации ХОП в воде отдельных районов моря в различные периоды наблюдений

Пространственное распределение ХОП в водной толще Азовского моря в период максимального загрязнения характеризовалось высоким загрязнением северной и западной (Арабатский залив) частей собственно моря. Повышенное содержание токсикантов обнаруживалось в Ясенском заливе на востоке моря (рис. 4.51 – I).

В период экономического спада (1991–1999 гг.) более высокое загрязнение отмечалось в северной части западного района моря (Утлюкский лиман) и локальных областях северного района собственно моря (рис. 4.51 – II), хотя в целом, за исключением небольших участков в центре моря, повсеместно фиксировалось превышение ПДК ХОП в воде.

В последний период пространственное распределение ХОП по акватории Азовского моря характеризуется более высоким загрязнением его южной и восточной частей (рис. 4.51 – III).

Метаболиты и изомеры ДДТ (Σ ДДТ) встречались на акватории моря в 60–70% случаев наблюдений. Причем до 1991 г. в Σ ДДТ сам токсикант составлял 90–100%. Кроме него обнаруживался лишь метаболит ДДТ – ДДЕ, остальные метаболиты и изомеры до 1991 г. в воде моря отсутствовали.

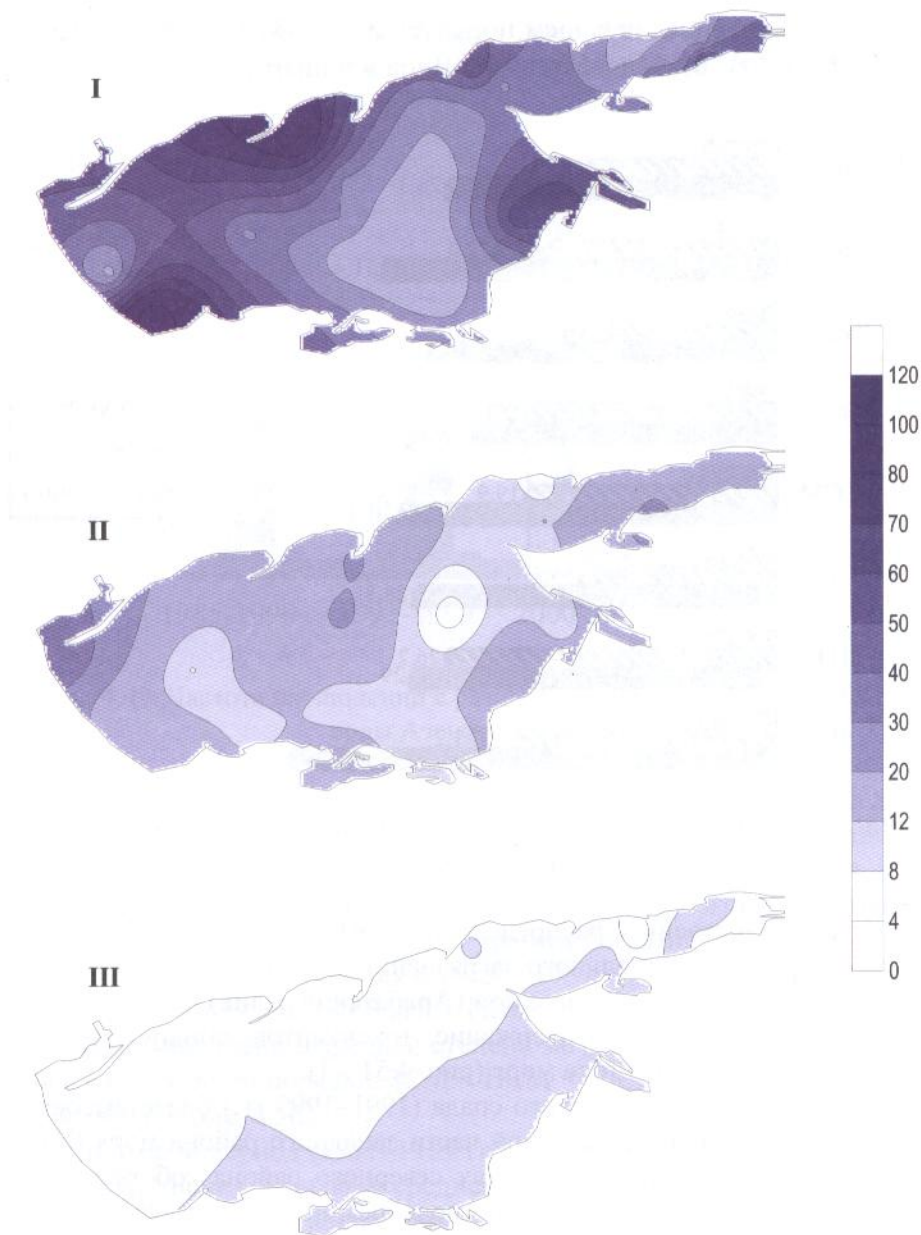


Рис. 4.51. Распределение ХОП в воде Азовского моря в различные периоды наблюдений (нг/л): I – 1985–1990 гг.; II – 1990–1999 гг.; III – 2000–2006 гг.

Для определения длительности пребывания в среде ДДТ используют соотношение концентраций самого вещества и его изомера ДДЕ (коэффициент ДДТ/ДДЕ). Если значение коэффициента >1 , это свидетельствует об относительно недавнем загрязнении.

С 1985 по 1994 г. загрязнение акватории Азовского моря ДДТ характеризовалось, в основном как «свежее», а коэффициент ДДТ/ДДЕ достигал значений 18. В 1986 г. ДДТ в большинстве исследуемых проб обнаруживался вообще без метаболитов. Летом 1986 г. ДДТ зафиксирован в 54% проанализированных проб воды (как в заливе, так и в море), и его концентрации достигали 24 нг/л (2,4 ПДК), осенью – он встречался в 74% проб воды и его максимальные концентрации превышали ПДК в 4–9 раз.

Частота обнаружения изомеров ГХЦГ в воде моря на протяжении всего исследуемого периода была высокой – 60–100%. При этом вклад канцерогенного β -ГХЦГ до 1994 г. составлял 40–60%, в 1994 г. – 30%. С 1996 г. этот изомер встречался в единичных случаях.

Максимальные концентрации линдана (γ -ГХЦГ) зафиксированы в 1988 г. в собственно море: весной в воде восточного района (111 нг/л), летом – северного (788 нг/л), южного (118 нг/л) и западного (905 нг/л) районов. Все это свидетельствует о продолжавшемся применении запрещенных препаратов ДДТ и линдана, по крайней мере, вплоть до 1994 г.

Для определения времени нахождения в воде линдана используют соотношение концентраций самого токсиканта и его α -изомера (коэффициент γ/α). С 1985 по 1994 г. загрязнение акватории Азовского моря ГХЦГ характеризовалось, как и в случае ДДТ, как «свежее», и коэффициент γ/α достигал значений 22.

С 1995 г. наконец стало сказываться запрещение использование препаратов ДДТ и ГХЦГ. Теперь наряду со «свежим» загрязнением акватории Азовского моря стали обнаруживаться продукты их метаболизма. С 1998 г. загрязнение воды Азовского моря ДДТ и линданом характеризуется как «давнее». Однако ежегодно, до 2006 г. включительно, отмечались случаи, когда коэффициент ДДТ/ДДЕ превышал 1, что свидетельствует о поступлении в море запрещенного пестицида. Так, например, в 2000 г. в центральном и восточном районах моря отношение ДДТ/ДДЕ составляло 5,4 и 9, соответственно, в 2005 г. эта величина достигала 10, в 2006 г. – 3,4.

С 1985 г. для определения пестицидов в Азовском море, стал использоваться метод высокоэффективной капиллярной газо-жидкостной хроматографии высокого разрешения. Благодаря использованию этого метода, помимо стойких ХОП «глобального цикла», были обнаружены и другие пестициды: гептахлор, альдрин, метолахлор (дуал), трифлуралин, гексахлорбензол, пентахлорбензол, кельтан, акрекс, пропахлор, актеллик, тедион, дильдрин. Концентрации этих веществ менялись в пределах 3,0–45 нг/л. В начале 1970-х гг. применение некоторых из них, в частности дильдрин, гептахлора, альдрин, из-за высокой токсичности было запрещено так же, как ДДТ и ГХЦГ.

С 1985 по 1987 гг. происходило ежегодное увеличение объема применяемых пестицидов, достигшее максимума в 1987 г., когда только в Ростовской области было использовано 27,8 тыс. т препаратов.

В среднем ежегодно в этот период в Ростовской области использовалось порядка 20 тыс. т пестицидов, около 12 тыс. т – на Украине и около 40 тыс. т в Краснодарском крае.

В связи с уменьшением темпов химизации сельского хозяйства к 1991 г. весьма ощутимо (на 60% по сравнению с 1987 г.) снизилось и количество применяемых в области пестицидов. В последующие годы тенденция снижения применения пестицидов продолжилась. В Ростовской области количество применяемых пестицидов с 1990 по 1996 г. снизилось с 12,1 до 2,9 тыс. т, в Краснодарском крае – с 22,8 до 6,7 тыс. т.

Однако и в этот период в разное время в воде моря помимо стойких пестицидов глобального цикла был найден целый ряд других токсикантов (табл. 4.12). Обнаруженные концентрации многих соединений превышали величину ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

С 2000 г. количество применяемых пестицидов, в том числе в Ростовской области стало возрастать и в 2005 г. достигло 3,2 тыс. т. В связи с этим такие пестициды, как дильдрин, гептахлор, альдрин в концентрациях 0,1–5,6 нг/л обнаруживаются практически по всему морю во все сезоны наблюдений.

Пестициды других классов обнаруживаются в основном весной и летом в прибрежной акватории как собственно моря, так и залива. Иногда их концентрации значительно превышают ПДК.

Превышение ПДК зафиксировано в 2005–2006 гг. для малатиона (1,1–1,5 ПДК), обнаруженного в восточном районе моря (Темрюкский залив и между косами Должанская и Камышеватская), на границе Таганрогского залива и собственно моря, а так же в северном районе моря на границе Бердянского залива.

С 2004 г. ежегодно наблюдается превышение ПДК для паратион-метила (1,2–3,0 ПДК). Максимальная концентрация этого пестицида (76 нг/л) найдена в воде прибрежной части восточного района моря (пос. Ачуево).

В 2002 и 2005 гг. дельтаметрин в концентрациях 3,0–52,5 ПДК был обнаружен в восточном районе и в южной части центрального района моря.

Наблюдалось превышение величины ПДК для фенвалерата (1,1–13 ПДК), лямбда-цигалотрина (40–170 ПДК), диазинона (2,7–18,7 ПДК) и фозалона (до 20 ПДК).

Таблица 4.12

Сведения о пестицидах, обнаруженных в воде Азовского моря
в 1991–2006 гг.

| Наименование | Диапазон, нг/л | | ПДК, нг/л |
|--|----------------|---------------|------------------|
| | 1991–1999 гг. | 2000–2006 гг. | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| <i>Галогенпроизводные алициклических углеводов</i> | | | |
| Альдрин | 0,5–47,8 | 0,1–11,3 | 10 |
| Гептахлор | 0,1–47,3 | 0,1–5,1 | 10 |
| Дильдрин | 0,1–1,1 | 0,1–25,6 | 10 |
| <i>Галогенпроизводные ароматических углеводов</i> | | | |
| Метоксихлор | 1,1–18,3 | н/д | 10 |
| Пентахлорбензол | 1,4–2,0 | 0,3–4,1 | 10 |
| Гексахлорбензол | 2,7–5, 6 | 0,3–3,8 | 10 |
| <i>Производные сернистой кислоты</i> | | | |
| α-эндосульфат | 1,4–2,0 | н/д | 10 |
| β-эндосульфат | 2,7–5, 6 | н/д | 10 |
| <i>Фосфорорганические соединения</i> | | | |
| Диазинон | 7,8–59,8 | 27,3–187,5 | 10 |
| Диметоат | 7,7–71,0 | 14–252 | 1400 |
| Малатион | 2,8–103 | 1,7–14,7 | 10 |
| Паратион-метил | 1,1–46,0 | 0,8–76,0 | 26 |
| Пиримифос-метил | 4,9–18,9 | н/д | 10 |
| Фозалон | 0,3–26 | 2,2–19,3 | 10 |
| Фенитротрион | 0,1–17,6 | 0,5–2,7 | 0,1 |
| Хлорпирифос | 0,5–24,6 | н/д | 10 |
| <i>Спирты, фенолы, эфиры</i> | | | |
| Дикофол | 0,8–32,3 | н/д | 10 |
| Динобутон | 3,0–92,0 | н/д | 10 |
| Фенаримол | н/д | 1,1–1,7 | 600 |
| Бромпропилат | н/д | 2,9–5,4 | 200 |
| <i>Производные алифатических карбоновых кислот</i> | | | |
| Ацетохлор | н/д | 2,4–6,0 | 1000 |
| Метолахлор | 7,2–189 | н/д | 10 |
| Пропахлор | 4,9–38,4 | н/д | 10 |
| Фипронил | н/д | 0,5–1,2 | 100 |
| <i>Производные алициклических карбоновых кислот (пиретроиды)</i> | | | |
| Дельтаметрин | 0,2–1,4 | 0,6–10,5 | 0,2 |
| альфа-циперметрин | н/д | 2,0–3,6 | 10 ⁻⁸ |
| лямбда-цигалотрин | н/д | 0,8–3,4 | 0,02 |
| Фенвалерат | н/д | 1,1–15,6 | 0,12 |
| ТАУ-флувалинат | н/д | 0,2–0,4 | 0,5 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|----------|-----------|------|
| <i>Азотсодержащие соединения (триазолы)</i> | | | |
| Диниконазол | н/д | 12,2–15,7 | 300 |
| Дифеноконазол | н/д | 12–56 | 1500 |
| Пенконазол | н/д | 2,1–20,7 | 500 |
| Пропиконазол | 0,2–1,5 | 1,4–42,3 | 60 |
| Триадимефон | 0,7–76,8 | 1,1–4,4 | 1400 |
| Ципроконазол | н/д | 1,8–37,3 | 7000 |
| <i>Амины</i> | | | |
| Трифлуралин | 0,4–50,3 | 1,0–20,3 | 300 |
| «н/д» – нет данных | | | |

Главная опасность обнаружения этих и других пестицидов нового поколения в водоемах даже не в том, что были найдены концентрации, часто превышающие ПДК, а в том, что эти вещества обнаруживаются в принципе. Большинство данных токсикантов имеют сравнительно короткий период распада (от нескольких дней до нескольких месяцев) и в отличие от стойких хлорорганических пестицидов быстро разлагаются. К моменту обнаружения таких соединений в водоемах фиксируются уже остаточные их количества, а первоначальные концентрации скорее всего превышали ПДК в десятки и сотни раз. Помимо того, что индивидуальные вещества, являясь чрезвычайно токсичными, оказывают свое негативное воздействие на физиологическое состояние гидробионтов и на их репродуктивную функцию, при совместном присутствии в водоеме пестицидов разных классов, даже при низких концентрациях, их токсический эффект может усиливаться многократно.

Содержание ХОП в донных отложениях моря в 1987–2006 гг. менялось от 0,1 до 72 мкг/кг в Таганрогском заливе и от 0,1 до 24 мкг/кг в собственно море. Среднегодовые значения концентраций для моря в целом находились в диапазоне 1,1–5,3 мкг/кг сухой массы (рис. 4.52).

В период 1987–1990 гг. среднегодовое содержание ХОП в донных отложениях Азовского моря в среднем составило 4,8 мкг/кг сухой массы. С 1991 г. по 1999 г. эта величина снизилась до 1,8 мкг/кг, а в 2000–2006 гг. немного возросла и составила 2,1 мкг/кг сухой массы (табл. 4.11). Кривая динамики среднегодовых концентраций, представленная на рисунке 4.52, имеет синусоидальный характер, когда от года к году происходит периодическое увеличение или уменьшение содержания токсикантов. Подобный характер кривой обусловлен изменением состава анализируемых донных осадков. В те годы, когда в отобранных пробах преобладали илистые донные отложения, среднее содержание пестицидов было максимальным. Когда доля илистой составляющей уменьшалась, а росло число проб с песчано-ракушечными осадками, уменьшалось и среднее содержание токсикантов. Более

подробно зависимость накопления токсикантов от типа грунта описана в главе 6.

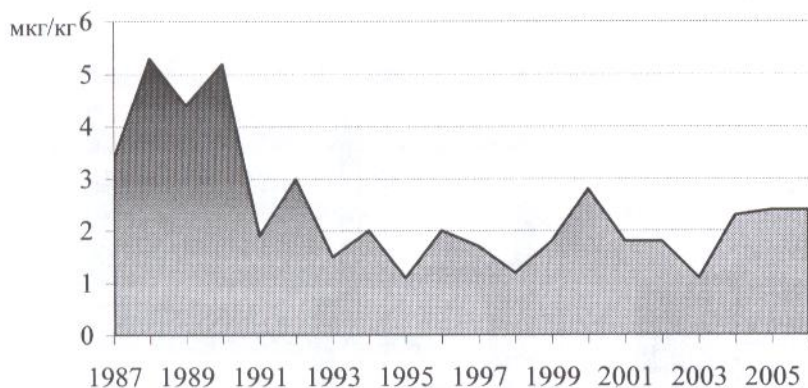


Рис. 4.52. Динамика среднегодовых концентраций ХОП в донных отложениях Азовского моря в 1987–2006 гг.

Сезонная динамика загрязнения донных отложений моря выглядит несколько иначе, чем для воды (рис. 4.48). В 1987–1990 гг. и 1991–1999 гг. наблюдалось постепенное снижение концентраций ХОП от весны к лету и далее к осени, а в 2000–2006 гг. пик загрязнения донных осадков в основном наблюдался в летний период (рис. 4.53).

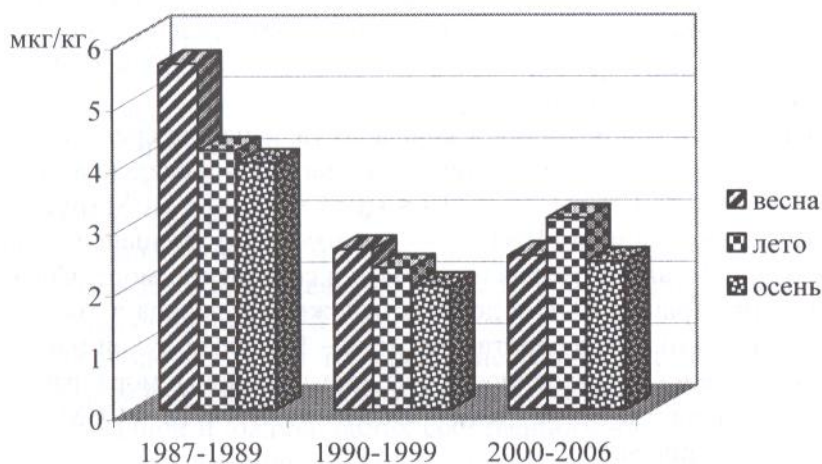


Рис. 4.53. Сезонная динамика загрязнения ХОП донных отложений Азовского моря

По мере снижения общей загрязненности донных осадков уменьшалась и частота встречаемости высоких концентраций ХОП. Пробы

с аномально высокими концентрациями (>20 мкг/кг) более часто обнаруживались в 1991–1999 гг. (11%), а в 2000–2006 гг. частота их встречаемости снизилась до 1% (рис. 4.54). Число проб с концентрациями >2 мкг/кг снизилось – с 65% до 32%, 5–20 мкг/кг – с 35% до 6%.

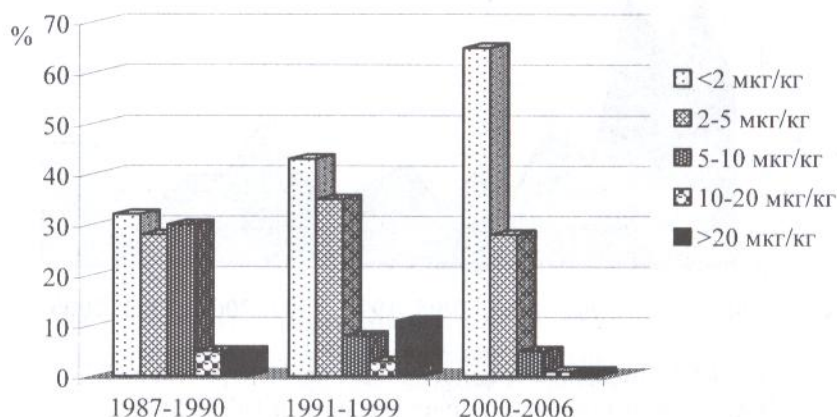


Рис. 4.54. Частота наблюдений с различным уровнем загрязнения ХОП донных отложений Азовского моря

В период 1987–1990 гг. загрязнение донных отложений Таганрогского залива было незначительно ниже, чем собственно моря. Среднегодовая концентрация ХОП в заливе составляла 4,2 мкг/кг, в собственно море – 4,6 мкг/кг. Наибольший уровень загрязнения стойкими пестицидами донных отложений Таганрогского залива наблюдался в 1987 г. (5,0 мкг/кг), в собственно море – в 1988 и 1990 гг. (5,6 и 5,4 мкг/кг соответственно).

Различные районы моря и залива по увеличению средней степени загрязненности донных отложений располагались в следующем порядке: ВТЗ < ССМ < ЗСМ = ЦТЗ < ЗТЗ < ЦСМ < ЮСМ < ВСМ (рис. 4.55).

Во второй период (1991–1999 гг.) отмечено уменьшение загрязнения, как в Таганрогском заливе, так и в собственно море. Среднегодовые концентрации ХОП в донных отложениях залива в этот период составляли 2,0 мкг/кг, в собственно море – 1,8 мкг/кг сухой массы.

По степени загрязненности различные районы моря располагались в следующем порядке: ЗСМ < ВСМ < ЦТЗ < ВТЗ < ССМ < ЮСМ < ЦСМ < ЗТЗ (рис. 4.55).

В 2000–2006 гг. средний уровень загрязнения донных отложений остался практически тем же, что и в предыдущий период. Среднегодовая концентрация ХОП в Таганрогском заливе составляла 2,0 мкг/кг, собственно моря – 2,1 мкг/кг сухой массы.

В этот период по степени загрязненности донных отложений различные районы моря располагались в следующем порядке: ССМ < ЗТЗ < ЦТЗ < ВСМ < ЗСМ < ЦСМ < ВТЗ < ЮСМ (рис. 4.55).

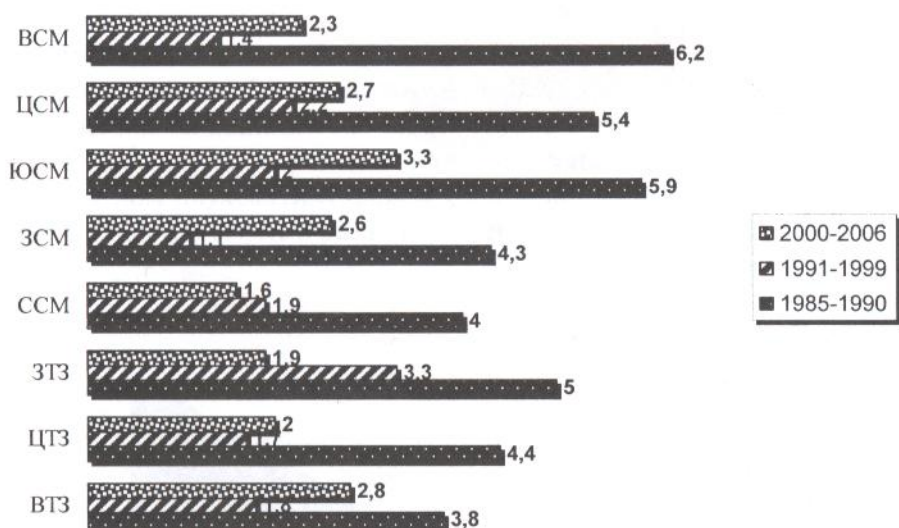


Рис. 4.55. Средние концентрации ХОП в донных отложениях отдельных районов моря в различные периоды наблюдений

Пространственное распределение пестицидов по площади дна моря в 1987–1990 гг. (рис. 4.56 – I) характеризуется наибольшим загрязнением центральной и южной частей моря (районы Темрюкского залива и Керченского предпролива), а так же в западной части северного района моря. Высокие концентрации обнаружены в донных отложениях Ясенского и центральной части Таганрогского заливов.

В период 1991–1999 гг. общий уровень загрязнения уменьшился. Максимальное загрязнение ХОП донных осадков наблюдалось в западной и центральной частях моря. В Таганрогском заливе в наибольшей степени были загрязнены северная часть западного и южная часть центрального районов (рис. 4.56 – II).

В период 2000–2006 гг. пространственное распределение ХОП характеризовалось более высоким уровнем загрязнения донных отложений в западной и южной частях собственно моря. В восточном районе моря были более загрязнены донные отложения Темрюкского залива и Бейсугского лимана. В Таганрогском заливе максимальное загрязнение ХОП было характерно для донных отложений центрального района (рис. 4.56 – III). В целом в этот период, в отличие от водной толщи, в донных осадках отмечался некоторый рост среднего содержания пестицидов (табл. 4.11, рис. 4.51, 4.56).

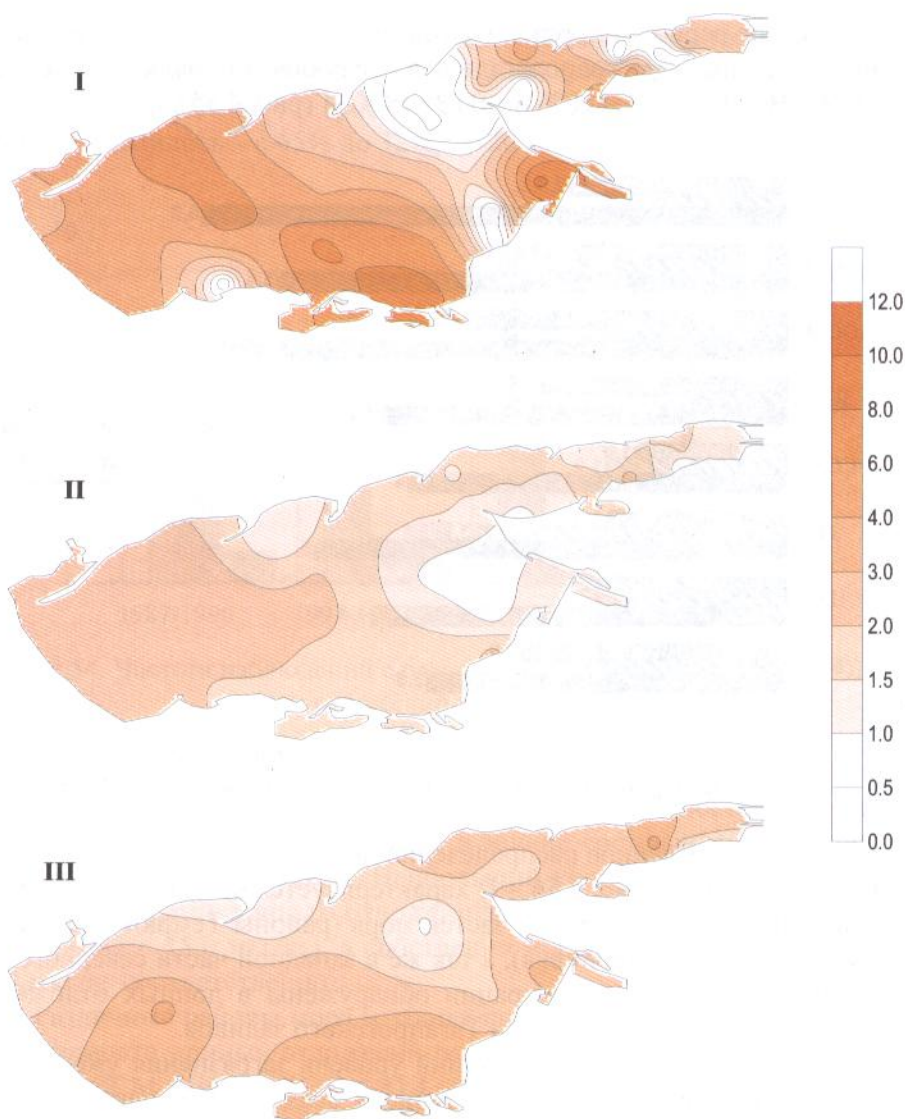


Рис. 4.56 Распределение ХОП в донных отложениях Азовского моря в различные периоды наблюдений (мкг/кг):
 I – 1987–1990 гг.; II – 1990–1999 гг.; III – 2000–2006 гг.

Коэффициент накопления ($K_{\text{нак}}$) ХОП в поверхностном двухсантиметровом слое донных отложений в 1987–1990 гг. в среднем составлял $1,2 \times 10^2$. В этом слое содержалось около 1786 кг ХОП – это 13% от массы токикантов, находящихся в море. В 1991–1999 гг. коэффициент накопления практически не изменился – $1,1 \times 10^2$. Поверхностный слой донных отложений содержал около 670 кг ХОП (11,4% от всей массы).

В последующий период (2000–2006 гг.) намечился рост накопления пестицидов в донных отложениях ($K_{\text{нак}} = 4 \times 10^2$). Верхний слой содержал около 781 кг ХОП (31,5% от всей массы в море), и на данном этапе донные осадки становятся серьезным источником вторичного загрязнения.

В Таганрогском заливе стойкие пестициды в наибольшей степени аккумулированы в донных осадках восточного района ($K_{\text{нак}} = 5,3 \times 10^2$). В собственно море особенно интенсивно происходит накопление исследуемых веществ в донных отложениях южного района ($K_{\text{нак}} = 7,4 \times 10^2$).

На рисунке 4.57 представлено изменение распределения ХОП в поверхностном двухсантиметровом слое донных отложений Азовского моря и его водной толще в различные периоды исследований.

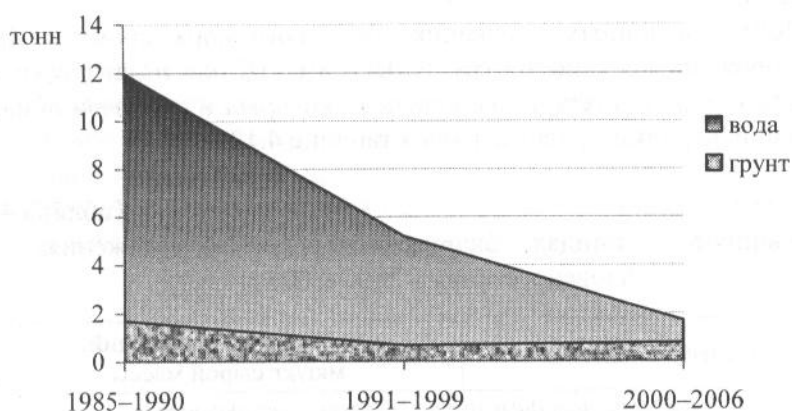


Рис. 4.57. Распределение ХОП в воде и донных отложениях Азовского моря в различные периоды наблюдений

Следует отметить, что положительная динамика снижения содержания стойких пестицидов характерна только для водной составляющей экосистемы моря, для донных отложений такая тенденция отсутствует.

Компонентный состав пестицидов в донных отложениях моря более непостоянен, чем в водной толще. В донных осадках отмечается трансформация изомерного состава анализируемых веществ.

Так, частота обнаружения изомеров ГХЦГ в первый исследуемый период составляла 80%, ДДТ – 90%. К 1997 г. частота обнаружения изомеров ГХЦГ снизилась до 40%, но для группы ДДТ она осталась на том же уровне – 90%. При этом сумма ГХЦГ составляла 20% от общей суммы стойких ХОП, а основной вклад в суммарное содержание вносили метаболиты ДДТ и в большей степени сам ДДТ.

В 1989 г. число проб донных отложений, в которых обнаруживалось «свежее» загрязнение ДДТ, достигало 32%. Коэффициент ДДТ/ДДЕ

в этот период равнялся 2–3, а максимальные концентрации ДДТ – 14,4–19,9 мкг/кг сухой массы.

С 1991 г. в загрязнении донных отложений Азовского моря в группе ДДТ преобладают метаболиты ДДТ. «Свежее» загрязнение ДДТ носит эпизодический характер, и значение коэффициента ДДТ/ДДЕ превышает единицу незначительно.

С 2004 г. имеет место поступление в донные отложения «свежего» линдана. Так, в 2004 г. в донных отложениях центрального района моря зафиксирован γ -ГХЦГ в концентрации 5,1 мкг/кг, в 2005 г. в восточном и западном районах Таганрогского залива – 7,0 и 8,1 мкг/кг, соответственно. В 2006 г. поступление этого пестицида обнаружено в Арабатском и Темрюкском заливах, в концентрациях 3,6 и 5,8 мкг/кг сухой массы.

С 2005 г. в донных отложениях Азовского моря, кроме стойких хлорорганических пестицидов групп ДДТ и ГХЦГ систематически определяются и другие пестициды, перечень которых и диапазон обнаруженных концентраций представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13

Сведения о пестицидах, обнаруженных в донных отложениях Азовского моря в 2005–2006 гг.

| Наименование | Диапазон концентраций, мкг/кг сырой массы |
|---|---|
| <i>Галогенпроизводные алициклических углеводов</i> | |
| Дильдрин | 0,2 – 0,7 |
| Альдрин | 0,1 – 1,6 |
| Гептахлор | 0,2 – 1,3 |
| <i>Фосфорорганические соединения</i> | |
| Диазинон | 26 – 56 |
| Малатион | 7,4 – 25 |
| <i>Азотсодержащие соединения (триазолы)</i> | |
| Пропиконазол | 7,3 |
| Триадимефон | 2,3 |
| <i>Производные алициклических карбоновых кислот</i> | |
| Фенвалерат | 11 |
| Дельтаметрин | 13 |
| альфа-циперметрин | 5,8 |
| <i>Производные алифатических карбоновых кислот</i> | |
| Ацетохлор | 3,3 |
| <i>Галогенпроизводные ароматических углеводов</i> | |
| Пентахлорбензол | 0,1 – 0,7 |
| Гексахлорбензол | 0,1 – 1,1 |
| <i>Амины</i> | |
| Трифлуралин | 2,1 – 19 |

Перечень пестицидов, найденных в донных отложениях, гораздо меньше, чем обнаруженных в водной толще. Это обусловлено рядом причин. Во-первых, меньшим периодом наблюдений за нестойкими токсикантами (2 года), связанным со сложностью их выделения из донных осадков. Во-вторых, эти нестойкие вещества, попадая в воду, довольно быстро распадаются, не успевая аккумулироваться в достаточных количествах в донных отложениях. Так, стабильность в воде азотсодержащих пестицидов (сумицидин (фенвалерат), карате (лямда-цигалотрин) составляет 32–69 суток, стабильность фосфорорганических пестицидов (фозалона, базудина (диазинона), метафоса (паратрион-метила) – 10–30 суток [216; 217]. В третьих, даже попадая в донные осадки, практически все пестициды, кроме стойких ХОП, довольно быстро в них деградируют. Срок их жизни в зависимости от класса составляет от 3 до 12 месяцев [218].

Пестициды класса пиретроидов (дельтаметрин, фенвалерат, альфа-циперметрин) обнаружены в донных отложениях южного района моря (Керченское предпроливье), остальные – в различных прибрежных районах. Одна из вероятных причин высокого уровня загрязнения южной части моря и широкого перечня обнаруживаемых токсикантов – береговые стоки с сельскохозяйственных угодий, окружающих этот район.

4.4. Загрязнение полихлорбифенилами

Полихлорбифенилы были синтезированы в 1930-е гг. XX столетия, и тогда же началось их активное использование. Эти соединения входят в состав гидравлических жидкостей, специальных смазок для металлорежущих инструментов, пластификаторов, защитных покрытий дерева, металла, бетона, наполнителей для пестицидов с целью уменьшения испарения препаратов, а в ряде случаев и для улучшения их инсектицидных свойств. Есть сведения, что ПХБ содержатся в буровых отходах [82] и в шламосодержащей воде [219]. В настоящее время на поверхности Земли нет места, где бы они ни присутствовали в концентрациях от 10^{-15} до 10^{-3} г/г сухой массы [220].

4.4.1. Влияние полихлорбифенилов на водные биологические ресурсы

ПХБ – это очень стойкие и стабильные вещества, аккумулирующиеся в гидробионтах. В пищевых цепях водных экосистем наибольшее содержание токсикантов найдено в хищниках высших пищевых уровней.

В настоящее время около 40% произведенных ПХБ поступило в окружающую среду, а 98% от этого количество находится в морских экосистемах [221]. Эти вещества в последние десятилетия стали относить

к одним из основных источников негативного воздействия на живые организмы. Они названы «экологической бомбой замедленного действия», и в большинстве стран мира мониторинг этих поллютантов является необходимой составляющей природоохранных программ [222].

Сходные высокая токсичность, способность накапливаться и передаваться по пищевой цепи, химическая устойчивость позволили объединить ХОП и ПХБ, применяемые, соответственно, в сельском хозяйстве и промышленности, в одну группу – хлорорганические соединения (ХОС) [58, 223].

Наблюдения за содержанием ПХБ систематически стали проводиться только в 70-е гг. прошлого столетия. Источником поступления в водную среду могут быть речной сток, сточные воды прибрежных промышленных предприятий, дамлинг загрязненных донных отложений портовых акваторий и подходных каналов, судоходство.

Содержание этих соединений в водах Северной Атлантики в начале 1970-х гг. по данным [224] находилось в пределах 1–150 нг/л, в среднем составляя 20 нг/л. Такие концентрации представляют серьезную опасность для морских экосистем, поэтому уже в тот период в ряде стран ПХБ перестали использовать, что не замедлило сказаться на их содержании в водных объектах [168]. К 1973 г. в Северной Атлантике оно снизилось до 1–2 нг/л [224].

Среднее содержание ПХБ в поверхностном слое воды Средиземного моря в 1980-х гг. составляло 1,5–5,1 нг/л [225]. По данным [226] содержание поллютантов в донных отложениях Балтийского моря у шведского побережья в 1970-х гг. составляло 700–7000 мкг/кг.

В ряде стран существуют экотоксикологические нормативы содержания ПХБ в донных отложениях – 10–50 мкг/кг [227].

Сходство химической структуры ПХБ и ДДТ определяет общий характер их воздействия на морские организмы, причем ПХБ отличаются большей токсичностью и химической устойчивостью, чем другие хлорированные углеводороды [228]. По воздействию на репродуктивную функцию рыб эти соединения не уступают хлорорганическим пестицидам [82].

Влияние ПХБ на двухстворчатых моллюсков проявляется в нарушении биоэнергетических процессов, что приводит к нарушению репродуктивного цикла и повышению заболеваемости [229]. Длительное воздействие вызывает некроз, увеличение фиброзного слоя белковой оболочки яичника, увеличение количества неполовозрелых яйцеклеток, снижение жизнеспособности эмбрионов [230]. При содержании ПХБ в икре американских лососей от 0,6 до 1,9 мг/кг гибло от 46 до 100% личинок и молоди [231].

Коэффициент накопления ПХБ в биоте очень высок, поскольку они практически не подвергаются ферментативному разложению в гидробионтах, и рыбы могут аккумулировать эти токсиканты до концен-

траций, превышающих в 40×10^3 раз концентрации в воде [232]. У рыб, загрязненных ПХБ, значительно снижены иммунологические параметры, такие как активность лизоцима плазмы [233]. Выявлена прямая зависимость между накоплением их в печени рыб и увеличением гепатосоматического индекса, что приводит к изменениям биохимического состава печени [234].

4.4.2. Динамика загрязнения полихлорбифенилами воды и донных отложений Азовского моря в 1988–2006 гг.

Наблюдения за содержанием ПХБ в воде и донных отложениях Азовского моря проводятся в ФГУП «АзНИИРХ» с 1988 г. Вначале эти исследования носили нерегулярный характер и в основном проводились в районах с активной хозяйственной деятельностью. Систематические наблюдения за их содержанием в элементах экосистемы Азовского моря стали проводиться с 2001 г. [235, 236].

Обнаруживаемые концентрации токсикантов в воде моря в 1988–1990 гг. находились в пределах 110–620 нг/л. Особенно высокое содержание в этот период было зафиксировано на акватории Таганрогского залива, прилегающей к комбинату «Азовсталь», и в районах дноуглубительных работ (акватории портов г. Мариуполь, Бердянск, Керчь и подходные каналы к ним). Большие концентрации бифенилов находили и в местах проведения буровых работ. Это районы буровых платформ по разведке газовых месторождений в Темрюкском заливе (платформы «Прибрежная-251, 252, 253»), в районе Керченского предпроливья (платформа «Северо-Керченская») (табл. 4.14).

Таблица 4.14

Концентрации ПХБ в воде некоторых районов Азовского моря с повышенной антропогенной нагрузкой в 1988–1989 гг.

| Район моря | Время наблюдений | Концентрации, нг/л |
|--|------------------|--------------------|
| Темрюкский залив, платформа «Прибрежная» | Июнь 1988 | 430 |
| Темрюкский залив, платформа «Прибрежная» | Июнь 1988 | 800–2990 |
| Темрюкский залив, платформа «Прибрежная» | Ноябрь 1988 | 510 |
| Темрюкский залив, платформа «Прибрежная» | Октябрь 1989 | 27–118 |
| Устье р. Кубань | Июнь 1988 | 220–360 |
| Азовское море, пос. Ачуево | Июнь 1988 | 1260 |
| Таганрогский залив, Петрушин рукав | Июнь 1988 | 940 |

В донных отложениях в период 1988–1990 гг. ПХБ постоянно обнаруживались в Таганрогском заливе и в море на пути рекомендованного курса движения судов от г. Бердянска до г. Керчи. Встречались они в донных отложениях чаще, чем в воде, а концентрации менялись в пре-

делах 1,0–29,8 мкг/кг, составляя в среднем 7,5 мкг/кг сухой массы. В пробах донных отложений, отобранных вдоль северного побережья моря в районе песчаных кос (Обиточная, Бердянская, Белосарайская) их содержание составляло: 10–32 мкг/кг сухой массы.

Донные осадки портов и подходных каналов также содержат эти токсиканты. Из всех обследованных в 1988–1989 гг. районов дноуглубительных работ наиболее высокое содержание ПХБ зафиксировано в пробах грунта, отобранных в подходном канале к г. Бердянску – 1068 мкг/кг и в рыбном порту г. Керчь – 4697 мкг/кг сухой массы. Высокое содержание ПХБ обнаружено после проведения буровых работ в районе платформы «Северо-Керченская» – 842–1769 мкг/кг. Постоянным источником поступления поллютантов в Таганрогский залив в этот период являлись сточные воды комбината «Азовсталь». На 9 станциях из 14 обследованных в донных отложениях, отобранных в местах выпуска сточных вод, были обнаружены ПХБ. Содержание их колебалось от 9,5 до 594 мкг/кг сухой массы (табл. 4.15).

Таблица 4.15

Содержание ПХБ в донных отложениях районов Азовского моря повышенной антропогенной нагрузки

| Район исследований | Содержание, мкг/кг |
|---|--------------------|
| Керченское предпроливье, платформа «Северо-Керченская» | 842–1769 |
| Темрюкский залив, платформа «Прибрежная» | 1,0–22 |
| Керченский пролив, рыбный порт г. Керчь | 4697 |
| Керченский пролив, торговый порт г. Керчь | 4,0–9,0 |
| Подходной канал к торговому порту г. Керчь | 39 |
| Керченский пролив, порт Кавказ | 7–22 |
| Керченский пролив, район судостроительного завода «Залив» | 220 |
| Подходной канал к порту г. Бердянск | 1068 |
| Таганрогский залив, г. Мариуполь | 54 |
| Таганрогский залив, места выпуска сточных вод комбината «Азовсталь» | 9,5–594 |

Таким образом, если наряду со стойкими ХОП учитывать содержание и ПХБ, уровень загрязнения экосистемы Азовского моря хлорсодержащими соединениями в 1985–1990 гг. можно квалифицировать как «высокий».

В годы экономического застоя (1991–2000 гг.) встречаемость ПХБ в воде Азовского моря снизилась до 11% случаев наблюдений, в донных отложениях – до 18%. Снизились и абсолютные значения обнаруживаемых токсикантов. В воде они менялись в диапазоне от 5,0 до 123 нг/л, в донных отложениях – от 1,0 до 15,3 мкг/кг сухой массы.

В период систематических наблюдений (с 2001 по 2006 г.) эти поллютанты обнаруживаются повсеместно. Их концентрации менялись в широком диапазоне: от 5,0 до 426 нг/л в воде и от 1,0 до 73 мкг/кг

сухой массы в донных отложениях. Как правило, эти соединения в донных осадках встречались чаще (3,0–68%), чем в воде (17–48%) (табл. 4.16).

Таблица 4.16

Характеристика загрязнения ПХБ воды и донных отложений Азовского моря в период 2001–2006 гг.

| Годы | Вода | | Донные отложения | |
|------|-----------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
| | Диапазон концентраций, нг/л | % встречаемости | Диапазон концентраций, мкг/кг | % встречаемости |
| 2001 | 5,0–60 | 42 | 1,0–5,1 | 67 |
| 2002 | 5,0–121 | 48 | 1,0–34 | 68 |
| 2004 | 7,0–124 | 43 | 1,1–73 | 61 |
| 2005 | 6,5–85 | 17 | 4,4–49 | 30 |
| 2006 | 5,2–426 | 42 | 1,2–30 | 57 |

Рассматривать сезонную и годовую динамику содержания ПХБ в Азовском море в этот период достаточно сложно из-за большой пространственной и временной неоднородности, как встречаемости ПХБ, так и обнаруживаемых концентраций. В качестве примера представлены данные по загрязнению акватории моря этими соединениями в 2006 г.

В воде ПХБ в 2006 г. обнаружены в концентрациях от 5,2 до 426 нг/л. Весной и осенью водная толща моря была загрязнена этими соединениями, примерно, в одинаковой степени (54 и 50%, соответственно), а летом они встречались реже в 2,5 раза. Весной концентрации ПХБ менялись в пределах 5,6–426 нг/л, летом – 8,0–34,0 нг/л, осенью – 5,2–26,0 нг/л (табл. 4.17).

Таблица 4.17

Характеристика загрязнения ПХБ воды и донных отложений Азовского моря в 2006 г.

| Сезоны | Вода, нг/л | | Донные отложения, мкг/кг | |
|--------|-----------------------|-----------------|--------------------------|-----------------|
| | Диапазон концентраций | % встречаемости | Диапазон концентраций | % встречаемости |
| Весна | 5,6–426 | 54 | 6,2–30,0 | 52 |
| Лето | 8,0–34,0 | 21 | 5,0–10,6 | 32 |
| Осень | 5,2–26,0 | 50 | 1,2–13,3 | 87 |

Максимальная концентрация этих токсикантов – 426 нг/л зафиксирована весной в воде центрального района моря, в остальных районах концентрации были невысокими – 5,6–10,5 нг/л. В восточном районе

моря ПХБ обнаружены только на одной станции (6,1 нг/л). Загрязнение этими соединениями воды Таганрогского залива (7,5–24,4 нг/л) весной было выше, чем собственно моря.

Летом ПХБ обнаруживались практически в воде каждого района, как в заливе, так и в море. Осенью они были найдены в воде по курсу следования судов от г. Керчи до г. Бердянска и далее по Таганрогскому заливу, а так же в воде восточного района моря. Не были зафиксированы ПХБ в этот период только в западном районе моря.

Концентрации поллютантов менялись весной от 6,2 до 30, летом – от 5,0 до 10,6, осенью – от 1,2 до 13,3 мкг/кг сухой массы. Наиболее часто ПХБ встречались в осенний период наблюдений – в 87% проанализированных проб, а наибольшие их концентрации были зафиксированы в донных осадках в весенний период. Пространственное распределение поллютантов по площади дна моря неоднородно, но во все сезоны наблюдений они встречались в донных отложениях южного и центрального районов моря. Можно отметить отсутствие этих токсикантов весной в осадках восточного района моря, а летом – в осадках северного района моря и Таганрогского залива. Более подробная информация о загрязненности экосистемы Азовского моря ПХБ в современный период, выявлении источников поступления этих токсикантов с помощью комплексной характеристики загрязненности моря приведена в главе 6.

4.5. Загрязнение тяжелыми металлами

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к широко распространенным в природных водах загрязняющим веществам [237]. В отличие от большинства поллютантов, являющихся безусловными ксенобиотиками, тяжёлые металлы в естественных условиях – обычные биогенные элементы, необходимые для развития гидробионтов.

Проследить пути поступления тяжелых металлов в морскую среду довольно трудно, поскольку наряду с весьма многочисленными техногенными источниками существуют не менее многочисленные природные источники [238]. Их токсичность, помимо химической природы, определяется формой нахождения в водной среде, которая в свою очередь обусловлена многими физико-химическими факторами, такими как солёность, рН, температура, содержание растворённого кислорода, гуминовых и фульвокислот и т. д. [239].

4.5.1. Влияние тяжелых металлов на водные биологические ресурсы

Длительное воздействие высоких концентраций тяжелых металлов на гидробионты приводит к их накоплению в организмах и затем к тяжёлым, порой, необратимым последствиям [240–242]. Их повышенные концентрации нарушают процессы метаболизма, быстро поражают физиолого-биохимические структуры и вызывают патологические изменения на всех уровнях строения и функционирования организма.

В условиях хронического загрязнения водных объектов довольно опасным является воздействие на гидробионты даже низких концентраций тяжелых металлов. При этом уменьшаются индексы видового разнообразия, нарушаются темпы и процессы биопродуцирования, происходит смена доминантных видов биоценоза и т. д. [82]. Особенно опасным является поражение гидробионтов на ранних стадиях онтогенеза.

В зависимости от цели и задач мониторинга загрязнения тяжелыми металлами, проводимого ФГУП «АзНИИРХ» с 1986 г. контролируется содержание 14 элементов: Al, Fe, Mn, Cr, Cu, Pb, Cd, Ni, V, Ba, Sr, As, Hg и Zn. Из всего перечня ртуть, свинец, кадмий, медь и цинк определены Агентством по охране окружающей среды как приоритетные поллютанты, подлежащие обязательному контролю во всех элементах экосистемы [243]. Металлы определяются в воде, атмосферных осадках, донных отложениях и гидробионтах.

Ртуть является наиболее токсичным элементом для рыбохозяйственных водоемов, в связи с чем для нее установлен довольно жесткий норматив ПДК – 0,1 мкг/л.

Фоновое содержание растворенной ртути в морской воде не превышает 0,03 мкг/л, а в донных отложениях составляет в среднем 0,25 мг/кг сухого грунта [244]. Установлено, что между концентрацией ртути в природных средах и ее накоплением в рыбе существует положительная корреляция. Особую опасность ртуть представляет для икры [245].

Наиболее мощными антропогенными источниками поступления ртути в окружающую среду являются отходы металлургической, электронной и атомной промышленности, сточные воды производств синтетических полимеров.

Медь широко распространена в природе и является необходимым элементом в большинстве биологических систем живых организмов.

В незагрязненных водах содержание меди обычно составляет 1,0 мкг/л, заметно повышаясь в период половодий. По мере удаления от берега в сторону открытого моря концентрации меди снижаются. Медь хорошо сорбируется донными отложениями. Степень сорбции в большой степени зависят от гранулометрического состава грунта. Но

даже в присутствии мелкодисперсных глинистых частиц в донных отложениях, содержание меди, как правило, не превышает 20 мг/кг сухого грунта.

Медь занимает второе (после ртути) место по степени токсического воздействия на рыб. Хроническое воздействие сублетальных доз (от 2 мкг/л) снижает выживаемость, рост и темпы воспроизводства различных видов рыб, нарушает их поведенческие функции и окислительную активность жабр [246].

Наиболее мощным источником антропогенного поступления меди в окружающую среду – до 75% от общей суммы – является производство цветных металлов. До 13% от суммарной концентрации меди в поверхностных водах морей составляет доля от сухих выпадений с ветровой пылью и атмосферными осадками.

Уровень содержания растворенного кадмия в незагрязненных морских водах колеблется в пределах 0,01–0,15 мкг/л, в донных осадках – до 1 мг/кг сухого грунта.

В организм рыб кадмий поступает по пищевой цепи. Он имеет тенденцию к накоплению в печени и почках с образованием металло-тионеина. В значительных концентрациях кадмий способен замещать цинк в жизненно важных процессах, приводя к их торможению или разрыву. Низкие температуры, а также присутствие марганца и железа (в соизмеримых концентрациях) ослабляют накопление кадмия гидробионтами [244].

Основными антропогенными источниками поступления кадмия в водоемы служат сточные воды гальванических и химических цехов, рудничных производств. Кадмий широко используется в качестве стабилизатора пластмасс и при производстве источников бесперебойного питания.

Цинк является одним из жизненно необходимых элементов для биологических организмов. Гормональный метаболизм, иммунные реакции, стабилизация рибосом и мембран клеток гидробионтов невозможны без участия цинка.

Содержание цинка в незагрязненных водоемах обычно составляет 0,5–15 мкг/л, в донных отложениях достигает 50 мг/кг сухого грунта. По токсическому воздействию на биоту цинк занимает промежуточное положение между ртутью и медью с одной стороны и свинцом и кадмием с другой, существенно влияя на поведенческие и репродуктивные функции рыб [244]. Токсическое действие цинка подвержено сезонным колебаниям. Особенно сильно оно проявляется в весенне-летний период, когда температурный стресс наряду с низким содержанием кислорода резко увеличивает восприимчивость многих видов рыб к воздействию цинка. Максимальное токсическое воздействие цинк оказывает на состояние жабр рыб, накапливаясь при этом и в других органах. Как правило, при значительных концентрациях цинка в жабрах отмечается

отделение эпителия, уменьшается высота жаберных пластинок. У рыб возникает гипоксия и нарушается дыхание, вызывая тем самым сбой в «работе» всего организма [246].

Основными источниками поступления цинка являются сточные воды легкой, химической, металлургической и горнорудной промышленности, автомобилестроение. Огромное количество цинка попадает в окружающую среду при электрохимической коррозии широко используемых оцинкованных конструкций.

В незагрязненных водах содержание *свинца* обычно не превышает 3 мкг/л, в донных отложениях – 30 мг/кг сухого грунта. Уровень свинца в гидробионтах в значительной степени зависит от его содержания в воде. При фоновых концентрациях накопление свинца в мышцах рыб не превышает 0,1 мг/кг, а в костной ткани – в 4–10 раз больше.

Источник природного свинца – горные породы, антропогенного – пылевидные, парообразные и жидкие отходы многих промышленных предприятий, сжигание различных видов топлива.

При совместном присутствии вышеперечисленных металлов токсичность возрастает в ряду: свинец < кадмий < цинк < медь < ртуть [82]. Например, цинк, медь, кадмий и ртуть в концентрациях, характерных для водоемов, подверженных техногенному воздействию, угнетают линейный и массовый рост рыбы, ослабляют иммунную систему молоди. Одновременное действие меди и цинка вызывает острый токсикоз молоди рыб, существенно снижает ее выживаемость, изменяет биохимический состав крови, понижая уровень гликогена и вызывая рост концентраций глюкозы и липидов в сыворотке крови [247]. Интенсивность накопления тяжелых металлов в гидробионтах изменяется в следующем порядке: рыбы, миноги > бентические ракообразные > планктон > моллюски > водоросли > медузы [246]. В рыбах степень концентрирования металлов убывает в ряду хищники (в т. ч. млекопитающие) > бентофаги > фитофаги [248]. Причем преимущественное накопление происходит в мышцах и печени [249, 250]. В разных гидробионтах металлы накапливаются избирательно. Так, максимальное накопление кадмия, свинца и цинка обычно наблюдается в моллюсках, меди и цинка – в ракообразных, ртути – в мышцах рыб [250]. Из биологических объектов ртуть выводится медленнее всех и поэтому накапливается во всех звеньях трофической цепи [251].

4.5.2. Динамика загрязнения воды и донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами в 1986–2006 гг.

В период наблюдений 1986–1990 гг. в воде Азовского моря осуществлялся контроль над содержанием свинца, меди, кадмия, ртути и хрома. В течение этих лет концентрации свинца, кадмия и хрома, как в воде Таганрогского залива, так и собственно моря не превышали ПДК

для соответствующих металлов. В среднем концентрации свинца менялись в диапазоне от <0,40 до 6,0, кадмия – от <0,10 до 0,50, хрома – от <1,0 до 4,7 мкг/л (табл. 4.18).

Таблица 4.18

Средние концентрации тяжелых металлов
в воде Таганрогского залива и собственно моря
в различные сезоны 1986–1990 гг., мкг/л

| Годы | Pb | Cu | Cd | Hg | Cr | Pb | Cu | Cd | Hg | Cr |
|------------------------|--------------------|------|------|------|------|-----------------|------|-------|------|------|
| | Таганрогский залив | | | | | Собственно море | | | | |
| Весна | | | | | | | | | | |
| 1986 | 3,8 | 7,1 | 0,10 | 0,66 | 3,9 | 2,1 | 5,7 | <0,10 | 0,92 | 2,4 |
| 1987 | 0,90 | <1,0 | 0,10 | 0,72 | <1,0 | 1,0 | <1,0 | 0,20 | 1,0 | <1,0 |
| 1988 | 2,8 | 10 | 0,20 | 0,29 | 1,1 | 1,0 | 9,8 | 0,20 | 0,23 | <1,0 |
| 1989 | 4,5 | 75 | 0,10 | 0,25 | 2,0 | 6,1 | 38 | 0,50 | 0,26 | 1,6 |
| 1990 | 5,8 | 20 | <0,1 | 0,13 | 7,0 | <0,4 | 18 | <0,1 | 0,14 | 4,5 |
| Лето | | | | | | | | | | |
| 1986 | 0,80 | 34 | <0,1 | 0,31 | <1,0 | 1,3 | 8,5 | <0,1 | 0,48 | <1,0 |
| 1987 | 4,3 | н/д | 0,10 | 0,80 | 1,8 | 5,3 | н/д | 0,40 | 0,50 | 1,4 |
| 1988 | <0,4 | 6,1 | <0,1 | 0,50 | <1,0 | <0,4 | 24 | <0,1 | 0,50 | <1,0 |
| 1989 | 1,6 | 9,8 | 0,20 | 0,21 | 2,1 | 1,8 | 15 | 0,30 | 0,22 | 1,6 |
| 1990 | <0,4 | 9,3 | <0,1 | 0,06 | <1,0 | <0,4 | 4,9 | 0,38 | 0,08 | <1,0 |
| Осень | | | | | | | | | | |
| 1986 | <0,4 | 5,7 | 0,15 | 0,48 | 1,2 | 0,46 | 15 | 0,18 | 0,53 | 1,1 |
| 1987 | 2,4 | 15 | <0,1 | 0,40 | <1,0 | 1,1 | 9,8 | 0,27 | 0,71 | 1,2 |
| 1988 | 5,9 | 88 | 0,20 | 0,81 | 8,0 | 6,2 | 37 | 0,20 | 0,73 | 4,4 |
| 1989 | 0,80 | 2,7 | 0,30 | 0,20 | <1,0 | 0,50 | 4,6 | 0,40 | 0,15 | <1,0 |
| 1990 | 2,2 | <1,0 | <0,1 | 0,29 | <1,0 | <0,4 | <1,0 | <0,1 | 0,48 | <1,0 |
| Среднегодовое значение | | | | | | | | | | |
| 1986 | 1,5 | 16 | <0,1 | 0,48 | 1,4 | 1,3 | 9,7 | <0,1 | 0,64 | 1,2 |
| 1987 | 2,5 | 7,5 | <0,1 | 0,64 | 1,0 | 2,5 | 4,9 | 0,29 | 0,74 | <1,0 |
| 1988 | 4,4 | 35 | 0,13 | 0,24 | 1,8 | 2,4 | 24 | 0,13 | 0,49 | 1,5 |
| 1989 | 2,3 | 29 | 0,20 | 0,22 | 1,0 | 2,8 | 19 | 0,40 | 0,21 | <1,0 |
| 1990 | 2,7 | 9,8 | <0,1 | 0,16 | 1,9 | <0,4 | 7,6 | 0,13 | 0,23 | 1,7 |
| ПДК | 10 | 5,0 | 10 | 0,10 | 20 | 10 | 5,0 | 10 | 0,10 | 20 |

«н/д» – здесь и далее – «нет данных».

Превышение ПДК практически повсеместно независимо от времени наблюдений отмечалось для меди и ртути. Диапазон их концентраций находился в пределах: меди от <1,0 до 88 мкг/л, ртути – 0,08–1,0 мкг/л.

Помимо перечисленных выше металлов в воде Азовского моря осуществлялся эпизодический контроль над содержанием марганца,

железа и цинка. Концентрации железа и марганца, как правило, превышали ПДК по всей акватории моря. В среднем превышение ПДК составляло 5,8 и 4,3 раза соответственно для железа и марганца. Высокие концентрации цинка – в 1,4 раза превышающие ПДК, были зафиксированы только в летние месяцы наблюдений.

В этот период в воде Таганрогского залива концентрации ТМ были выше, чем в собственно море весной и осенью, а в летние месяцы – наоборот.

Анализ сезонной динамики загрязнения воды всего моря индивидуальными металлами показал отсутствие четких закономерностей и взаимосвязи между ними.

Средняя концентрация меди то увеличивалась от весны к осени (1988 г.), то уменьшалась (1989, 1990), а иногда этот металл не был обнаружен вовсе (1987 г.) Максимум содержания меди был обнаружен на стыке сезонов – осени 1988 г. и весны 1989 г. (рис. 4.58).

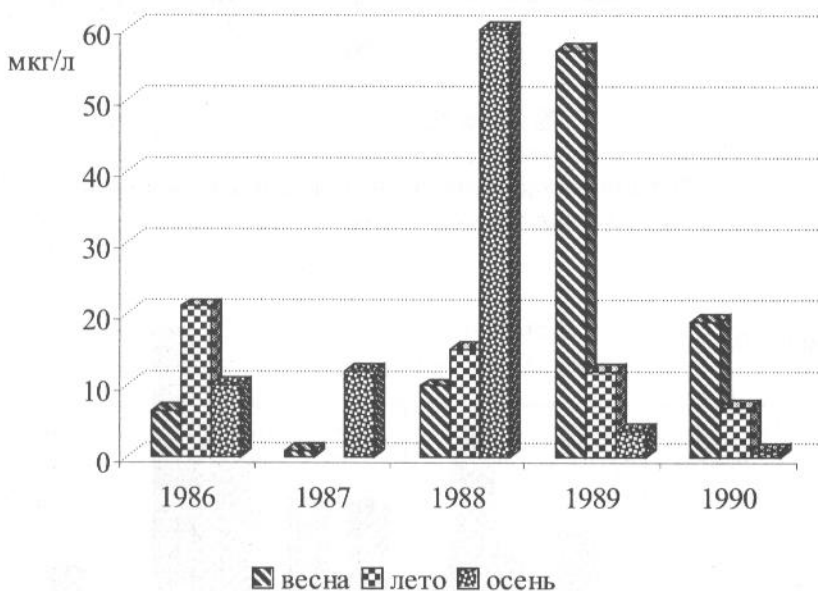


Рис. 4.58. Сезонная динамика средних концентраций меди в воде Азовского моря, 1986–1990 гг.

Отсутствие закономерностей в сезонной динамике отмечено и для загрязнения свинцом (рис. 4.59).

Особенностью загрязнения воды моря кадмием в этот период является постепенное увеличение его концентраций в 1986–1989 гг., а в 1990 г. довольно резкое их уменьшение – почти в 3 раза (рис. 4.60).

Высокие концентрации ртути были найдены в 1986–1988 гг., а в последующие два года ее содержание значительно уменьшилось (рис. 4.61).

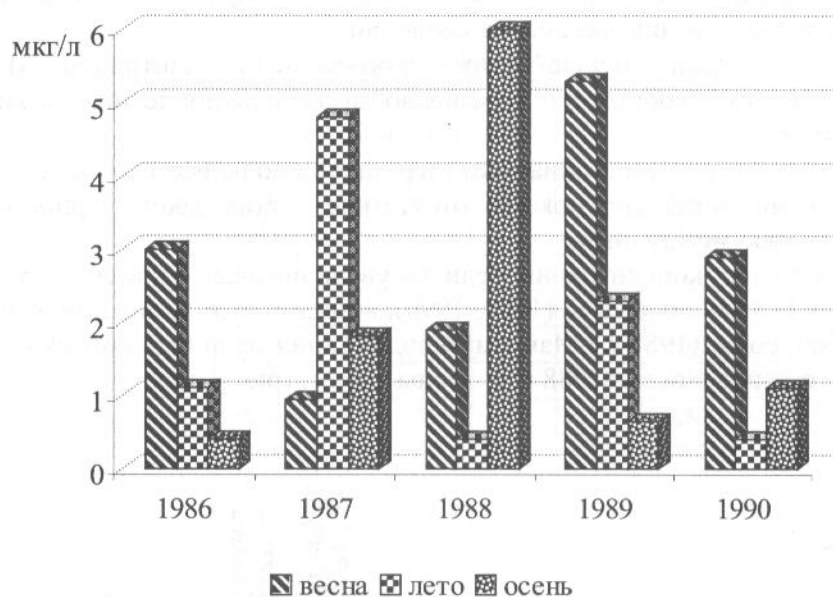


Рис. 4.59. Сезонная динамика средних концентраций свинца в воде Азовского моря, 1986–1990 гг.

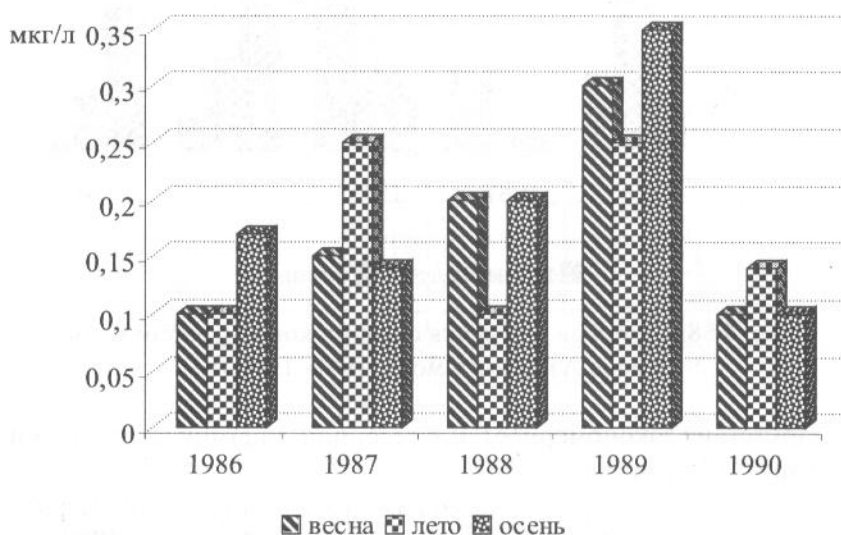


Рис. 4.60. Сезонная динамика средних концентраций кадмия в воде Азовского моря, 1986–1990 гг.

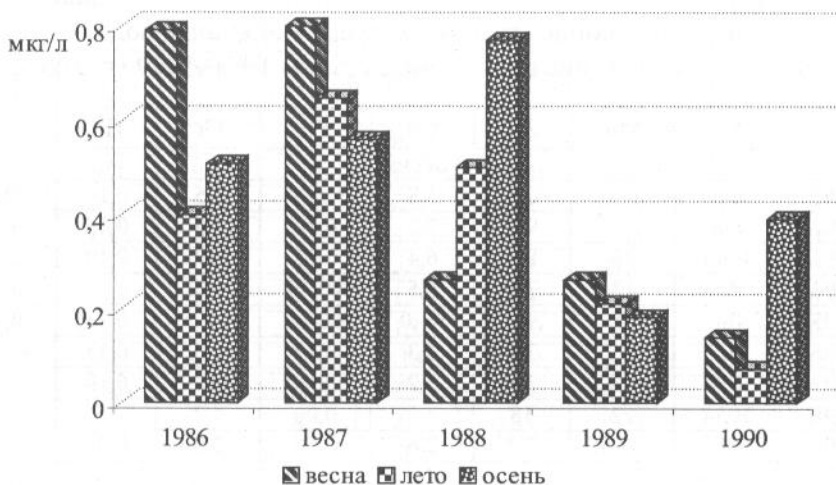


Рис. 4.61 Сезонная динамика средних концентраций ртути в воде Азовского моря, 1986–1990 гг.

В среднем для всего моря в период 1986–1990 гг. концентрации свинца, кадмия и хрома были ниже ПДК. Кратность ПДК для меди и ртути составила в среднем 3,3 и 4,1 раза, соответственно (табл. 4.19).

Таблица 4.19

Средние концентрации тяжелых металлов в воде Азовского моря, 1986–1990 гг., мкг/л

| Годы | Pb | Cu | Cd | Hg | Cr |
|------|-----|-----|-------|------|------|
| 1986 | 1,6 | 12 | <0,10 | 0,55 | 1,3 |
| 1987 | 2,6 | 6,0 | 0,16 | 0,69 | <1,0 |
| 1988 | 3,5 | 31 | 0,15 | 0,39 | 1,7 |
| 1989 | 2,8 | 25 | 0,32 | 0,21 | 1,0 |
| 1990 | 1,5 | 8,9 | <0,10 | 0,22 | 1,8 |
| ПДК | 10 | 5,0 | 10 | 0,10 | 20 |

В период наблюдений 1991–1999 гг. в перечень постоянно контролируемых тяжелых металлов в воде Азовского моря были включены железо и марганец. В течение этих лет концентрации свинца, цинка, кадмия и хрома в воде Таганрогского залива и собственно моря менялись в достаточно широком интервале, но не превысили ПДК ни в одном из случаев наблюдения (табл. 4.20 и 4.21).

Таблица 4.20

Средние концентрации тяжелых металлов в воде
Таганрогского залива в различные сезоны 1991–1999 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cr | Hg | Cd |
|------------------------|------|------|-----|------|-------|------|------|-------|
| Весна | | | | | | | | |
| 1991 | н/д | н/д | 6,5 | 5,8 | <0,40 | 1,5 | 0,14 | <0,10 |
| 1992 | н/д | н/д | 9,2 | 2,2 | 0,80 | 1,5 | 0,18 | <0,10 |
| 1993 | 1245 | 76 | 8,9 | 6,4 | 0,72 | 6,7 | 0,19 | <0,10 |
| 1994 | 20 | 13 | 3,5 | 5,5 | <0,40 | <1,0 | 0,26 | 0,39 |
| 1995 | 468 | 16 | 9,2 | <1,0 | <0,40 | <1,0 | 0,33 | 0,44 |
| 1996 | 43 | <1,5 | 3,4 | 1,3 | 0,72 | 3,0 | 0,13 | <0,10 |
| 1997 | 188 | 6,8 | 3,5 | 2,2 | <0,40 | 2,8 | 0,10 | 0,14 |
| 1998 | 1054 | 22 | 18 | 3,2 | 0,90 | 1,7 | 1,3 | 0,10 |
| 1999 | 26 | <1,5 | 7,4 | 2,6 | 0,50 | 2,0 | 0,05 | 0,34 |
| Лето | | | | | | | | |
| 1991 | 562 | 149 | 25 | 5,7 | 1,1 | 7,9 | 0,23 | 0,56 |
| 1992 | н/д | н/д | 12 | 7,2 | 2,2 | 2,1 | 0,27 | <0,10 |
| 1993 | 843 | 66 | 10 | 3,9 | 1,3 | 7,2 | 0,30 | <0,10 |
| 1994 | 25 | <1,5 | 4,1 | 4,0 | <0,40 | 1,7 | 0,24 | <0,10 |
| 1995 | 31 | <1,5 | 14 | <1,0 | 0,62 | 7,5 | 0,13 | 0,30 |
| 1996 | 35 | <1,5 | 1,3 | 2,2 | 0,64 | 1,4 | 0,19 | <0,10 |
| 1997 | 24 | 2,2 | 3,5 | 1,9 | 0,89 | <1,0 | 0,09 | <0,10 |
| 1998 | 658 | 22 | 18 | 3,0 | 0,85 | 1,5 | 0,80 | 0,13 |
| 1999 | 24 | <1,5 | 11 | 4,5 | 1,1 | 2,7 | 0,10 | 0,28 |
| Осень | | | | | | | | |
| 1991 | 100 | 240 | 10 | 4,0 | 0,60 | 3,0 | 0,18 | <0,10 |
| 1992 | н/д | н/д | 37 | 16 | 5,0 | 2,3 | 0,15 | 0,15 |
| 1993 | 280 | 19 | 20 | 2,3 | <0,40 | 4,9 | 0,31 | 0,15 |
| 1994 | 30 | <1,5 | 5,3 | 2,0 | <0,40 | <1,0 | 0,43 | 0,13 |
| 1995 | 34 | <1,5 | 3,8 | <1,0 | <0,40 | 2,0 | 0,15 | <0,10 |
| 1996 | 26 | <1,5 | 1,8 | <1,0 | <0,40 | 1,4 | 0,13 | <0,10 |
| 1997 | 361 | 7,0 | 6,5 | 1,8 | 0,90 | 2,4 | 0,19 | 0,10 |
| 1998 | 521 | 37 | 31 | 18 | 3,4 | 3,9 | 0,67 | 0,22 |
| 1999 | 34 | 2,8 | 4,6 | 3,8 | 0,62 | 3,3 | 0,47 | 0,16 |
| Среднегодовое значение | | | | | | | | |
| 1991 | 331 | 195 | 15 | 5,3 | 0,59 | 4,2 | 0,19 | 0,20 |
| 1992 | н/д | н/д | 20 | 8,6 | 2,8 | 2,0 | 0,21 | <0,10 |
| 1993 | 789 | 54 | 14 | 4,4 | 0,69 | 6,3 | 0,29 | <0,10 |
| 1994 | 25 | 4,3 | 4,8 | 2,0 | <0,40 | <1,0 | 0,32 | 0,18 |
| 1995 | 34 | <1,5 | 9,1 | <1,0 | <0,40 | 2,0 | 0,22 | 0,26 |
| 1996 | 26 | <1,5 | 2,6 | 1,3 | 0,45 | 1,4 | 0,17 | <0,10 |
| 1997 | 361 | 7,0 | 4,8 | 2,0 | 0,62 | 2,4 | 0,14 | <0,10 |
| 1998 | 521 | 37 | 23 | 8,2 | 1,8 | 3,9 | 0,90 | 0,17 |
| 1999 | 34 | 2,8 | 7,9 | 3,5 | 0,80 | 3,3 | 0,22 | 0,28 |
| ПДК | 50 | 50 | 50 | 5,0 | 10 | 20 | 0,10 | 10 |

Таблица 4.21

Средние концентрации тяжелых металлов в воде
собственно моря в различные сезоны 1991–1999 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cr | Hg | Cd |
|------------------------|-----|------|-----|------|-------|------|------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Весна | | | | | | | | |
| 1991 | н/д | н/д | 5,2 | 2,8 | <0,40 | 4,6 | 0,13 | 0,48 |
| 1992 | н/д | н/д | 8,9 | 2,3 | 0,74 | <1,0 | 0,16 | <0,10 |
| 1993 | 287 | 15 | 6,3 | 4,5 | 0,62 | <1,0 | 0,25 | <0,10 |
| 1994 | 17 | 12 | 4,0 | 5,1 | <0,40 | <1,0 | 0,32 | 0,32 |
| 1995 | 313 | 7,5 | 25 | 1,0 | <0,40 | 1,7 | 0,32 | 0,49 |
| 1996 | 21 | <1,5 | 2,8 | 1,1 | <0,40 | 1,6 | 0,11 | 0,17 |
| 1997 | 42 | <1,5 | 1,8 | <1,0 | <0,40 | 1,7 | 0,09 | 0,27 |
| 1998 | 803 | 15 | 8,3 | 2,5 | 0,60 | 1,1 | 1,0 | 0,10 |
| 1999 | 35 | <1,5 | 4,5 | 2,2 | 0,89 | <1,0 | 0,13 | 0,39 |
| Лето | | | | | | | | |
| 1991 | н/д | н/д | 24 | 6,8 | 1,6 | 7,9 | 0,20 | 0,30 |
| 1992 | н/д | н/д | 9,1 | 1,7 | <0,40 | <1,0 | 0,15 | <0,10 |
| 1993 | 470 | 33 | 9,8 | <1,0 | 0,82 | 4,8 | 0,43 | 0,19 |
| 1994 | 18 | <1,5 | 3,9 | 4,4 | <0,40 | <1,0 | 0,29 | 0,23 |
| 1995 | 31 | <1,5 | 3,8 | <1,0 | 0,70 | 7,5 | 0,13 | 0,31 |
| 1996 | 29 | <1,5 | 1,6 | <1,0 | 0,55 | 1,5 | 0,03 | <0,10 |
| 1997 | 19 | 1,6 | 4,2 | 1,0 | 0,50 | <1,0 | 0,04 | 0,17 |
| 1998 | 339 | 16 | 12 | 1,9 | <0,40 | 1,1 | 0,50 | 0,15 |
| 1999 | 21 | 2,1 | 6,5 | 2,5 | 1,3 | 2,1 | 0,13 | 0,20 |
| Осень | | | | | | | | |
| 1991 | 36 | 15 | 12 | 8,1 | 2,1 | <1,0 | 0,15 | 0,16 |
| 1992 | н/д | н/д | 28 | 22 | 4,8 | <1,0 | 0,18 | 0,31 |
| 1993 | 280 | 19 | 19 | 5,1 | 0,70 | 4,9 | 0,31 | <0,10 |
| 1994 | 30 | <1,5 | 5,2 | 1,1 | <0,40 | <1,0 | 0,70 | 0,14 |
| 1995 | 34 | <1,5 | 3,8 | <1,0 | <0,40 | 2,0 | 0,12 | <0,10 |
| 1996 | 20 | <1,5 | 2,3 | <1,0 | <0,40 | 1,2 | 0,23 | <0,10 |
| 1997 | 183 | 2,9 | 5,8 | 1,0 | <0,40 | 1,8 | 0,12 | 0,10 |
| 1998 | 633 | 12 | 16 | 8,5 | 2,2 | 1,6 | 0,39 | 0,24 |
| 1999 | 24 | 1,6 | 2,9 | 2,9 | 0,62 | 2,5 | 0,45 | 0,16 |
| Среднегодовое значение | | | | | | | | |
| 1991 | 36 | 15 | 15 | 6,0 | 1,3 | 4,2 | 0,17 | 0,32 |
| 1992 | н/д | н/д | 17 | 8,5 | 2,0 | <1,0 | 0,17 | 0,12 |
| 1993 | 346 | 22 | 13 | 3,6 | 0,90 | 3,2 | 0,35 | <0,10 |
| 1994 | 22 | 4,0 | 4,8 | 3,7 | <0,40 | <1,0 | 0,46 | 0,25 |
| 1995 | 126 | 2,5 | 12 | <1,0 | <0,40 | 3,7 | 0,21 | 0,29 |
| 1996 | 23 | <1,5 | 2,7 | <1,0 | <0,40 | 1,4 | 0,13 | <0,10 |
| 1997 | 81 | 1,5 | 4,1 | <1,0 | <0,40 | 1,2 | 0,09 | 0,19 |
| 1998 | 592 | 14 | 13 | 4,5 | 0,95 | 1,3 | 0,65 | 0,17 |
| 1999 | 27 | <1,5 | 4,8 | 2,7 | 0,97 | 1,5 | 0,25 | 0,26 |
| ПДК | 50 | 50 | 50 | 5,0 | 10 | 20 | 0,10 | 10 |

Превышение ПДК меди было отмечено в 1991, 1992, 1993, 1998 гг. Содержание ртути в воде Таганрогского залива, как и в предыдущем периоде, практически всегда превышало ПДК.

Наиболее часто существенное превышение ПДК отмечалось для железа: до 15 раз – во все сезоны 1993 г. и 1998 г.; до 11 раз – летом 1991 г.; до 9,4 раза – весной 1995 г. и до 5,5 раза – весной и осенью 1997 г. Концентрации марганца в среднем превысили ПДК в воде Таганрогского залива только летом и осенью 1991 г. – в 3 и 4,8 раза.

В воде собственно моря превышение ПДК отмечалось для железа, меди и ртути (табл. 4.21). Наиболее существенное превышение для железа отмечалось в различные сезоны 1993 и 1998 гг., меди – 1991–1994 и в 1998 гг. Концентрации ртути во все сезоны рассматриваемого периода практически повсеместно превышали ПДК.

Кроме описанных выше металлов в воде Таганрогского залива и собственно моря в летний период 1991 и 1992 гг. определялись концентрации никеля, которые не превысили ПДК ни в одной из точек наблюдения, находясь в диапазоне от <2,0 до 7,9 мкг/л.

В целом, как и в предыдущий период, в воде Таганрогского залива содержание тяжелых металлов было выше, чем собственно море, особенно в летние и осенние месяцы. В сезонной динамике загрязнения воды моря индивидуальными металлами четких закономерностей не отмечено (4.62–4.66).

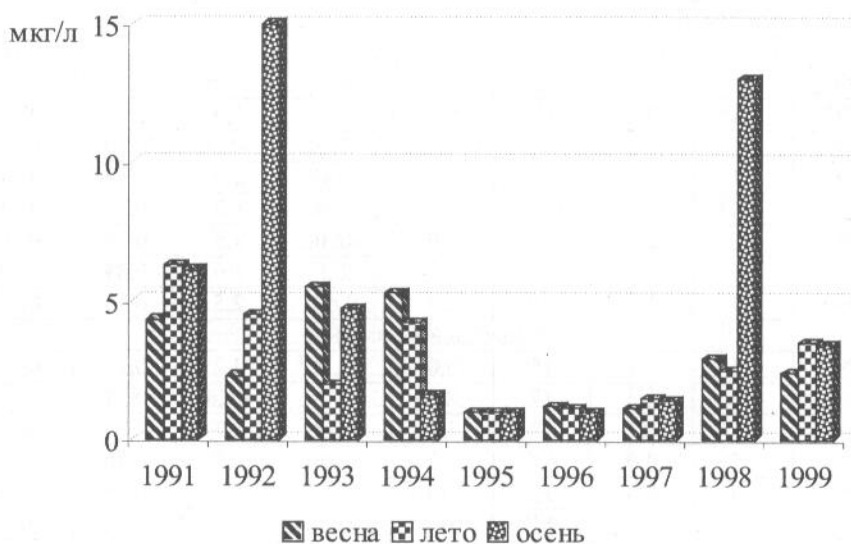


Рис. 4.62. Сезонная динамика средних концентраций меди в воде Азовского моря, 1991–1999 гг.

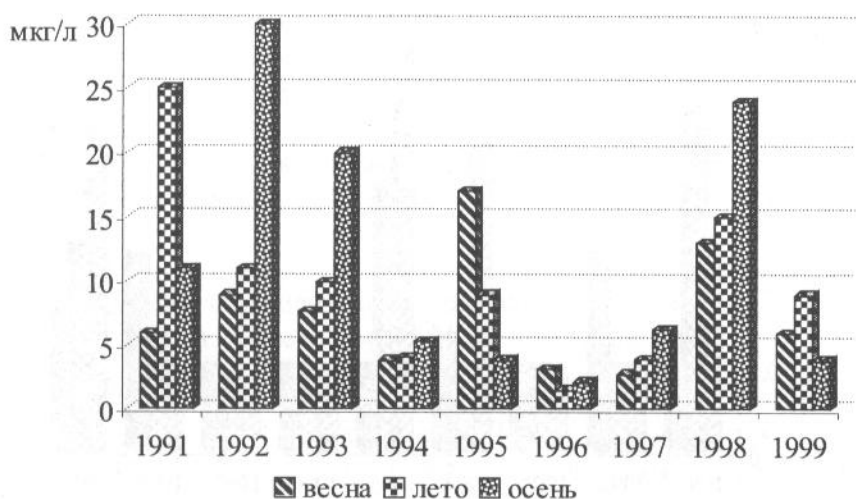


Рис. 4.63. Сезонная динамика средних концентраций цинка в воде Азовского моря, 1991–1999 гг.

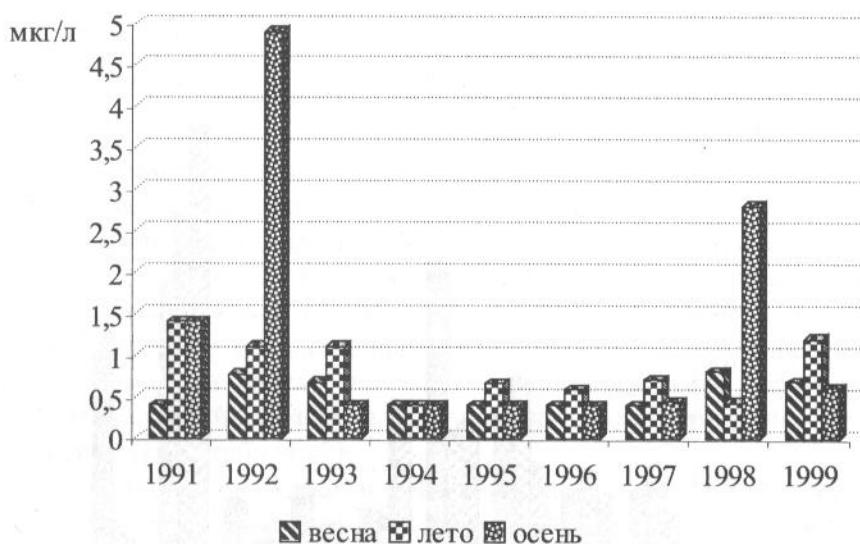


Рис. 4.64. Сезонная динамика средних концентраций свинца в воде Азовского моря, 1991–1999 гг.

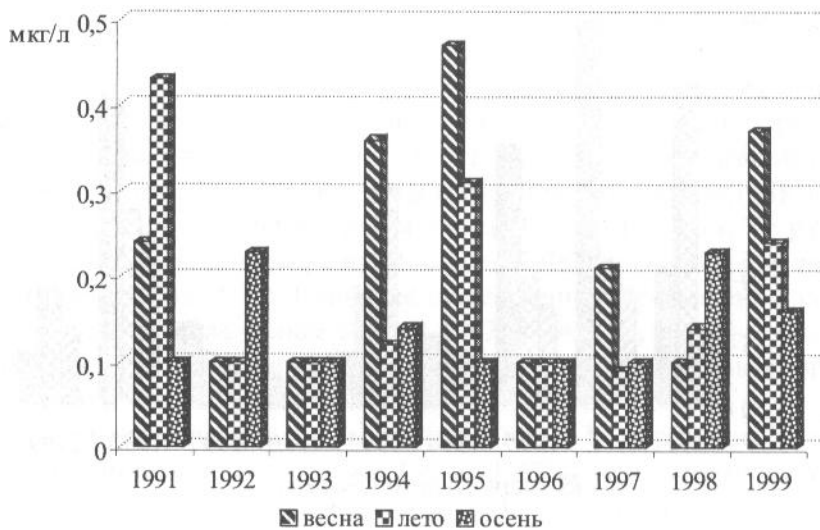


Рис. 4.65. Сезонная динамика средних концентраций кадмия в воде Азовского моря, 1991–1999 гг.

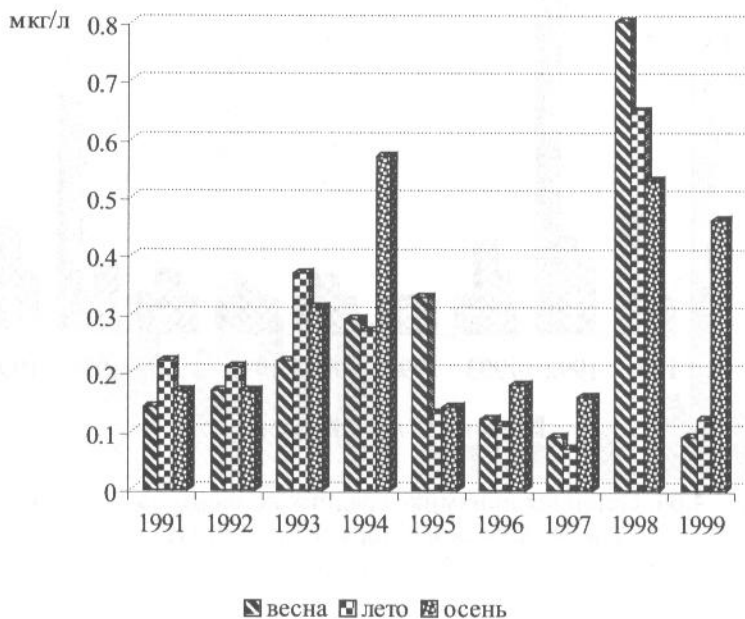


Рис. 4.66. Сезонная динамика средних концентраций ртути в воде Азовского моря, 1991–1999 гг.

Согласно среднегодовым показателям наибольший вклад в загрязнение воды всего Азовского моря внесли железо и ртуть (табл. 4.21). Высокие концентрации железа, составившие в среднем 3,7–11 ПДК отмечались в 1991, 1993, 1997 и 1998 гг. Превышение ПДК ртути отмечалось практически повсеместно (за исключением 1997 г.) и составило в среднем 2,7 раза. Случаев превышения ПДК свинца, цинка, хрома и кадмия зафиксировано не было.

Таблица 4.21

Средние концентрации тяжелых металлов в воде
Азовского моря, 1991–1999 гг., мкг/л

| Годы | Zn | Cu | Pb | Hg | Cd | Fe | Mn | Cr |
|------|-----|------|-------|------|-------|-----|------|------|
| 1991 | 7,5 | 4,9 | 0,80 | 0,17 | 0,29 | 184 | 105 | 4,2 |
| 1992 | 17 | 8,4 | 2,1 | 0,28 | <0,10 | н/д | н/д | 1,0 |
| 1993 | 37 | 3,9 | 0,82 | 0,32 | <0,10 | 568 | 38 | 4,8 |
| 1994 | 7,3 | 2,8 | <0,40 | 0,43 | 0,18 | 24 | 4,2 | <1,0 |
| 1995 | 7,8 | <1,0 | <0,40 | 0,19 | 0,29 | 80 | <1,5 | 2,9 |
| 1996 | 2,6 | <1,0 | <0,40 | 0,17 | <0,10 | 23 | <1,5 | 1,4 |
| 1997 | 1,7 | 1,2 | <0,40 | 0,09 | <0,10 | 221 | 4,3 | 1,8 |
| 1998 | 16 | 2,9 | <0,40 | 0,52 | <0,10 | 557 | 26 | 2,6 |
| 1999 | 4,5 | 3,3 | 1,3 | 0,18 | 0,26 | 31 | <1,5 | 2,4 |
| ПДК | 50 | 5,0 | 10 | 0,10 | 10 | 50 | 50 | 20 |

На современном этапе (2000–2006 гг.) в воде Таганрогского залива среднегодовые концентрации цинка, марганца, кадмия, хрома и свинца не превышали ПДК. Было отмечено 2 случая превышения ПДК железа: весной 2002 г. (в 1,2 раза) и осенью 2003 г. (в 1,7 раза). Превышение ПДК меди было отмечено во все сезоны 2005 г. и осенью 2006 г. Содержание ртути в воде Таганрогского залива по сравнению с предыдущими периодами начало постепенно снижаться, хотя практически каждый год, по крайней мере, в один из сезонов фиксировались случаи превышения ПДК (табл. 4.22).

В собственно море, как и в Таганрогском заливе случаев превышения ПДК цинка, свинца, кадмия, хрома и марганца выявлено не было. Во все сезоны 2000–2006 гг. отмечалось превышение норматива для меди. Превышение ПДК железа было отмечено всего один раз – весной 2004 г. Как и в прошлые годы, хотя и реже, фиксировалось превышение предельной концентрации для ртути (табл. 4.23).

В этот период впервые за 20 лет наблюдений вклад собственно моря в общую загрязненность водоема тяжелыми металлами был большим, чем Таганрогского залива.

Таблица 4.22

Средние концентрации тяжелых металлов в воде
Таганрогского залива в различные сезоны 2000–2006 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cr | Hg | Cd |
|------------------------|----|------|-----|-----|-------|------|------|-------|
| Весна | | | | | | | | |
| 2000 | 23 | <1,5 | 2,9 | 3,7 | 2,4 | 2,8 | 0,17 | 0,51 |
| 2001 | 45 | <1,5 | 2,7 | 2,2 | 0,68 | 2,1 | 0,18 | <0,10 |
| 2002 | 55 | <1,5 | 4,7 | 3,9 | 0,92 | 4,7 | 0,32 | 0,21 |
| 2004 | 19 | 2,2 | 5,5 | 2,7 | <0,40 | 1,3 | 0,23 | <0,10 |
| 2005 | 22 | <1,5 | 4,7 | 8,1 | 0,52 | <1,0 | 0,34 | <0,10 |
| 2006 | 32 | <1,5 | 9,8 | 1,9 | <0,40 | <1,0 | 0,07 | <0,10 |
| Лето | | | | | | | | |
| 2000 | 39 | 2,4 | 2,2 | 2,4 | 0,61 | 2,6 | 0,39 | 0,13 |
| 2001 | 41 | 1,6 | 2,9 | 3,3 | 0,85 | 6,4 | 0,11 | 0,11 |
| 2002 | 20 | 2,3 | 9,8 | 1,7 | 0,51 | 1,8 | 0,10 | <0,10 |
| 2003 | 40 | 2,1 | 3,2 | 1,3 | 0,68 | 1,7 | 0,27 | <0,10 |
| 2004 | 29 | 2,3 | 6,3 | 1,6 | 0,97 | <1,0 | 0,08 | 0,13 |
| 2005 | 17 | 2,2 | 10 | 8,8 | 0,66 | <1,0 | 0,15 | <0,10 |
| 2006 | 18 | 2,9 | 3,5 | 4,1 | 0,51 | <1,0 | 0,05 | 0,12 |
| Осень | | | | | | | | |
| 2000 | 35 | <1,5 | 1,5 | 2,3 | <0,40 | 2,3 | 0,17 | 0,11 |
| 2001 | 36 | <1,5 | 11 | 4,0 | 0,56 | 3,9 | 0,18 | 0,10 |
| 2002 | 27 | <1,5 | 7,4 | 2,0 | 0,91 | 2,4 | 0,42 | 0,13 |
| 2003 | 84 | 4,3 | 15 | 2,7 | 0,99 | 3,2 | 0,10 | <0,10 |
| 2004 | 25 | <1,5 | 4,9 | 2,5 | 0,71 | 1,1 | 0,20 | <0,10 |
| 2005 | 44 | <1,5 | 14 | 12 | 0,88 | <1,0 | 0,11 | 0,11 |
| 2006 | 31 | 3,3 | 4,0 | 8,4 | 0,54 | <1,0 | 0,04 | <0,10 |
| Среднегодовое значение | | | | | | | | |
| 2000 | 32 | <1,5 | 2,3 | 2,9 | 1,1 | 2,6 | 0,25 | 0,59 |
| 2001 | 41 | <1,5 | 5,6 | 3,3 | 0,76 | 4,1 | 0,17 | <0,10 |
| 2002 | 34 | <1,5 | 7,4 | 2,7 | 0,80 | 3,0 | 0,30 | 0,12 |
| 2003 | 62 | 3,2 | 9,3 | 2,2 | 0,86 | 2,5 | 0,21 | <0,10 |
| 2004 | 18 | 1,5 | 5,7 | 2,5 | 0,57 | <1,0 | 0,19 | <0,10 |
| 2005 | 28 | <1,5 | 9,7 | 9,6 | 0,72 | <1,0 | 0,22 | <0,10 |
| 2006 | 27 | 2,1 | 5,9 | 4,7 | <0,42 | <1,0 | 0,04 | <0,10 |
| ПДК | 50 | 50 | 50 | 5,0 | 10 | 20 | 0,10 | 10 |

Таблица 4.23

Средние концентрации тяжелых металлов в воде
собственно моря в различные сезоны 2000–2006 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cr | Hg | Cd |
|--------------------------|----|------|-----|-----|-------|------|------|-------|
| Весна | | | | | | | | |
| 2000 | 20 | 2,3 | 6,1 | 4,6 | 0,85 | 2,5 | 0,10 | 0,35 |
| 2001 | 44 | <1,5 | 6,0 | 4,2 | 0,81 | 1,6 | 0,14 | 0,17 |
| 2002 | 36 | <1,5 | 5,3 | 2,6 | 0,73 | 2,2 | 0,30 | 0,39 |
| 2004 | 78 | 1,5 | 8,1 | 5,6 | <0,40 | 1,3 | 0,22 | <0,10 |
| 2005 | 11 | <1,5 | 5,0 | 6,3 | 0,61 | <1,0 | 0,16 | 0,10 |
| 2006 | 11 | <1,5 | 3,3 | 2,0 | <0,40 | 1,0 | 0,06 | <0,10 |
| Лето | | | | | | | | |
| 2000 | 16 | <1,5 | 1,2 | 2,3 | 0,58 | 2,6 | 0,30 | 0,34 |
| 2001 | 17 | <1,5 | 5,2 | 7,0 | 1,0 | 2,0 | 0,12 | 0,26 |
| 2002 | 11 | <1,5 | 8,2 | 2,0 | 0,60 | 2,1 | 0,10 | 0,25 |
| 2003 | 26 | 1,5 | 8,5 | 1,2 | 1,1 | 1,6 | 0,26 | 0,19 |
| 2004 | 18 | 2,3 | 5,2 | 1,9 | 0,99 | 1,3 | 0,15 | 0,13 |
| 2005 | 16 | 5,2 | 14 | 6,1 | 0,78 | <1,0 | 0,13 | 0,18 |
| 2006 | 19 | 2,3 | 4,6 | 3,3 | 0,89 | <1,0 | 0,02 | 0,13 |
| Осень | | | | | | | | |
| 2000 | 14 | <1,5 | 1,2 | 1,6 | 0,51 | 2,5 | 0,18 | 0,19 |
| 2001 | 23 | <1,5 | 9,1 | 7,1 | 0,75 | 2,4 | 0,15 | 0,27 |
| 2002 | 24 | 1,9 | 23 | 3,9 | 0,77 | 1,8 | 0,27 | 0,26 |
| 2003 | 31 | <1,5 | 11 | 2,3 | 0,62 | 2,9 | 0,14 | 0,16 |
| 2004 | 18 | <1,5 | 8,8 | 5,7 | 0,66 | 1,0 | 0,12 | 0,17 |
| 2005 | 21 | <1,5 | 8,6 | 8,4 | 0,79 | <1,0 | 0,12 | <0,10 |
| 2006 | 20 | 2,1 | 2,8 | 4,9 | 0,45 | <1,0 | 0,03 | 0,12 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | |
| 2000 | 17 | <1,5 | 2,9 | 2,9 | 0,67 | 2,5 | 0,20 | 0,30 |
| 2001 | 28 | <1,5 | 6,8 | 6,2 | 0,87 | 2,0 | 0,15 | 0,24 |
| 2002 | 24 | <1,5 | 13 | 3,0 | 0,72 | 2,0 | 0,23 | 0,32 |
| 2003 | 29 | <1,5 | 10 | 3,6 | 0,88 | 2,3 | 0,23 | 0,18 |
| 2004 | 38 | <1,5 | 7,6 | 4,5 | 0,57 | 1,2 | 0,17 | 0,12 |
| 2005 | 16 | 1,7 | 9,3 | 6,8 | 0,77 | <1,0 | 0,15 | <0,10 |
| 2006 | 17 | 1,5 | 3,7 | 3,5 | 0,43 | <1,0 | 0,06 | <0,10 |
| ПДК | 50 | 50 | 50 | 5,0 | 10 | 20 | 0,10 | 10 |

Анализ сезонной динамики загрязнения воды всего моря индивидуальными металлами не выявил четких закономерностей и взаимосвязи между поведением отдельных элементов (рис. 4.67–4.71).

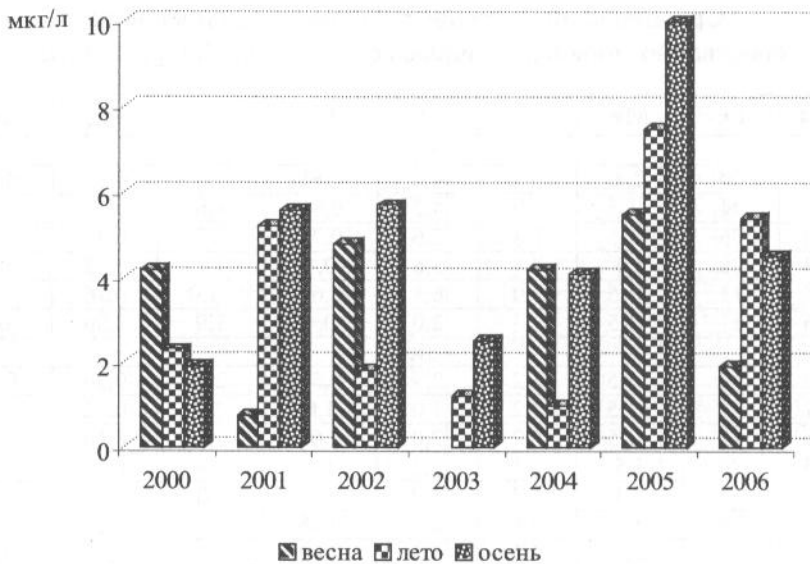


Рис. 4.67. Сезонная динамика средних концентраций меди в воде Азовского моря, 2000–2006 гг.

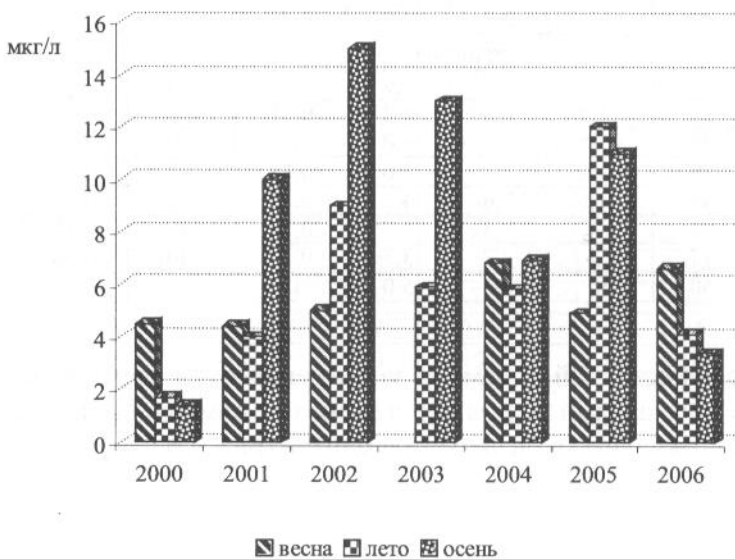


Рис. 4.68. Сезонная динамика средних концентраций цинка в воде Азовского моря, 2000–2006 гг.

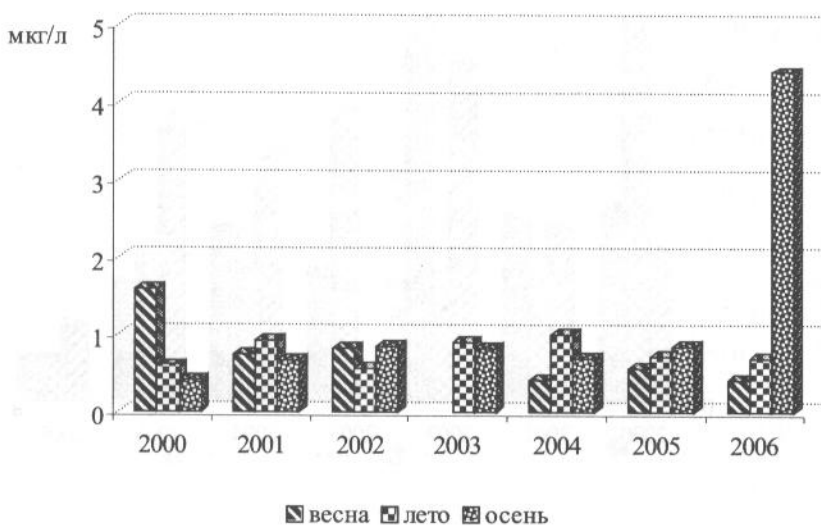


Рис. 4.69. Сезонная динамика средних концентраций свинца в воде Азовского моря, 2000–2006 гг.

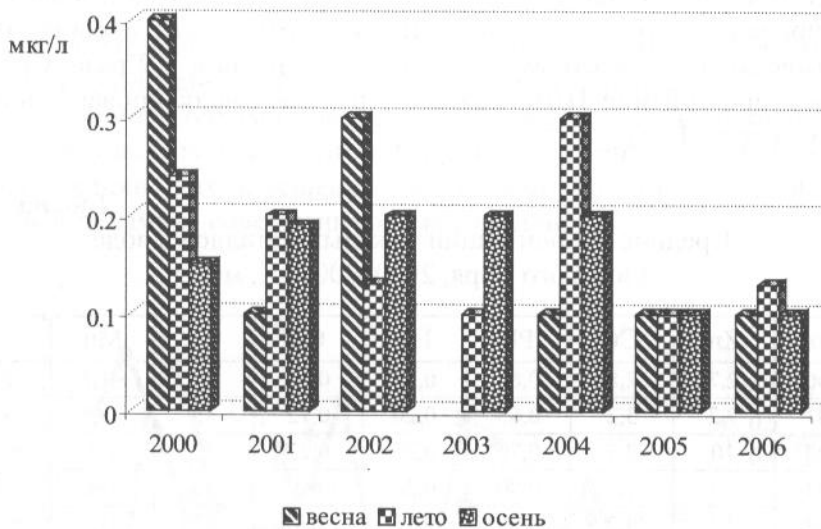


Рис. 4.70. Сезонная динамика средних концентраций кадмия в воде Азовского моря, 2000–2006 гг.

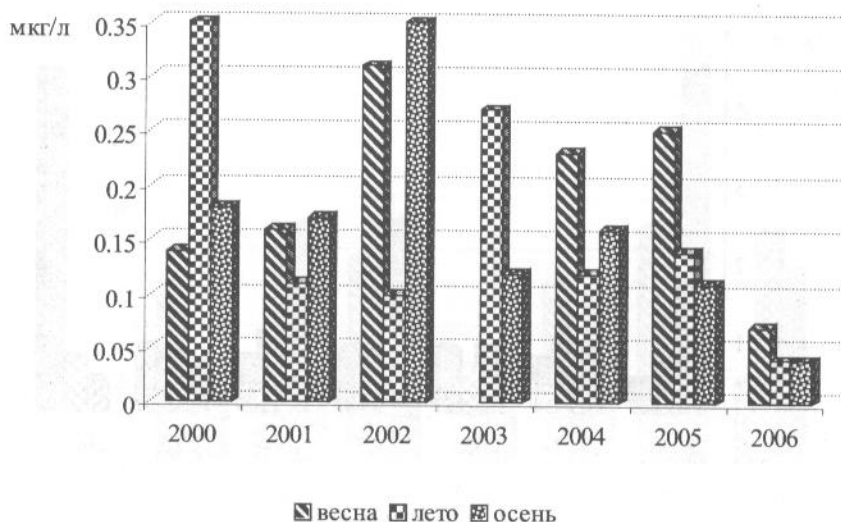


Рис. 4.71. Сезонная динамика средних концентраций ртути в воде Азовского моря, 2000–2006 гг.

Согласно среднегодовым показателям в воде моря случаев превышения ПДК свинца, цинка, железа, марганца, хрома и кадмия зафиксировано не было. Превышение ПДК ртути, как и ранее, было практически повсеместным и составило в среднем 1,9 раза. Среднегодовое превышение ПДК меди (в 1,6 раза) зафиксировано лишь в 2005 г. (табл. 4.24).

Таблица 4.24
Средние концентрации тяжелых металлов в воде Азовского моря, 2000–2007 гг., мкг/л

| Годы | Zn | Cu | Pb | Hg | Cd | Fe | Mn | Cr |
|------|-----|-----|------|------|-------|----|------|------|
| 2000 | 2,7 | 2,8 | 0,60 | 0,20 | 0,46 | 25 | <1,5 | 2,6 |
| 2001 | 7,2 | 3,2 | 0,85 | 0,20 | 0,12 | 35 | <1,5 | 3,0 |
| 2002 | 10 | 2,7 | 0,70 | 0,20 | 0,22 | 23 | 1,5 | <1,0 |
| 2003 | 7,1 | 1,5 | 0,80 | 0,26 | <0,10 | 29 | <1,5 | <1,0 |
| 2004 | 7,3 | 4,2 | 0,72 | 0,16 | <0,10 | 25 | <1,5 | <1,0 |
| 2005 | 9,0 | 7,9 | 0,53 | 0,19 | <0,10 | 23 | <1,5 | <1,0 |
| 2006 | 3,3 | 5,0 | 0,40 | 0,05 | <0,10 | 22 | 1,8 | <1,0 |
| ПДК | 50 | 5,0 | 10 | 0,10 | 10 | 50 | 50 | 20 |

При сравнении сезонной динамики концентраций приоритетных контролируемых металлов за весь период наблюдений можно отметить рост концентраций для большинства из них от весны к осени (рис. 4.72).

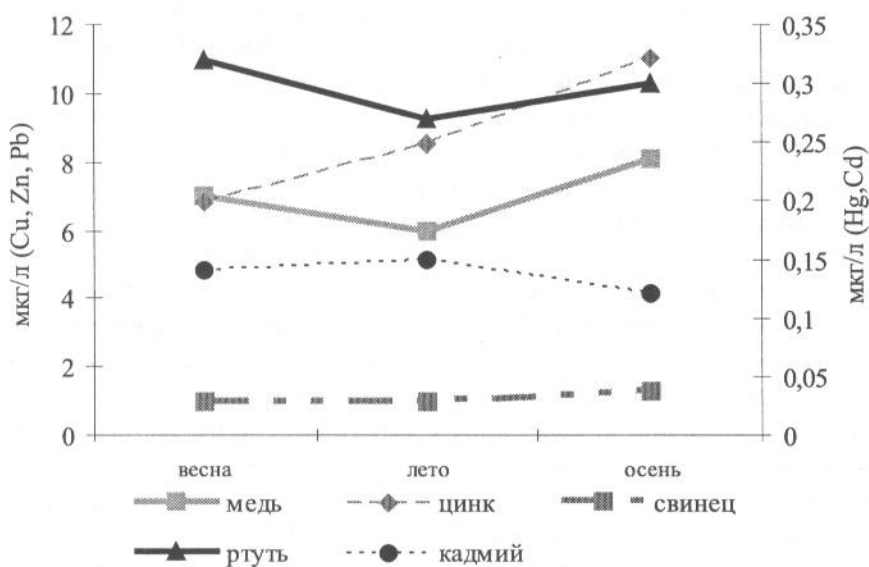


Рис. 4.72. Динамика усредненных концентраций тяжелых металлов в воде Азовского моря по различным сезонам периода 1986–2006 гг.

Выявить общие закономерности поведения металлов в водной толще с использованием традиционных методов анализа, как это было в случае с нефтепродуктами и пестицидами, не удастся в виду поливариантности изучаемых токсикантов. Сложность задачи ясно следует уже при первых попытках ее решения – выявлении закономерностей в среднегодовой динамике содержания элементов (рис. 4.73).

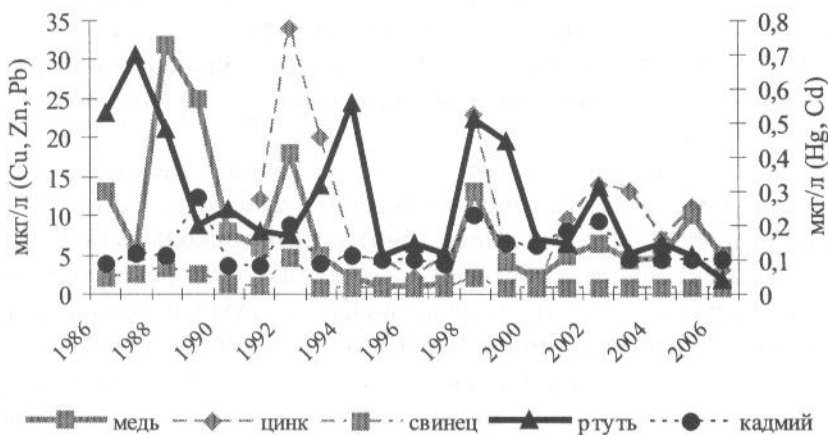


Рис. 4.73 Среднегодовые концентрации тяжелых металлов в воде Азовского моря, 1986–2006 гг.

Задача еще более усложняется при рассмотрении загрязненности донных осадков, поскольку число определяемых металлов здесь увеличивается, а в качестве дополнительной переменной добавляется необходимость учитывать тип анализируемых грунтов.

Контроль над содержанием тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря начал осуществляться с 1991 г. В рамках ежегодного мониторинга определялось содержание хрома, меди, свинца, кадмия, ртути и мышьяка в их кислоторастворимых формах. С 1994 г. в перечень контролируемых металлов был включен никель, а с 1995 г. – железо, марганец, барий, стронций и ванадий (общее содержание).

В период наблюдений 1991–1999 гг. среднее содержание в донных отложениях Таганрогского залива кадмия и мышьяка повсеместно превышало их содержание в земной коре (более чем в 6 и 5 раз соответственно). Содержание никеля, хрома, стронция, свинца и ртути в некоторые сезоны так же было выше, чем в земной коре в 1,2–1,5 раза. Концентрации остальных металлов в земной коре и донных осадках Таганрогского залива практически совпадали (табл. 4.25).

В донных отложениях собственно моря среднее содержание мышьяка, стронция и кадмия (за исключением осени 1994 г.) повсеместно превышало их содержание в земной коре. Повышенные концентрации были характерны в некоторые сезоны для никеля, железа, меди, свинца, ванадия и ртути. Содержание хрома, марганца, цинка и бария почти всегда было ниже содержания их в земной коре (табл. 4.26).

В период наблюдений 1991–1999 гг. в ряде проб донных осадков Азовского моря контролировалось содержание бериллия, кобальта, кальция, титана, алюминия и кремния. Среднее содержание бериллия в этот период составило 2,3 мг/кг, кобальта – 12 мг/кг, кальция – 11 мг/кг, натрия – 9,4 мг/кг, калия – 1,7 мг/кг, магния – 1,3 мг/кг, титана – 0,36 мг/кг, алюминия – 57400 мг/кг и кремния – 21 мг/кг. Обнаруженные концентрации сравнимы с их присутствием в земной коре.

Для моря в целом характерно превышение среднего содержания свинца, кадмия, мышьяка, стронция и ртути над их содержанием в земной коре (табл. 4.27).

Провести полный анализ пространственного распределения тяжелых металлов по площади дна Азовского моря и выявить наиболее загрязненные районы практически невозможно, поскольку каждый изучаемый элемент имеет собственную динамику распределения, отличающуюся в разные годы и не совпадающую с другими элементами.

В период наблюдений 2000–2006 гг. мониторинг тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря включал 12 элементов. Диапазон содержания марганца, цинка, никеля, ванадия и меди в донных отложениях Таганрогского залива практически не отличался от нормируемых по среднему содержанию в земной коре значениям. Концентра-

ции мышьяка, свинца, хрома, стронция и кадмия часто превышали величину сравнения, а железа и марганца были меньше нее (табл. 4.28).

Аналогичная картина наблюдалась и в собственно море (табл. 4.29). Можно отметить, что почти всегда содержание таких элементов, как стронций, мышьяк, кадмий и свинец, было выше их содержания в земной коре.

Помимо вышеуказанных металлов в донных отложениях Азовского моря в последний период периодически контролировалось содержание бария и алюминия, но аномально высоких их концентраций отмечено не было.

Если рассматривать все море в целом, то в это время содержание большинства контролируемых металлов изменялось в очень небольшом диапазоне. Обнаружено повсеместное превышение среднего по сравнению с земной корой содержания свинца, стронция, кадмия и мышьяка. То же самое частично наблюдалось для хрома и ртути (табл. 4.30).

При рассмотрении динамики среднегодовых концентраций 5-ти приоритетных тяжелых металлов, можно отметить, что их содержание в донных осадках Азовского моря сохранялось практически постоянным в течение всего периода наблюдений (рис. 4.74, 4.75).

В сезонной динамике загрязнения донных отложений металлами общие закономерности отсутствуют (рис. 4.76).



Рис. 4.74. Динамика среднегодовых концентраций ртути и кадмия в донных отложениях Азовского моря, 1991–2006 гг.

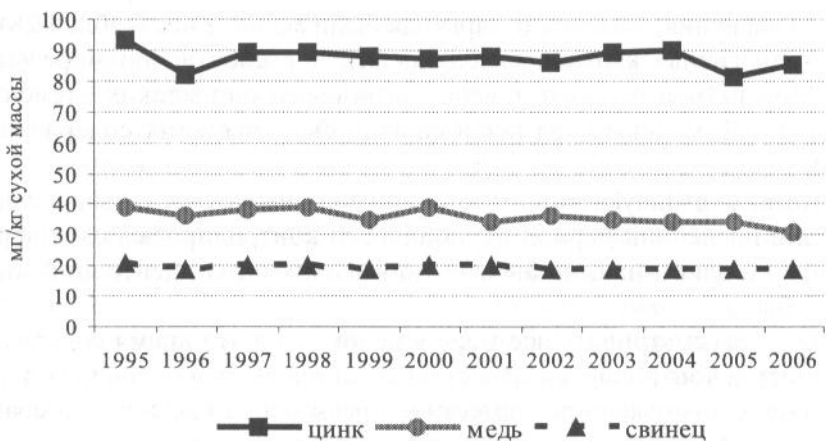


Рис. 4.75. Динамика среднегодовых концентраций цинка, меди и свинца в донных отложениях Азовского моря, 1995–2006 гг.

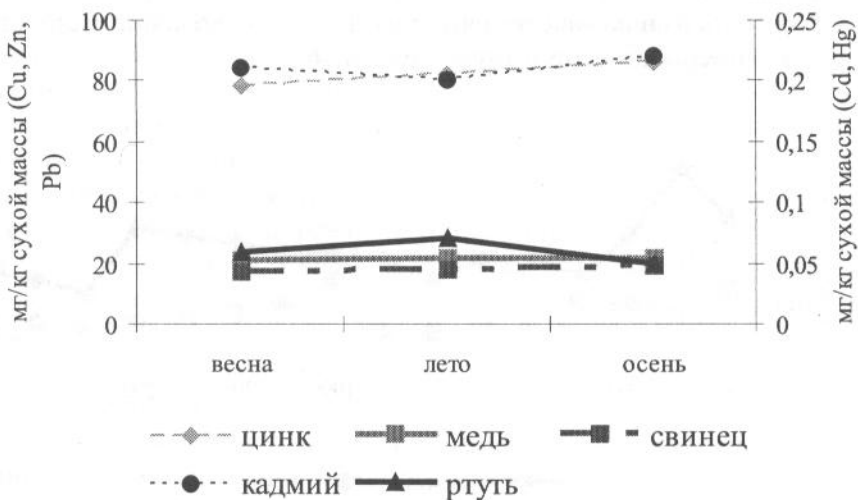


Рис. 4.76 Динамика усредненных концентраций тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря по различным сезонам периода 1991–2006 гг.

Среднее содержание тяжелых металлов в донных отложениях Таганрогского залива в различные сезоны 1991–1999 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Ba | Sr |
|-------|-------|-----|-----|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 28 | 17 | 10 | 0,50 | н/д | н/д | 0,13 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 27 | 20 | 14 | 0,40 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | 30 | н/д | 44 | 38 | 18 | 14 | 0,20 | н/д | н/д | н/д | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 42 | н/д | 25 | 23 | 15 | 15 | 0,44 | н/д | н/д | н/д | н/д | н/д |
| 1995 | 31000 | 47 | 580 | 96 | 78 | 37 | 22 | 0,29 | н/д | 87 | 0,08 | 415 | 381 |
| 1996 | 26881 | 52 | 498 | 80 | 83 | 32 | 20 | 0,20 | 8,0 | 72 | 0,08 | 247 | 358 |
| 1997 | 32365 | 57 | 645 | 98 | 79 | 35 | 22 | 0,31 | 9,3 | 80 | 0,06 | 267 | 279 |
| 1998 | 32592 | 56 | 645 | 91 | 87 | 37 | 19 | 0,23 | 9,1 | 83 | 0,06 | 270 | 266 |
| 1999 | 31409 | 55 | 571 | 87 | 89 | 34 | 19 | 0,28 | 8,4 | 81 | 0,07 | 273 | 271 |
| Лето | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 53 | 18 | 14 | 0,60 | 11 | н/д | 0,17 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 24 | 18 | 12 | 0,42 | н/д | н/д | 0,11 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | н/д | н/д | 37 | 53 | 33 | 19 | 0,24 | н/д | н/д | н/д | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 41 | н/д | 19 | 15 | 12 | 10 | 0,30 | н/д | н/д | н/д | н/д | н/д |
| 1995 | 36000 | 50 | 593 | 111 | 82 | 39 | 23 | 0,25 | н/д | 100 | 0,03 | 400 | 363 |
| 1996 | 30538 | 55 | 577 | 91 | 80 | 34 | 19 | 0,30 | 9,3 | 80 | 0,05 | 268 | 344 |
| 1997 | 35488 | 60 | 701 | 104 | 87 | 37 | 21 | 0,32 | 9,4 | 91 | 0,04 | 298 | 278 |
| 1998 | 34187 | н/д | 683 | 101 | 85 | 36 | 21 | 0,31 | н/д | н/д | 0,04 | н/д | 299 |
| 1999 | 33827 | 58 | 638 | 101 | 85 | 36 | 22 | 0,38 | 9,1 | 86 | 0,30 | 309 | 275 |

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Ba | 14 |
|--------------------------|-------|-----|------|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Осень | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 20 | 39 | 21 | 0,50 | 10 | н/д | 0,07 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 29 | 24 | 17 | 0,60 | н/д | н/д | 0,09 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | н/д | н/д | 52 | 35 | 16 | 25 | 0,44 | н/д | н/д | 0,12 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | н/д | н/д | 121 | 68 | 32 | 23 | 0,20 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1995 | 31000 | 48 | 705 | 101 | 76 | 39 | 23 | 0,48 | н/д | 86 | 0,05 | 396 | 363 |
| 1996 | 34192 | 59 | 660 | 104 | 84 | 37 | 22 | 0,28 | 9,9 | 89 | 0,04 | 285 | 305 |
| 1997 | 31350 | 56 | 656 | 97 | 77 | 34 | 21 | 0,27 | 9,2 | 80 | 0,04 | 265 | 349 |
| 1998 | 28741 | 53 | 561 | 93 | 80 | 33 | 19 | 0,29 | 8,2 | 76 | 0,04 | 278 | 347 |
| 1999 | 31867 | 55 | 635 | 95 | 75 | 33 | 20 | 0,28 | 8,6 | 79 | 0,15 | 272 | 408 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 34 | 25 | 15 | 0,53 | 11 | н/д | 0,12 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 27 | 21 | 14 | 0,37 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | 30 | н/д | 44 | 29 | 22 | 19 | 0,29 | н/д | н/д | 0,12 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 42 | н/д | 55 | 35 | 20 | 16 | 0,31 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1995 | 32667 | 48 | 626 | 103 | 79 | 38 | 23 | 0,34 | н/д | 91 | 0,05 | 404 | 369 |
| 1996 | 30537 | 55 | 578 | 92 | 82 | 34 | 20 | 0,26 | 9,1 | 80 | 0,06 | 267 | 336 |
| 1997 | 33068 | 58 | 667 | 100 | 81 | 35 | 21 | 0,30 | 9,3 | 84 | 0,05 | 277 | 302 |
| 1998 | 31840 | 55 | 630 | 95 | 84 | 35 | 20 | 0,28 | 8,7 | 80 | 0,05 | 268 | 304 |
| 1999 | 32368 | 56 | 615 | 94 | 83 | 34 | 20 | 0,31 | 8,7 | 82 | 0,17 | 285 | 318 |
| Ср. сод. в земн. коре** | 46500 | 58 | 1000 | 170 | 83 | 47 | 16 | 0,13 | 1,7 | 90 | 0,08 | 650 | 340 |

Здесь и далее:

«*» результаты определения приведены по кислоторастворимой форме

«**» — по данным [252].

Среднее содержание тяжелых металлов в донных отложениях собственно моря в различные сезоны 1991–1999 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Ba | Sr |
|-------|--------|-----|-----|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 28 | 17 | 12 | 0,30 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 23 | 20 | 14 | 0,40 | н/д | н/д | 0,08 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | 29 | н/д | 36 | 31 | 19 | 15 | 0,20 | н/д | н/д | 0,07 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 42 | н/д | 22 | 20 | 14 | 15 | 0,20 | н/д | н/д | 0,22 | н/д | н/д |
| 1995 | 30000 | 43 | 454 | 86 | 66 | 37 | 21 | 0,20 | н/д | 83 | 0,07 | 360 | 573 |
| 1996 | 36287 | 58 | 543 | 84 | 71 | 36 | 19 | 0,17 | 9,3 | 92 | 0,05 | 262 | 328 |
| 1997 | 35938 | 58 | 535 | 83 | 71 | 36 | 20 | 0,20 | 9,7 | 88 | 0,05 | 258 | 475 |
| 1998 | 244095 | 57 | 545 | 87 | 69 | 38 | 21 | 0,20 | 9,7 | 90 | 0,04 | 247 | 448 |
| 1999 | 38563 | 60 | 586 | 89 | 73 | 39 | 21 | 0,23 | 9,3 | 98 | 0,12 | 271 | 467 |
| Лето | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 51 | 20 | 15 | 0,50 | 13 | н/д | 0,18 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 23 | 28 | 13 | 0,30 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | н/д | н/д | 31 | 47 | 28 | 18 | 0,19 | н/д | н/д | 0,13 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 38 | н/д | 18 | 15 | 14 | 11 | 0,20 | н/д | н/д | 0,07 | н/д | н/д |
| 1995 | 36000 | 49 | 491 | 98 | 68 | 38 | 22 | 0,18 | н/д | 90 | 0,03 | 400 | 466 |
| 1996 | 34016 | 59 | 480 | 79 | 66 | 35 | 19 | 0,15 | 8,7 | 88 | 0,04 | 280 | 523 |
| 1997 | 36586 | 58 | 495 | 84 | 68 | 37 | 22 | 0,16 | 9,5 | 92 | 0,03 | 396 | 475 |
| 1998 | 35404 | н/д | 571 | 82 | 65 | 36 | 20 | 0,18 | н/д | н/д | 0,04 | н/д | 498 |
| 1999 | 32758 | 55 | 540 | 78 | 61 | 35 | 18 | 0,16 | 8,4 | 79 | 0,14 | 228 | 513 |

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Ba | 14 |
|----------------------------|--------|-----|------|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Осень | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 19 | 31 | 24 | 0,40 | 9,1 | н/д | 0,08 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 25 | 26 | 17 | 0,44 | н/д | н/д | 0,09 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | н/д | н/д | 45 | 30 | 16 | 21 | 0,31 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | н/д | н/д | 121 | 67 | 34 | 22 | 0,10 | н/д | н/д | 0,07 | н/д | н/д |
| 1995 | 34000 | 46 | 620 | 86 | 69 | 35 | 21 | 0,15 | н/д | 89 | 0,05 | 384 | 521 |
| 1996 | 31823 | 53 | 484 | 72 | 60 | 33 | 18 | 0,16 | 8,5 | 82 | 0,04 | 252 | 580 |
| 1997 | 39843 | 62 | 634 | 92 | 74 | 38 | 22 | 0,19 | 11 | 102 | 0,04 | 315 | 405 |
| 1998 | 35289 | 57 | 533 | 81 | 67 | 57 | 19 | 0,18 | 9,2 | 89 | 0,05 | 254 | 482 |
| 1999 | 34191 | 56 | 570 | 83 | 64 | 36 | 19 | 0,20 | 8,3 | 88 | 0,15 | 257 | 508 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | | | | | | |
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 33 | 23 | 17 | 0,40 | 11 | н/д | 0,12 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 24 | 25 | 15 | 0,38 | н/д | н/д | 0,09 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | 29 | н/д | 37 | 36 | 21 | 18 | 0,22 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 40 | н/д | 33 | 34 | 21 | 16 | 0,15 | н/д | н/д | 0,13 | н/д | н/д |
| 1995 | 33333 | 46 | 522 | 90 | 68 | 37 | 21 | 0,18 | н/д | 87 | 0,05 | 381 | 520 |
| 1996 | 34042 | 57 | 499 | 78 | 66 | 35 | 19 | 0,16 | 8,8 | 87 | 0,04 | 265 | 477 |
| 1997 | 37456 | 59 | 555 | 86 | 71 | 37 | 21 | 0,14 | 10 | 94 | 0,04 | 323 | 452 |
| 1998 | 104929 | 57 | 550 | 83 | 67 | 44 | 20 | 0,18 | 9,5 | 90 | 0,04 | 250 | 467 |
| 1999 | 35171 | 57 | 565 | 83 | 66 | 37 | 19 | 0,20 | 8,7 | 88 | 0,14 | 252 | 496 |
| Средн. содерж в зсмн. коре | 46500 | 58 | 1000 | 170 | 83 | 47 | 16 | 0,13 | 1,7 | 90 | 0,08 | 650 | 340 |

Среднее содержание тяжелых металлов
в донных отложениях Азовского моря, 1991–1999 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Ba | Sr |
|----------------------------|-------|-----|------|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-----|
| 1991* | н/д | н/д | н/д | н/д | 34 | 23 | 17 | 0,29 | 11 | н/д | 0,12 | н/д | н/д |
| 1992* | н/д | н/д | н/д | н/д | 26 | 25 | 15 | 0,38 | н/д | н/д | 0,09 | н/д | н/д |
| 1993* | н/д | 30 | н/д | 38 | 33 | 21 | 18 | 0,23 | н/д | н/д | 0,10 | н/д | н/д |
| 1994* | н/д | 41 | н/д | 53 | 35 | 21 | 16 | 0,16 | н/д | н/д | 0,11 | н/д | н/д |
| 1995 | 33000 | 47 | 574 | 93 | 74 | 37 | 22 | 0,20 | н/д | 89 | 0,05 | 393 | 445 |
| 1996 | 32290 | 56 | 539 | 83 | 74 | 34 | 19 | 0,19 | 9,4 | 84 | 0,05 | 301 | 407 |
| 1997 | 35262 | 59 | 611 | 88 | 76 | 36 | 21 | 0,15 | 9,7 | 89 | 0,04 | 300 | 377 |
| 1998 | 68385 | 56 | 590 | 89 | 76 | 37 | 20 | 0,19 | 9,1 | 85 | 0,04 | 259 | 386 |
| 1999 | 33770 | 57 | 590 | 87 | 75 | 35 | 19 | 0,21 | 8,7 | 85 | 0,15 | 269 | 407 |
| Средн. содерж в земн. коре | 46500 | 58 | 1000 | 170 | 83 | 47 | 16 | 0,13 | 1,7 | 90 | 0,08 | 650 | 340 |

Таблица 4.28

Среднее содержание тяжелых металлов
в донных отложениях Таганрогского залива в различные сезоны 2000–2006 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Sr |
|-------|-------|-----|-----|-----|-----|----|----|------|-----|-----|------|-----|
| Весна | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 32958 | 57 | 625 | 97 | 86 | 34 | 20 | 0,23 | 9,0 | 81 | 0,09 | 325 |
| 2001 | 27267 | н/д | 570 | 82 | 83 | 31 | 17 | 0,24 | 8,0 | н/д | 0,04 | 341 |
| 2002 | 32436 | н/д | 586 | 89 | 99 | 34 | 19 | 1,1 | 8,6 | н/д | 0,10 | 293 |
| 2004 | 32657 | 56 | 609 | 97 | 76 | 34 | 20 | 0,18 | 8,9 | 82 | 0,04 | 327 |
| 2005 | 27466 | 51 | 511 | 78 | 87 | 31 | 17 | 0,19 | 7,5 | 73 | 0,08 | н/д |
| 2006 | 30229 | 53 | 545 | 88 | 73 | 33 | 18 | 0,15 | 8,4 | 77 | 0,01 | 330 |
| Лето | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 33898 | 58 | 626 | 100 | 87 | 35 | 20 | 0,29 | 8,9 | 86 | 0,10 | 353 |
| 2001 | 66055 | н/д | 605 | 95 | 85 | 35 | 19 | 0,26 | 9,1 | н/д | 0,11 | 323 |
| 2002 | 31559 | н/д | 588 | 90 | 86 | 34 | 20 | 0,24 | 8,1 | н/д | 0,06 | 272 |
| 2003 | 30908 | 55 | 550 | 89 | 78 | 33 | 18 | 0,31 | 8,2 | 81 | 0,05 | 379 |
| 2004 | 29308 | 53 | 584 | 82 | 105 | 32 | 17 | 0,14 | 7,7 | 78 | 0,05 | 328 |
| 2005 | 33868 | 55 | 622 | 98 | 88 | 34 | 19 | 0,13 | 8,4 | 80 | 0,06 | 311 |
| 2006 | 28717 | 52 | 512 | 85 | 82 | 31 | 17 | 0,18 | 7,5 | 74 | 0,09 | 403 |

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Sr |
|----------------------------|-------|-----|------|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|
| Осень | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 32713 | 56 | 618 | 98 | 87 | 35 | 19 | 0,24 | 9,0 | 84 | 0,08 | 318 |
| 2001 | 30586 | н/д | 575 | 88 | 84 | 34 | 18 | 0,25 | 8,2 | н/д | 0,05 | 266 |
| 2002 | 34943 | н/д | 574 | 74 | 88 | 36 | 19 | 0,23 | 9,2 | н/д | 0,05 | 259 |
| 2003 | 31662 | 54 | 625 | 98 | 73 | 34 | 18 | 0,41 | 9,0 | 79 | 0,07 | 411 |
| 2004 | 31362 | 56 | 553 | 93 | 94 | 33 | 19 | 0,12 | 8,6 | 84 | 0,04 | 312 |
| 2005 | 29320 | 49 | 528 | 85 | 69 | 33 | 15 | 0,29 | 7,1 | 64 | 0,04 | 498 |
| 2006 | 27190 | 50 | 515 | 79 | 66 | 30 | 17 | 0,24 | 7,5 | 70 | 0,07 | 415 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 33190 | 57 | 623 | 98 | 87 | 35 | 20 | 0,25 | 9,0 | 85 | 0,09 | 332 |
| 2001 | 41303 | н/д | 583 | 88 | 84 | 33 | 18 | 0,25 | 8,4 | н/д | 0,07 | 310 |
| 2002 | 32979 | н/д | 583 | 84 | 91 | 35 | 19 | 0,52 | 8,6 | н/д | 0,07 | 275 |
| 2003 | 31426 | 55 | 588 | 94 | 76 | 33 | 18 | 0,36 | 8,6 | 81 | 0,06 | 395 |
| 2004 | 31109 | 55 | 582 | 91 | 92 | 33 | 19 | 0,15 | 8,4 | 80 | 0,04 | 322 |
| 2005 | 30218 | 52 | 554 | 97 | 87 | 34 | 17 | 0,20 | 7,7 | 72 | 0,06 | 405 |
| 2006 | 28712 | 52 | 524 | 84 | 74 | 31 | 17 | 0,19 | 7,8 | 74 | 0,06 | 383 |
| Средн. содерж в земн. коре | 46500 | 58 | 1000 | 170 | 83 | 47 | 16 | 0,13 | 1,7 | 90 | 0,08 | 340 |

Таблица 4.29

Среднее содержание тяжелых металлов
в донных отложениях собственно моря в различные сезоны 2000–2006 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg | Sr |
|-------|-------|-----|-----|----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|
| Весна | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 36824 | 60 | 578 | 84 | 76 | 37 | 20 | 0,20 | 10 | 89 | 0,11 | 477 |
| 2001 | 30301 | н/д | 464 | 69 | 61 | 32 | 17 | 0,19 | 8,2 | н/д | 0,04 | 556 |
| 2002 | 38985 | н/д | 592 | 90 | 77 | 39 | 21 | 0,19 | 10 | н/д | 0,06 | 588 |
| 2004 | 35095 | 57 | 497 | 82 | 64 | 36 | 20 | 0,09 | 9,3 | 88 | 0,05 | 473 |
| 2005 | 34573 | 55 | 479 | 79 | 67 | 35 | 18 | 0,17 | 9,5 | 88 | 0,09 | н/д |
| 2006 | 34361 | 55 | 484 | 83 | 62 | 35 | 20 | 0,13 | 9,3 | 85 | 0,01 | 483 |
| Лето | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 37036 | 59 | 561 | 88 | 74 | 37 | 21 | 0,22 | 9,7 | 94 | 0,11 | 430 |
| 2001 | 34330 | н/д | 522 | 81 | 66 | 35 | 19 | 0,20 | 9,1 | н/д | 0,08 | 494 |
| 2002 | 40014 | н/д | 629 | 88 | 74 | 38 | 21 | 0,21 | 9,3 | н/д | 0,06 | 508 |
| 2003 | 37139 | 59 | 528 | 87 | 68 | 37 | 20 | 0,25 | 9,9 | 93 | 0,06 | 471 |
| 2004 | 28905 | 51 | 421 | 68 | 76 | 32 | 17 | 0,09 | 8,0 | 73 | 0,08 | 604 |
| 2005 | 36427 | 59 | 482 | 88 | 69 | 37 | 21 | 0,09 | 9,4 | 95 | 0,06 | 457 |
| 2006 | 33875 | 55 | 500 | 78 | 63 | 22 | 19 | 0,14 | 9,1 | 85 | 0,08 | 524 |

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg | I3 |
|----------------------------|-------|-----|-----|----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|
| Осень | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 35465 | 58 | 490 | 82 | 66 | 36 | 19 | 0,14 | 9,6 | 88 | 0,08 | 479 |
| 2001 | 37729 | н/д | 566 | 89 | 70 | 37 | 21 | 0,16 | 9,6 | н/д | 0,05 | 455 |
| 2002 | 26075 | н/д | 462 | 60 | 55 | 29 | 14 | 0,13 | 6,8 | н/д | 0,05 | 767 |
| 2003 | 32163 | 55 | 488 | 79 | 61 | 34 | 18 | 0,26 | 8,9 | 85 | 0,05 | 552 |
| 2004 | 32788 | 53 | 487 | 77 | 63 | 34 | 18 | 0,09 | 8,8 | 83 | 0,04 | 576 |
| 2005 | 27273 | 48 | 438 | 66 | 53 | 31 | 16 | 0,11 | 7,6 | 68 | 0,04 | 725 |
| 2006 | 33875 | 59 | 530 | 88 | 66 | 37 | 20 | 0,20 | 9,7 | 92 | 0,05 | 425 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 36442 | 59 | 543 | 85 | 72 | 37 | 20 | 0,19 | 9,8 | 90 | 0,10 | 462 |
| 2001 | 34129 | н/д | 517 | 80 | 66 | 35 | 19 | 0,18 | 9,0 | н/д | 0,06 | 502 |
| 2002 | 35025 | н/д | 561 | 79 | 69 | 35 | 19 | 0,18 | 8,7 | н/д | 0,06 | 621 |
| 2003 | 34651 | 57 | 508 | 83 | 65 | 36 | 19 | 0,24 | 9,4 | 89 | 0,06 | 512 |
| 2004 | 32263 | 54 | 459 | 76 | 68 | 34 | 18 | 0,09 | 8,7 | 81 | 0,06 | 551 |
| 2005 | 32758 | 54 | 466 | 78 | 63 | 34 | 18 | 0,12 | 8,8 | 84 | 0,06 | 591 |
| 2006 | 34037 | 56 | 505 | 83 | 64 | 31 | 20 | 0,16 | 9,4 | 87 | 0,05 | 477 |
| Средн. содерж в земн. коре | | | | | | | | | | | | 340 |

Таблица 4.30

Среднее содержание тяжелых металлов
в донных отложениях Азовского моря, 2000–2006 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd* | As | V | Hg* | Sr |
|------------------------|-------|-----|------|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|
| 2000 | 34816 | 58 | 583 | 86 | 80 | 37 | 20 | 0,21 | 9,4 | 88 | 0,10 | 397 |
| 2001 | 37716 | н/д | 550 | 87 | 75 | 34 | 19 | 0,23 | 8,7 | н/д | 0,07 | 406 |
| 2002 | 32320 | н/д | 570 | 87 | 75 | 36 | 20 | 0,23 | 10 | 89 | 0,10 | 449 |
| 2003 | 33070 | 54 | 500 | 75 | 82 | 33 | 17 | 0,24 | 9,6 | 83 | 0,06 | 448 |
| 2004 | 32207 | 55 | 500 | 81 | 84 | 34 | 18 | 0,26 | 9,0 | 81 | 0,05 | 437 |
| 2005 | 32686 | 55 | 511 | 90 | 85 | 34 | 19 | 0,25 | 9,2 | 84 | 0,07 | 498 |
| 2006 | 32723 | 54 | 514 | 84 | 73 | 34 | 19 | 0,17 | 8,7 | 81 | 0,03 | 420 |
| Сред. сод. в зем. коре | 46500 | 58 | 1000 | 170 | 83 | 47 | 16 | 0,13 | 1,7 | 90 | 0,08 | 340 |

ГЛАВА 5. НАКОПЛЕНИЕ ТОКСИКАНТОВ В ОРГАНАХ И ТКАНЯХ ПРОМЫСЛОВЫХ РЫБ И БЕНТОСНЫХ ОРГАНИЗМАХ

Важным фактором, влияющим на снижение рыбных запасов Азовского моря, является загрязнение его различными поллютантами. По степени загрязнения Азовское море значительно превосходит все другие морские водоемы страны, обусловленными следующими особенностями:

– огромной для столь малого водоема площадью водосбора, занимающей 570 тыс. км², в 15 раз превосходящей площадь моря (38 тыс. км²), большим объемом водного стока, составляющим ежегодно 1/8–1/10 часть объема моря. Поэтому экосистема Азовского моря намного быстрее и интенсивнее, чем другие водоемы, реагирует на изменение экологической ситуации и колебание антропогенных нагрузок;

– интенсивной хозяйственной деятельностью и высокой плотностью населения на площади водосбора.

Несмотря на общее уменьшение уровня загрязнения Азовского моря в последние годы, его состояние продолжает оставаться достаточно напряженным.

В период снижения загрязнения водной толщи в донных отложениях содержание нефтепродуктов оставалось часто выше, чем в период максимального загрязнения воды, а в 2006 г. как и в случае с загрязнением водных масс отмечено увеличение среднегодовой концентрации НП в среднем на 30%.

Содержание ХОП в донных отложениях моря уменьшалось до 1993 г., а затем с периодическими колебаниями остается примерно на одном уровне.

Загрязненность ПХБ и воды, и донных осадков в отличие от ХОП не уменьшалась, оставаясь на достаточно высоком уровне.

Хотя можно констатировать некоторое снижение средневзвешенного содержания большинства тяжелых металлов в воде и в донных отложениях, в целом существенного изменения их концентраций обнаружено не было.

Следует особо подчеркнуть, что все загрязнители – это биологически активные вещества, которые не просто накапливаются в гидробионтах. Их взаимодействие с живыми организмами вызывает нарушение ферментных систем, липидной структуры клеток, процессов созревания половых продуктов, оплодотворения, развития и др. Поэтому особенно важно рассмотреть взаимосвязь между загрязнением окружающей среды и содержанием токсикантов в гидробионтах.

5.1. Промысловые рыбы

В органах и тканях промысловых рыб Азовского моря так же, как и в среде их обитания, анализировалось содержание приоритетных токсикантов: хлорорганических соединений – ХОП и ПХБ, нефтяных углеводородов (НУ), тяжелых металлов.

Оказалось, что наметившаяся в последние годы тенденция снижения загрязнения ХОП в экосистеме Азовского моря практически не отразилась на содержании этих токсикантов в самой рыбе. Высокие величины накопления стойких ХОП в тканях промысловых рыб на фоне низких среднегодовых концентраций их в воде, наблюдаемых в последние годы, являются предметом особой тревоги, так как демонстрируют опасность присутствия токсичных пестицидов даже в концентрациях ниже ПДК. Обнаружена четкая взаимосвязь между содержанием ХОП и ПХБ в тканях и органах рыб и патологическими изменениями в их организмах [253].

Такая же связь обнаружена и для нефтепродуктов, хотя в целом содержание нефтяных углеводородов в органах и тканях рыб отличается большой изменчивостью значений. Это обусловлено особенностями накопления их в рыбе. Нефтяные углеводороды, попадая в организм, подвергаются биохимическим превращениям с помощью ферментных систем и превращаются в метаболиты, в некоторых случаях более токсичные по сравнению с исходными соединениями [254]. Это происходит на фоне одновременного присутствия природных углеводородов в органах и тканях рыб. Поэтому уровень содержания НУ, в конечном счете, определяется соотношением процессов поступления, ферментативного разложения, биосинтеза и выведения из организма, что сильно усложняет задачу их идентификации и количественного определения [82].

Тяжелые металлы и их соли – наиболее распространенная группа высокотоксичных химических веществ. В отличие от многих загрязняющих веществ тяжелые металлы в определенных концентрациях – это биогенные элементы, необходимые для развития гидробионтов и способные подобно азоту и фосфору при дефиците лимитировать их рост.

Рыба – сложный биологический объект. Являясь верхним уровнем трофической структуры водной экосистемы, рыбы аккумулируют металлы в своем организме в течение всего жизненного цикла, отражая тем самым картину загрязнения водоема. В различных органах и тканях накопление тяжелых металлов происходит по-разному. На это существенно влияет видовая принадлежность особи, ее возраст, физиологическое состояние, тип питания, а также условия среды, в которой формируется доза воздействия [255]. В соответствии с требованиями, предъявляемыми Объединенной Комиссией ФАО/ВОЗ по

пищевому кодексу, наиболее важен контроль содержания в рыбе следующих микроэлементов: кадмия, свинца, меди, цинка, ртути [256].

5.1.1. Осетр

Накопление нефтяных углеводородов. Оценка накопления НУ в органах и тканях осетровых рыб проводится с 2003 г. Исследовались печень, гонады, мышцы и жабры. Четкой закономерности в накоплении НУ различными органами не отмечено. Наиболее высокий уровень накопления обнаружен в образцах 2006 г. (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Диапазоны и средние концентрации НУ в органах и тканях осетровых рыб Азовского моря в 2003–2006 гг.

| Годы | Диапазон концентраций, мкг/г | | | | Средние концентрации, мкг/г | | | |
|------|------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------------|--------|-------|-------|
| | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры |
| 2003 | <3 | <3–19 | <3–9 | <3–5 | <3 | 8 | 4 | 4 |
| 2004 | <3 | <3–10 | н/д | <3–15 | <3 | 5 | н/д | 6 |
| 2005 | <3–18 | <3–49 | <3–10 | н/д | 7 | 18 | 4 | н/д |
| 2006 | 22–52 | 3–12 | 23–36 | н/д | 36 | 9 | 30 | н/д |

Суммарное содержание индивидуальных ПАУ в печени осетров менялось от 4,3 до 11,5 нг/г, в гонадах – от 4,7 до 9,0 нг/г, в мышцах – от 1,3 до 2,2 нг/г сырой массы. Средние концентрации составили соответственно 6,4, 7,2, 2,0 нг/г. Массовая доля канцерогенных полиаренов менялась от 2 до 21% и составила в среднем 8,5%. В органах осетров идентифицированы: флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(а)пирен. Максимальные концентрации были обнаружены для фенантрена, трифенилена, флуорантена: их массовые доли в сумме обнаруженных ПАУ составили соответственно 40, 22, 17%. Наиболее часто в исследованных тканях присутствовали фенантрен, пирен, хризен.

Накопление хлорорганических соединений. Мониторинг накопления ХОС в мышцах, жабрах, печени и гонадах осетровых проводится с 1989 г. На протяжении этого времени, несмотря на снижение общего уровня загрязненности среды обитания, содержание ХОП в мышцах и жабрах рыб колебалось в достаточно широком диапазоне: 2–92 и 12–122 мкг/кг сырой массы, соответственно. Но в среднем оставалось примерно на одном уровне. Содержание ХОП в печени и гонадах осетров за рассматриваемый период менялось в еще более широких пределах – 2–487 и 2–960 мкг/кг сырой массы, соответственно (табл. 5.2).

Характеристика накопления ХОП
в печени и гонадах осетров и среднегодовые концентрации ХОП
в воде Азовского моря в 1989–2006 гг.

| Год | Орган рыбы | Диапазон концентра- ций в рыбе, мкг/кг | Средняя концентра- ция в рыбе, мкг/кг | Средняя концентра- ция в воде, нг/л | Средний коэффициент накопления К _{нак.} , 10 ³ |
|------|---------------|---|--|--|---|
| 1989 | Печень | 32–62 | 55 | 52,9 | 1,0 |
| | Гонады | 52–170 | 73 | | 1,4 |
| 1990 | Печень | 6–127 | 63 | 14,0 | 4,4 |
| | Гонады | 101–217 | 142 | | 10 |
| 1994 | Печень | 23–246 | 112 | 27,7 | 4,0 |
| | Гонады | 23–424 | 291 | | 10,5 |
| 1995 | Печень | 5–226 | 63 | 15,5 | 4,1 |
| | Гонады | 2–662 | 271 | | 17,5 |
| 1996 | Печень | 2–487 | 101 | 11,8 | 8,6 |
| | Гонады | 8–579 | 161 | | 13,6 |
| 1997 | Печень | 10–79 | 46 | 4,3 | 10,7 |
| | Гонады | 31–268 | 175 | | 41 |
| 1998 | Печень | 35–264 | 89 | 4,8 | 18,5 |
| | Гонады | 38–261 | 163 | | 34 |
| 1999 | Печень | 9–173 | 52 | 5,8 | 9,0 |
| | Гонады | 130–720 | 260 | | 45 |
| 2000 | Печень | 13–138 | 62 | 7,3 | 8,5 |
| | Гонады | 15–540 | 230 | | 31 |
| 2001 | Печень | 4–163 | 51 | 5,0 | 10,4 |
| | Гонады | 20–463 | 312 | | 62 |
| 2002 | Печень | 16–64 | 34 | 5,1 | 6,7 |
| | Гонады | 151–397 | 303 | | 59 |
| 2003 | Печень | 13–187 | 63 | 7,8 | 8,1 |
| | Гонады | 155–224 | 234 | | 30 |
| 2004 | Печень | 15–145 | 59 | 5,0 | 11,8 |
| | Гонады | 47–546 | 262 | | 58 |
| 2005 | Печень | 8–68 | 46 | 2,7 | 17 |
| | Гонады | 55–455 | 207 | | 77 |
| 2006 | Печень | 80–181 | 124 | 4,3 | 28,8 |
| | Гонады | 43–102 | 86 | | 20 |

Среднегодовые значения концентраций ХОП в печени рыб в эти годы менялись от 34 до 124 мкг/кг сырой массы (рис. 5.1).

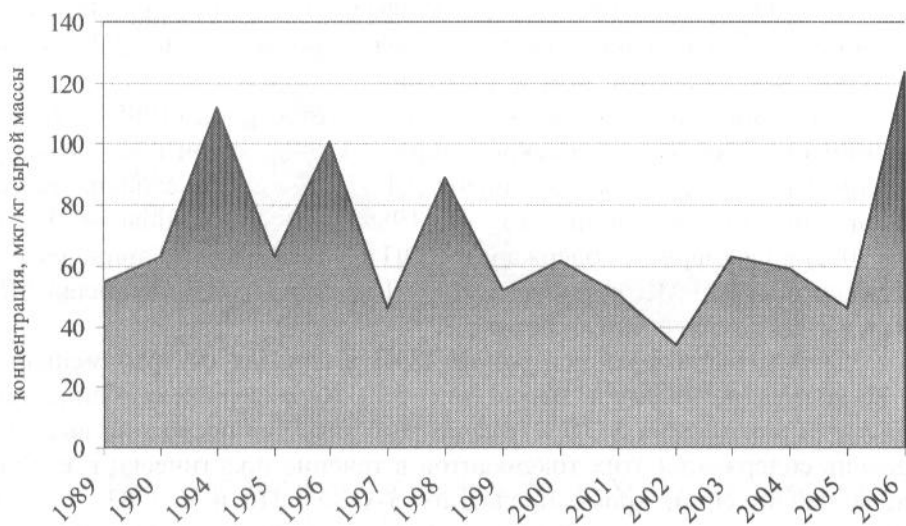


Рис. 5.1. Средние концентрации ХОП в печени осетра в 1989–2006 гг.

Концентрации пестицидов в печени осетров с течением времени постепенно снижались, что коррелирует с динамикой среднего содержания этих веществ в море.

Однако в 2006 г., несмотря на достаточно низкий уровень загрязнения воды, в печени осетров обнаружилось самое высокое содержание пестицидов за последние 15 лет. По видимому, это связано с тем, что в 2006 г. печень отбиралась у очень крупных рыб, вес которых составлял 18,5–34 кг. В то время как в предыдущие годы вес анализируемых рыб в основном не превышал 12 кг, а особи весом в 20 кг были единичными. Известно, что концентрации ХОП линейно зависят от массы рыбы [257].

Коэффициент накопления, отражающий способность гидробионтов и других элементов экосистемы к накоплению загрязняющих веществ, представляет собой отношение содержания вещества в изучаемом объекте, в данном случае в органе рыб, и в среде их обитания: $K_{\text{нак}} = C_{\text{объект}}/C_{\text{вод}}$. В течение всего периода исследований коэффициент накопления ХОП в печени осетров менялся в диапазоне 10^3 – $28,8 \times 10^3$ и в среднем от года к году увеличивался (табл. 5.2).

В диапазон концентраций ХОП, обнаруженных в печени осетров в 1989–2006 гг., не включены концентрации, найденные в печени осетров, выловленных в районе массовой гибели рыб в 1991 г. Тогда при среднем содержании 864 мкг/кг (в 4,3 раза превышающее максимально допустимый уровень – МДУ (200 мкг/кг)) концентрации ХОП изменялись в диапазоне от 100 до 1626 мкг/кг (более 8 МДУ). В компонентном составе пестицидов, зафиксированных в печени этих рыб на долю мета-

болитов ДДТ приходилось 92%, а коэффициент ДДТ/ДДЕ составлял величину 1,05, что говорит скорее о свежем поступлении ДДТ в организм рыб, чем о хроническом загрязнении.

Как отмечалось в главе 4, именно в этот период (1985–1994 гг.) загрязнение акватории Азовского моря ДДТ характеризовалось в основном как «свежее», а коэффициент ДДТ/ДДЕ в сумме стойких пестицидов достигал величины 18. В 1989–1990 гг. основной вклад (80–90%) в суммарном содержании ХОП в печени осетра принадлежал метаболитам ДДТ. Коэффициент ДДТ/ДДЕ в эти годы составлял 0,7–0,8, а к 2000–2006 гг. снизился до 0,2.

Среднегодовые концентрации ХОП в гонадах осетров менялись от 86 до 312 мкг/кг сырой массы (рис. 5.2). Характерной особенностью динамики накопления ХОП в гонадах рыб является постоянно высокий уровень содержания этих токсикантов в течение практически всего периода наблюдений, кроме последних 3-х лет. Но и в 2003–2006 гг. встречались особи с содержанием ХОП, достигающим 580–960 мкг/кг сырой массы (2,9–4,8 МДУ).

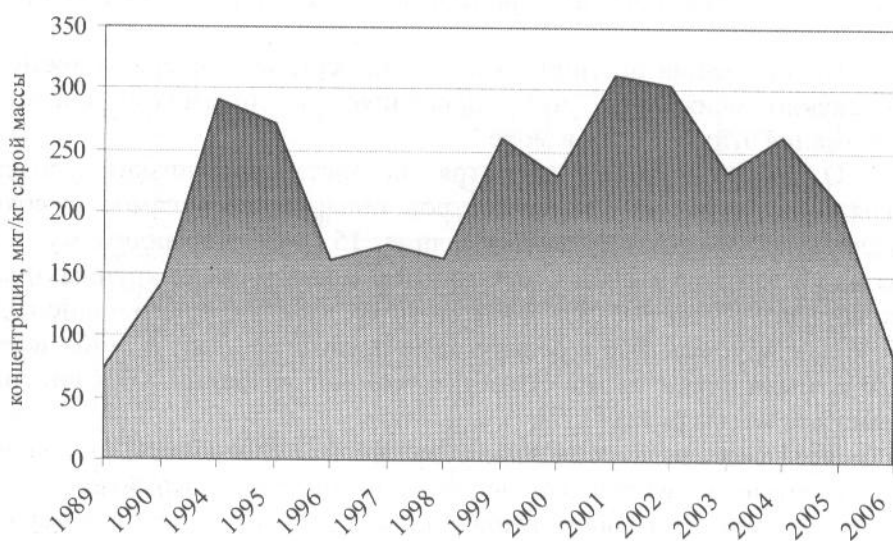


Рис. 5.2. Средние концентрации ХОП в гонадах осетра в 1989–2006 гг.

Наблюдаемое снижение содержания ХОП в гонадах осетра в 2006 г. обусловлено не снижением накопления как такового, а скорее всего, разной степенью зрелости анализируемых гонад. В 2006 г. были отобраны гонады последней – 5-й стадии зрелости, в то время как в остальные годы исследовали гонады 2–3, изредка 4-й стадии. Наши исследования показали, что степень накопления ХОП гонадами осетровых рыб находится в обратно пропорциональной зависимости от стадии их зрелости (рис. 5.3).



Рис. 5.3. Максимальная и средняя концентрации ХОП в гонадах осетров различной стадии зрелости.

В течение всего периода исследований коэффициент накопления ХОП в печени осетра находился в диапазоне 10^3 – 44×10^3 . В 2000–2006 гг. он составил величину 13×10^3 , такую же, как и в 1991–1999 гг. (11×10^3). В гонадах осетра $K_{\text{нак}}$ менялся от $1,4 \times 10^3$ до 77×10^3 , возрастая в среднем из года в год (табл. 5.2, рис. 5.4).

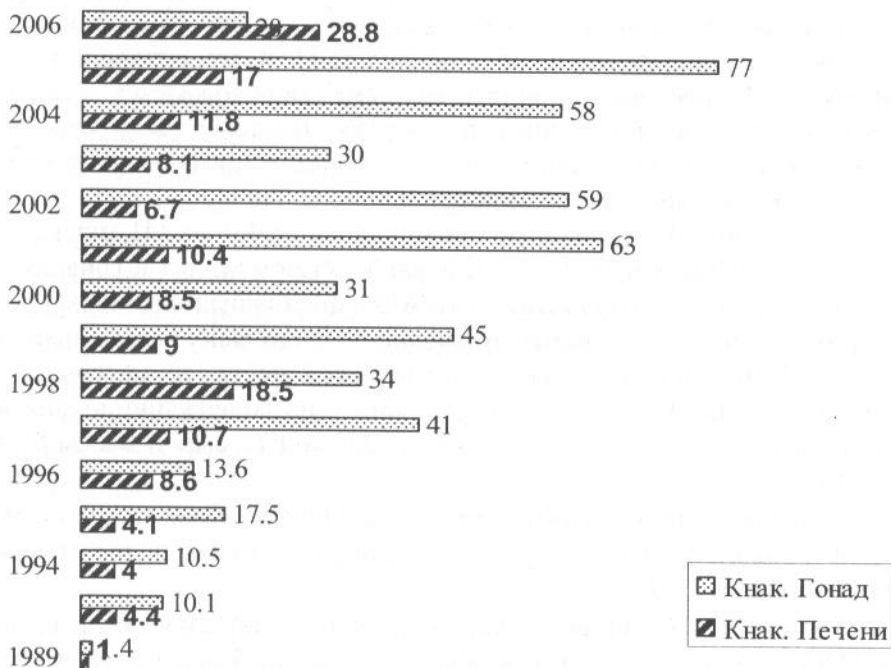


Рис. 5.4. Коэффициенты накопления ($K_{\text{нак}} \times 10^3$) ХОП в гонадах и печени осетра в 1989–2006 гг.

Конечно, степень накопления в гонадах, и других органах зависит от многих факторов: вида рыб, их возраста, физиологического состояния, то есть от всех факторов, которые оказывают влияние на перераспределение липидов в органах и тканях рыб.

В таблице 5.3 представлены среднее содержание ХОП и коэффициенты накопления в донных отложениях и гидробионтах, находящихся на разных уровнях трофической цепи.

Таблица 5.3

Средние концентрации и коэффициенты накопления ХОП в донных отложениях и гидробионтах Азовского моря в 2000–2006 гг.

| Объект исследования | Средняя концентрация, мкг/кг | К _{нак} , 10 ³ |
|---------------------|------------------------------|------------------------------------|
| Донные отложения | 2,1 | 0,4 |
| Моллюски | 3,4 | 0,6 |
| Бычки | 10,8 | 2,0 |
| Осетр (печень) | 50 | 13 |
| Осетр (гонады) | 233 | 48 |

Очевидно, что накопление пестицидов зависит от места гидробионта в трофической цепи. Максимальные уровни наблюдаются в осетровых рыбах. Доказано, что переход ДДТ и его метаболитов от низшего звена трофической цепи к высшему сопровождается возрастанием их концентраций на один порядок [258]. Поэтому для угрозы промысловым популяциям рыб достаточно самых минимальных концентраций этих токсикантов в водной среде.

Содержание ПХБ в осетровых менялось от 4,0 до 341 мкг/кг сырой массы в печени и от 10 до 520 мкг/кг сырой массы в гонадах. В печени они были обнаружены в 40–80% проанализированных проб. Обычно в гонадах содержание токсикантов было выше, чем в печени. Однако в 1991 г. в печени рыб, отловленных в местах их массовой гибели, содержание ПХБ в печени превышало их содержание в гонадах и достигало очень высоких значений – 1380 мкг/кг сырой массы (почти 7 МДУ).

Накопление тяжелых металлов. Определение тяжелых металлов в мышцах, печени, гонадах и жабрах осетровых рыб проводится ежегодно с 1990 г.

Ртуть. В течение всего периода наблюдений случаев превышения МДУ (0,4 мг/кг) ртути в органах и тканях рыб было немного, несмотря на то, что на отдельных участках акватории Азовского моря ее концентрации в воде значительно превышали ПДК (табл. 4.21, 4.22).

Только в 1997 г. в печени самок было обнаружено несколько случаев превышения МДУ (в 1,2 раза), а в остальное время ее содержание находилось в интервале 0,001–0,28 мг/кг сырого веса. Наиболее высокий уровень накопления ртути (по отношению к другим органам и тканям) был зафиксирован у самцов в мышцах, у самок – в печени.

Кадмий. Случаев превышения МДУ (0,2 мг/кг) кадмия в органах и тканях самцов осетров обнаружено не было, и его содержание находилось в интервале 0,001–0,17 мг/кг сырой массы. В печени самок осетра в 1997–1999 г. в 70% проб были обнаружены случаи превышения МДУ до 1,6 раза. В 1997 г. в одной пробе было обнаружено 145 кратное превышение МДУ. В этом же году было обнаружено значительное число случаев превышения МДУ кадмия в икре: в среднем в 15 раз. При этом в течение всего периода наблюдений концентрация кадмия в воде Азовского моря сохранялась низкой. Наиболее высокие уровни накопления были отмечены в печени осетров обоих полов.

Свинец. Превышения МДУ (1,0 мг/кг) свинца в мышцах, жабрах и гонадах осетра зафиксировано не было. В печени самцов в 1994 г. и самок осетра в 1997 г. было отмечено несколько случаев превышения МДУ при среднем уровне накопления 0,002–0,83 мг/кг и 0,002–1,6 мг/кг соответственно. Наибольшее превышение МДУ свинца обнаружено у самцов в печени и молоках.

Цинк. В исследуемый период содержание цинка в организмах рыб менялось от 1,3 до 53 мг/кг сырой массы. В 1994, 1999 и 2001 гг. были зафиксированы случаи превышения МДУ (40 мг/кг) цинка (до 25% от общего числа проб) в печени самцов и самок осетра, а также в икре. Как и для других металлов, наибольшие величины накопления цинка были зафиксированы в печени рыб обоих полов.

Медь. В период наблюдений 1990–2006 гг. число случаев превышения МДУ (10 мг/кг) меди было максимальным по сравнению с другими металлами.

В целом лишь в 2002 и 2006 гг. в органах и тканях осетра не было зафиксировано превышения МДУ ни для одного из металлов. Наибольшее число случаев превышения МДУ было обнаружено в 1994 г., 1997 г. и 2001 г. (табл. 5.4).

В среднем по степени загрязнения тяжелыми металлами органы и ткани осетров располагаются в следующем порядке: печень > гонады > жабры > мышцы.

Таблица 5.4

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях осетра, в 1990, 1994–2006 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1990 | Мышцы | н/д | <u>2,2–6,4</u> 4,3 | н/д | <u>0,03–0,05</u> 0,04 | н/д |
| | Печень | н/д | <u>7,0–15</u> 11 | н/д | <u>0,10–0,12</u> 0,11 | н/д |
| | Гонады | н/д | 15 | н/д | 0,08 | н/д |
| | Жабры | н/д | <u>2,1–4,4</u> 3,2 | н/д | <u>0,06–0,07</u> 0,07 | н/д |
| 1994 | Мышцы | <u>10–18</u> 14 | <u>0,90–2,1</u> 1,6 | <u>0,12–0,94</u> 0,45 | <0,001 | 0,01 |
| | Печень | <u>28–53</u> 37 | <u>6,7–14</u> 9,6 | <u>0,44–1,6</u> 1,0 | <u>0,08–0,15</u> 0,1 | 0,02 |
| | Гонады | <u>10–16</u> 13 | <u>0,90–3,3</u> 2,1 | <u>0,20–0,59</u> 0,34 | <u>0,03–0,04</u> 0,04 | <u>0,02–0,03</u> 0,03 |
| 1996 | Мышцы | <u>1,2–19</u> 3,0 | <u>0,27–6,5</u> 0,96 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 | <u>0,001–0,06</u> 0,003 | <u>0,003–0,08</u> 0,03 |
| | Печень | <u>5,6–27</u> 11 | <u>1,0–13</u> 4,6 | <u>0,01–0,16</u> 0,05 | <u>0,003–0,08</u> 0,03 | <u>0,01–0,11</u> 0,07 |
| | Гонады | <u>4,8–22</u> 13 | <u>0,74–4,6</u> 1,8 | <u>0,004–0,50</u> 0,04 | <u>0,001–0,02</u> 0,01 | <u>0,01–0,10</u> 0,05 |
| 1997 | Мышцы | <u>1,3–21</u> 4,4 | <u>0,27–1,1</u> 0,66 | <u>0,01–0,60</u> 0,06 | <u>0,001–0,09</u> 0,01 | <u>0,004–0,28</u> 0,07 |
| | Печень | <u>0,04–29</u> 14 | <u>0,89–32</u> 6,0 | <u>0,02–1,4</u> 0,14 | <u>0,01–29</u> 1,2 | <u>0,003–0,47</u> 0,07 |
| | Гонады | <u>0,02–31</u> 12 | <u>0,49–3,7</u> 1,6 | <u>0,02–0,28</u> 0,07 | <u>0,001–26</u> 1,5 | <u>0,003–0,20</u> 0,03 |
| 1998 | Мышцы | <u>2,7–3,6</u> 3,1 | <u>0,34–0,76</u> 0,62 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 | <u>0,003–0,01</u> 0,01 | <u>0,02–0,04</u> 0,03 |
| | Печень | <u>8,2–17</u> 13 | <u>1,5–21</u> 7,5 | <u>0,03–0,11</u> 0,05 | <u>0,05–0,21</u> 0,09 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 |
| | Гонады | <u>11–17</u> 13 | <u>1,2–2,8</u> 1,7 | <u>0,01–0,08</u> 0,04 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 |
| 1999 | Мышцы | <u>3,3–9,2</u> 5,6 | <u>0,35–2,0</u> 0,73 | <u>0,01–0,14</u> 0,04 | <u>0,001–0,004</u> 0,002 | <u>0,001–0,05</u> 0,03 |
| | Печень | <u>10–97</u> 27 | <u>2,5–13</u> 6,7 | <u>0,01–0,22</u> 0,07 | <u>0,02–0,31</u> 0,05 | <u>0,02–0,03</u> 0,03 |
| | Гонады | <u>4,3–12</u> 8,0 | <u>0,31–10</u> 2,7 | <u>0,01–0,15</u> 0,05 | <u>0,003–0,01</u> 0,01 | <u>0,02–0,04</u> 0,03 |
| 2000 | Мышцы | <u>2,0–4,6</u> 3,3 | <u>0,78–2,3</u> 1,6 | <u>0,02–0,20</u> 0,09 | <u>0,003–0,05</u> 0,02 | <u>0,01–0,06</u> 0,03 |
| | Печень | <u>8,8–16</u> 13 | <u>3,1–18</u> 12 | <u>0,01–0,21</u> 0,09 | <u>0,01–0,17</u> 0,09 | <u>0,02–0,07</u> 0,04 |
| | Гонады | <u>3,5–18</u> 9,4 | <u>0,60–1,7</u> 1,0 | <u>0,01–0,08</u> 0,03 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | <u>0,003–0,04</u> 0,03 |

Продолжение табл. 5.4

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 2001 | Мышцы | <u>1,5–20</u> 5,2 | <u>0,25–1,9</u> 0,73 | <u>0,002–0,09</u> 0,03 | <u>0,001–0,08</u> 0,03 | <u>0,03–0,06</u> 0,04 |
| | Печень | <u>8,7–44</u> 17 | <u>1,0–28</u> 6,7 | <u>0,002–0,40</u> 0,07 | <u>0,004–0,07</u> 0,03 | <u>0,04–0,07</u> 0,06 |
| | Гонады | <u>1,6–52</u> 10 | <u>0,27–2,1</u> 0,93 | <u>0,002–0,16</u> 0,07 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | <u>0,04–0,09</u> 0,06 |
| | Жабры | <u>2,8–24</u> 9,2 | <u>0,29–2,2</u> 0,83 | <u>0,001–0,18</u> 0,03 | <u>0,001–0,01</u> 0,01 | <u>0,03–0,05</u> 0,04 |
| 2002 | Мышцы | <u>2,9–5,7</u> 4,2 | <u>0,23–0,45</u> 0,36 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 | <u>0,001–0,01</u> 0,01 | <u>0,06–0,08</u> 0,08 |
| | Печень | <u>11–23</u> 17 | <u>5,9–19</u> 10 | <u>0,01–0,09</u> 0,04 | <u>0,01–0,06</u> 0,04 | <u>0,10–0,12</u> 0,11 |
| | Гонады | <u>7,9–24</u> 16 | <u>0,36–1,2</u> 0,77 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 | <u>0,003–0,02</u> 0,01 | <u>0,10–0,12</u> 0,11 |
| | Жабры | <u>5,2–13</u> 9,0 | <u>0,26–0,65</u> 0,41 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 | <u>0,001–0,01</u> 0,01 | <u>0,06–0,10</u> 0,08 |
| 2003 | Мышцы | <u>1,8–7,0</u> 5,4 | <u>0,38–2,0</u> 0,92 | <u>0,02–0,06</u> 0,04 | <u>0,004–0,02</u> 0,01 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 |
| | Печень | <u>11–20</u> 17 | <u>2,0–11</u> 6,2 | <u>0,03–0,06</u> 0,05 | <u>0,03–0,09</u> 0,06 | <u>0,02–0,05</u> 0,04 |
| | гонады | <u>8,9–24</u> 14 | <u>0,21–1,0</u> 0,73 | <u>0,04–0,41</u> 0,14 | <u>0,02–0,03</u> 0,02 | <u>0,03–0,08</u> 0,05 |
| | Жабры | <u>10–19</u> 14 | <u>0,40–0,97</u> 0,63 | <u>0,02–0,03</u> 0,03 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 |
| 2004 | Мышцы | <u>1,1–4,3</u> 2,5 | <u>0,12–0,73</u> 0,34 | <u>0,01–0,04</u> 0,02 | <u>0,002–0,01</u> 0,004 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 |
| | Печень | <u>2,9–19</u> 12 | <u>0,75–11</u> 3,9 | <u>0,01–0,08</u> 0,04 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 | <u>0,02–0,08</u> 0,05 |
| | Гонады | <u>2,0–12</u> 7,1 | <u>0,17–0,58</u> 0,34 | <u>0,01–0,06</u> 0,02 | <u>0,002–0,004</u> 0,003 | <u>0,002–0,09</u> 0,04 |
| | Жабры | <u>2,3–9,8</u> 5,2 | <u>0,13–0,62</u> 0,43 | <u>0,004–0,08</u> 0,02 | <u>0,002–0,01</u> 0,004 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 |
| 2005 | Мышцы | <u>2,0–16</u> 6,2 | <u>0,16–1,0</u> 0,38 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 | <u>0,001–0,01</u> 0,003 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 |
| | Печень | <u>6,0–28</u> 16 | <u>1,6–16</u> 6,2 | <u>0,03–0,10</u> 0,05 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 |
| | Гонады | <u>2,4–19</u> 9,8 | <u>0,24–0,65</u> 0,40 | <u>0,02–0,09</u> 0,04 | <u>0,001–0,01</u> 0,004 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 |
| 2006 | Мышцы | <u>1,9–3,8</u> 2,7 | <u>0,26–0,58</u> 0,44 | <u>0,05–0,83</u> 0,30 | <u>0,001–0,003</u> 0,003 | н/д |
| | Печень | <u>5,7–17</u> 12 | <u>2,1–5,9</u> 4,0 | <u>0,03–0,05</u> 0,04 | <u>0,03–0,25</u> 0,15 | н/д |
| | Гонады | <u>7,6–18</u> 12 | <u>0,69–2,8</u> 1,2 | <u>0,04–0,44</u> 0,11 | <u>0,003–0,005</u> 0,004 | н/д |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,2 | 0,4 |

В рассматриваемый период исследований среднее содержание большинства контролируемых металлов во всех типах анализируемого биоматериала уменьшалось. Такая тенденция характерна и для меди,

которая в организме рыб присутствовала в достаточно высоких абсолютных концентрациях (рис. 5.5).

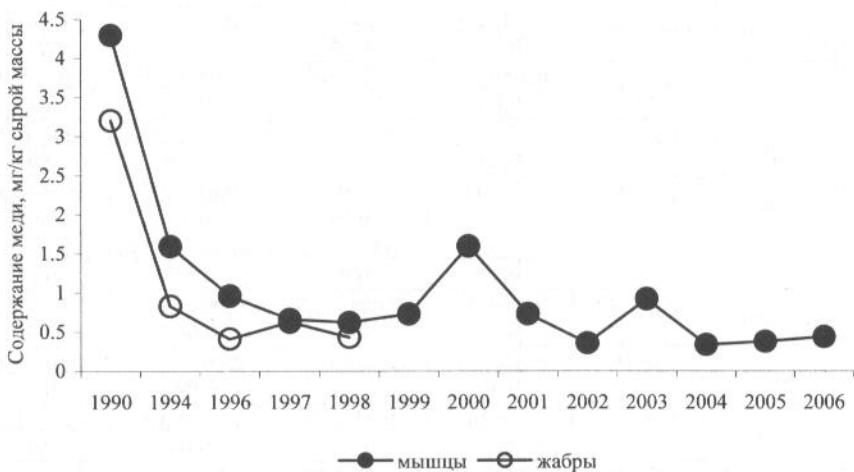
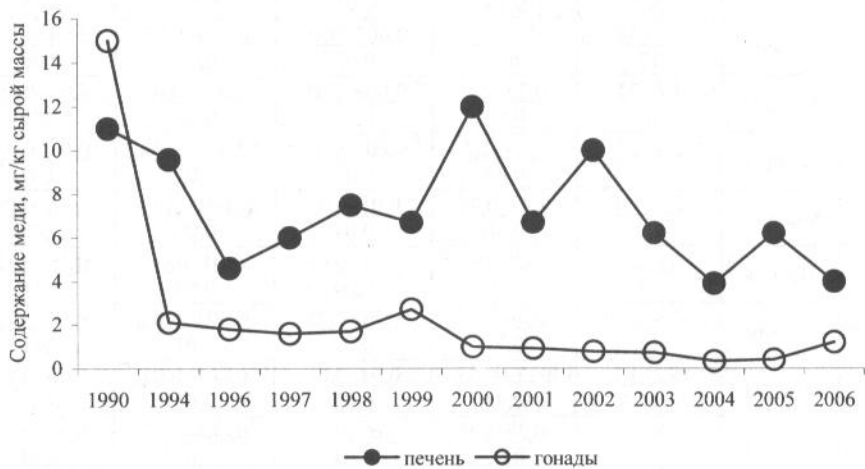


Рис. 5.5. Накопление меди в органах и тканях осетра, 1990–2006 гг.

Несколько отлична динамика накопления ртути (рис. 5.6). Реального снижения ее содержания в органах и тканях осетра (кроме жабр) не отмечено.

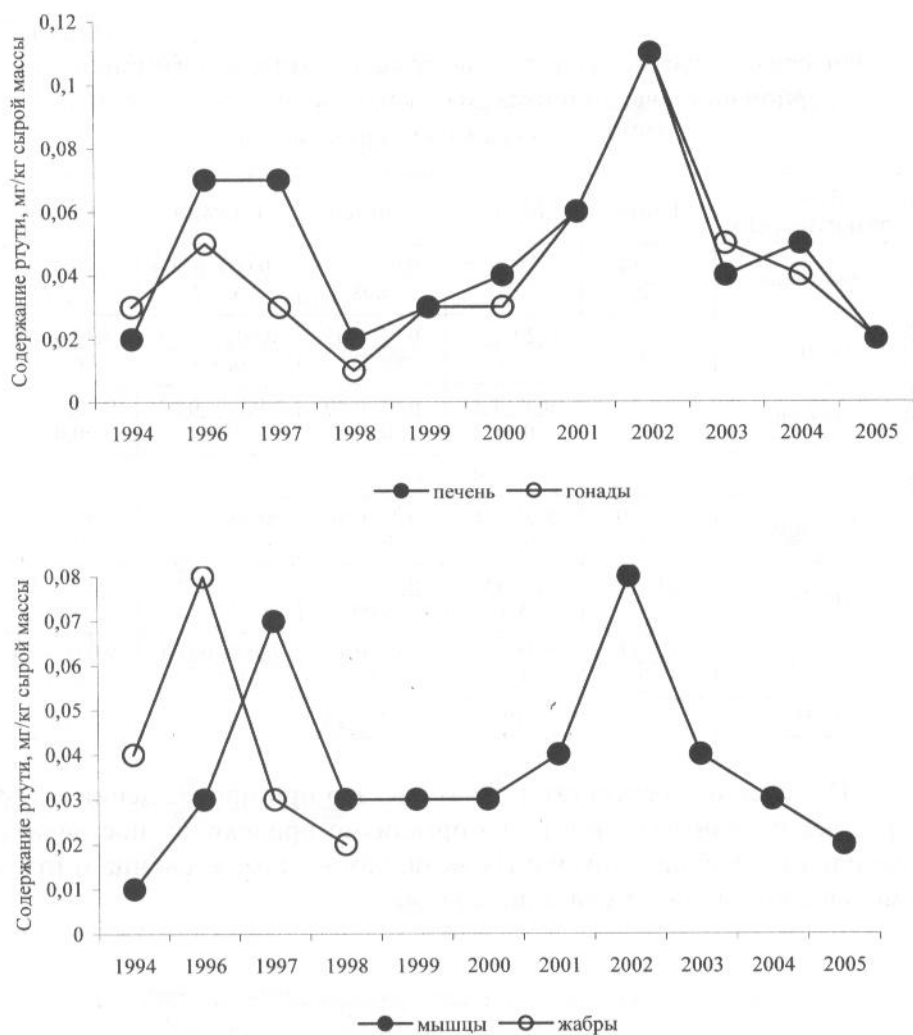


Рис. 5.6. Накопление ртути в органах и тканях осетра, 1994–2006 гг.

С 1990 по 2006 г. проводился периодический контроль накопления некоторых элементов на ранних стадиях развития рыб: эмбрионы в период выклева, личинки, мальки и молодь (самки) (табл. 5.5). Незначительное превышение МДУ было зафиксировано только для меди.

Таблица 5.5

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в эмбрионах в период выклева, личинках, мальках и молоди осетра (самки), 1990–2006 гг., мг/кг сырой массы

| Стадия развития рыб | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|---------------------|---------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------|---------------------------|
| Эмбрионы | $\frac{17-34}{22}$ | $\frac{1,2-2,2}{1,6}$ | $\frac{0,02-0,13}{0,08}$ | $\frac{<0,001-0,004}{0,002}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,01}$ |
| Личинки | $\frac{24-40}{35}$ | $\frac{0,29-2,1}{1,4}$ | $\frac{0,01-0,03}{0,03}$ | $\frac{0,002-0,004}{0,003}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ |
| Мальки | $\frac{10-35}{16}$ | $\frac{0,05-1,1}{0,56}$ | $\frac{0,01-0,50}{0,04}$ | $\frac{<0,001-0,02}{0,01}$ | $\frac{0,002-0,03}{0,01}$ |
| молодь | | | | | |
| Мышцы | $\frac{6,8-40}{17}$ | $\frac{0,05-2,1}{0,37}$ | $\frac{0,01-0,50}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,02}{0,01}$ | $\frac{0,002-0,03}{0,07}$ |
| Печень | $\frac{11-21}{14}$ | $\frac{1,0-11}{4,4}$ | $\frac{0,02-0,34}{0,09}$ | $\frac{0,03-0,20}{0,09}$ | $\frac{0,01-0,15}{0,07}$ |
| Икра | $\frac{12-34}{20}$ | $\frac{0,71-2,2}{1,4}$ | $\frac{0,01-0,18}{0,05}$ | $\frac{0,002-0,004}{0,003}$ | $\frac{0,001-0,04}{0,01}$ |
| МДУ | 40 | 10 | 1,0 | 0,2 | 0,4 |

Полученные результаты показали, что при прохождении осетра через все стадии развития в его организме происходит постепенное накопление наиболее токсичных металлов – кадмия, свинца и ртути, в меньшей степени – меди и цинка (рис. 5.7).

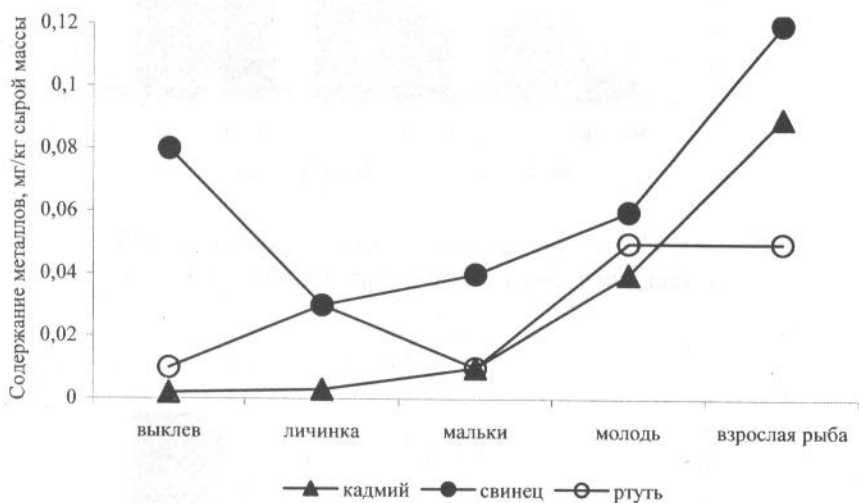
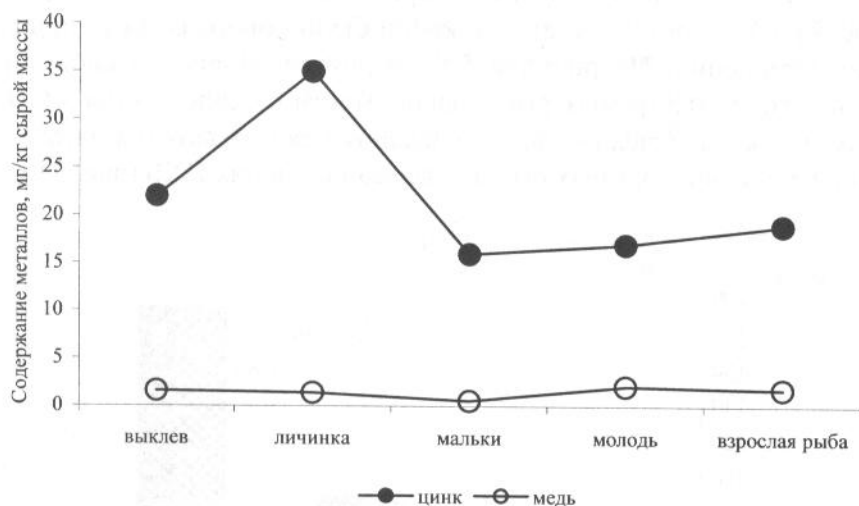


Рис. 5.7. Динамика накопления тяжелых металлов в процессе жизненного цикла самок осетра

Влияние токсикантов на патологические изменения в организме осетров. В 2005–2006 гг. проведены исследования по выявлению воздействия токсикантов на физиологическое состояние исследуемых рыб. Наряду с определением накопления токсикантов в органах и тканях рыб были проведены гистопатологические исследования состояния печени, гонад и элементов крови. Наиболее сильное воздействие на состояние осетров оказывают хлорорганические соединения [259].

У рыб, накопление ХОП в которых было повышенным (в гонадах до 9 раз), в органах, тканях и крови были обнаружены патологические изменения. На рисунке 5.8 представлена оценка состояния печени и гонад осетровых рыб в зависимости от содержания ХОП в тканях. Так же отмечена четкая корреляция между наличием патологических изменений в органах рыб и содержанием в них ПХБ (рис. 5.9).

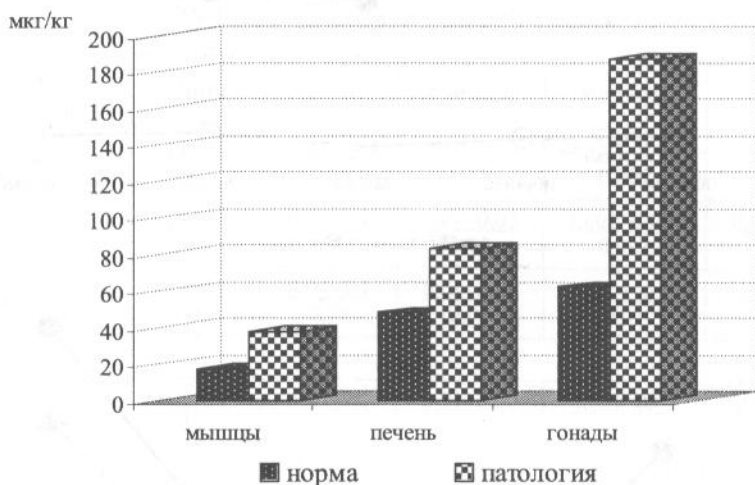


Рис. 5.8. Состояние органов и тканей осетровых рыб в зависимости от степени накопления ХОП

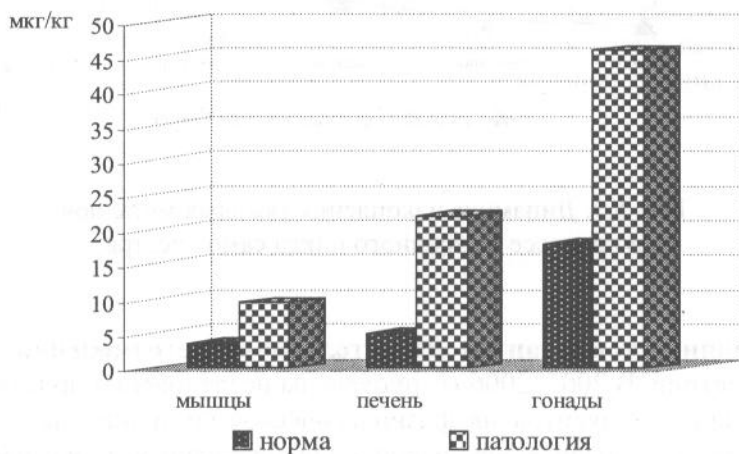


Рис. 5.9. Состояние органов и тканей осетровых рыб в зависимости от среднего содержания ПХБ

Патологические изменения наблюдаются в органах и тканях рыб в случае повышенного содержания в них нефтяных углеводов. У особей с выраженными физиолого-биохимическими изменениями накопление углеводов в печени, гонадах и мышцах было в 1,8–4,5 раза выше, чем у тех, где эти изменения отсутствовали (табл. 5.6).

Таблица 5.6

Средние концентрации НУ в органах и тканях осетровых рыб с патологией и без патологии, мкг/г сырого веса

| Орган | Наличие физиолого-биохимических изменений | Без изменений |
|--------|---|---------------|
| Печень | 12 | 4 |
| Гонады | 14 | 8 |
| Мышцы | 12 | 4 |

Явно выраженная подобная взаимосвязь для тяжелых металлов пока не установлена. Однако при оценке загрязненности икры осетров обнаружилось повышенное содержание свинца в гонадах рыб, имевших патологические изменения органов (табл. 5.7).

Таблица 5.7

Среднее содержание тяжелых металлов в икре осетров, мг/кг сырой массы

| Состояние рыб | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий |
|-----------------------|------|------|--------|--------|
| Без патологии органов | 10 | 1,2 | 0,06 | 0,01 |
| С патологией органов | 9,0 | 1,0 | 0,44 | 0,003 |

5.1.2. Севрюга

Накопление ХОС. Концентрации ХОП в печени и гонадах севрюги в период наблюдений с 1989 по 2003 гг. находились в пределах 15–859 и 28–810 мкг/кг сырой массы, соответственно (табл. 5.8).

По мере снижения уровня загрязненности Азовского моря накопление ХОП в печени рыб уменьшилось в среднем с 268 до 59 мкг/кг, а в гонадах осталось практически без изменений (табл. 5.8, рис. 5.10 и 5.11).

Таблица 5.8
 Диапазон и средние концентрации ХОП и ПХБ в органах
 и тканях севрюги в 1989–2003 гг.

| Годы | Орган рыбы | ХОП | | | ПХБ |
|------------|---------------|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|
| | | Диапазон, мкг/кг | Средняя, мкг/кг | $K_{\text{нак}}, 10^3$ | Диапазон, мкг/кг |
| 1989, 1990 | Печень | 43–859 | 268 | 8 | 70–400 |
| | Гонады | 34–810 | 275 | 8 | 85–520 |
| 1994, 1995 | Печень | 51–268 | 205 | 9,5 | 5–102 |
| | Гонады | 62–384 | 234 | 14 | 8–124 |
| 2000, 2003 | Печень | 15–138 | 59 | 7,8 | 7,4–106 |
| | Гонады | 28–524 | 240 | 32 | 13–172 |

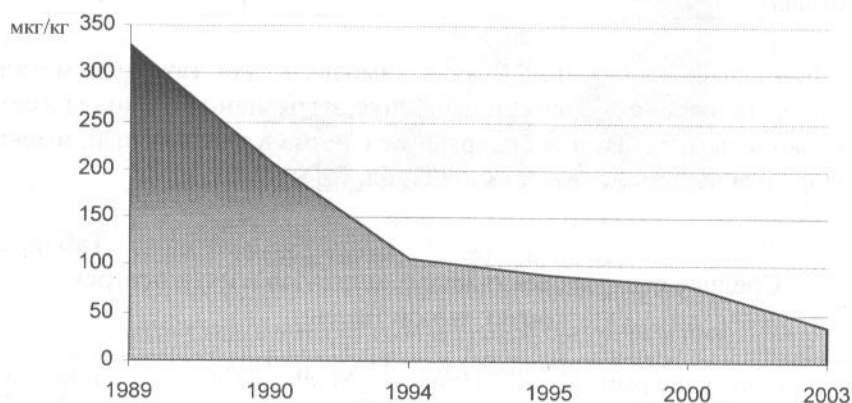


Рис. 5.10. Средние концентрации ХОП в печени севрюги в 1989–2003 гг.

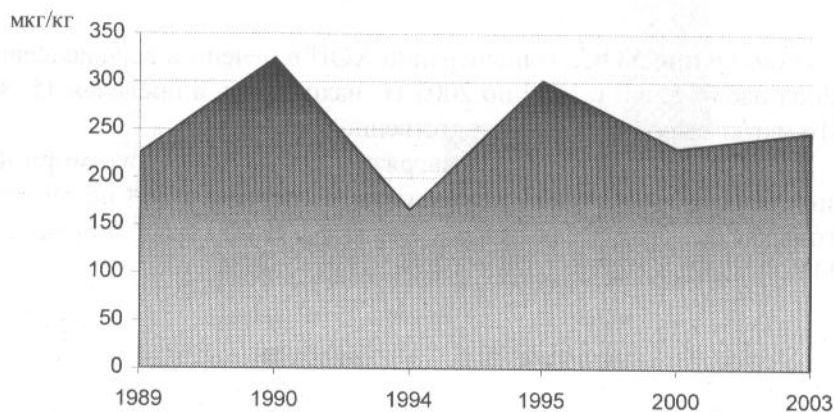


Рис. 5.11. Средние концентрации ХОП в гонадах севрюги в 1989–2003 гг.

Характер динамики содержания пестицидов в органах и тканях севрюги в целом аналогичен отмеченному для осетров. Некоторые различия обусловлены индивидуальными особенностями питания этих видов рыб. Коэффициент накопления ($K_{\text{нак}}$) ХОП в печени в различные годы менялся в пределах $(3,9-14,9) \times 10^3$ (рис. 5.12). В гонадах $K_{\text{нак}}$ был того же порядка $(4,3-31,8) \times 10^3$ и в среднем к концу наших наблюдений вырос почти в 10 раз.

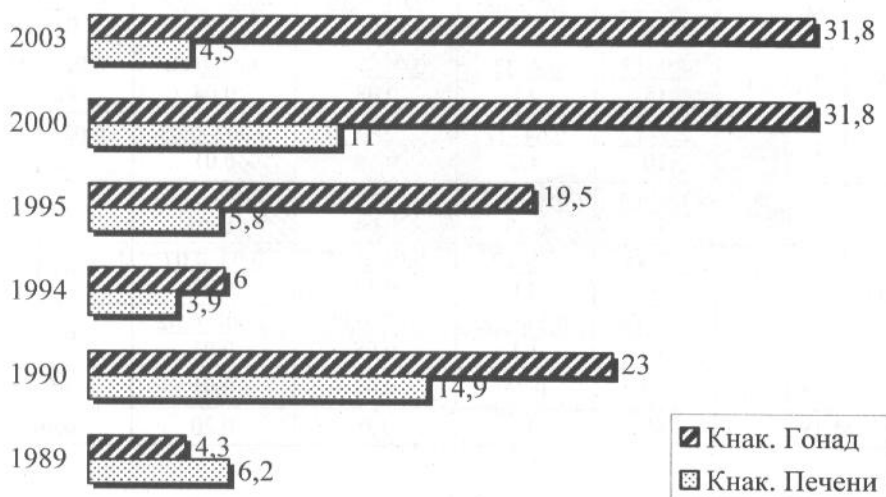


Рис. 5.12. Коэффициенты накопления ($K_{\text{нак}} \times 10^3$) ХОП в гонадах и печени севрюги в 1989–2003 гг.

Содержание ПХБ в печени севрюги в рассматриваемый период менялось в диапазоне от 7,4 до 400 мкг/кг, в гонадах – от 13 до 520 мкг/кг сырой массы (табл. 5.8). Максимальное накопление этих токсикантов отмечено в период наибольшего загрязнения Азовского моря ПХБ (1989–1990 гг.).

Накопление тяжелых металлов. Накопление тяжелых металлов в органах и тканях севрюги отслеживалось в период с 1995 по 2003 г. В этот период содержание цинка в органах и тканях севрюги находилось в интервале 2,5–44, меди – 0,24–16, свинца – 0,01–0,35, кадмия – 0,002–0,08 и ртути – 0,02–0,04 мг/кг сырой массы, соответственно. В некоторых пробах только для меди и цинка отмечено превышение МДУ (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях севрюги, 1995–2003 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|-----------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1995 | Мышцы | 7,4 | 0,71 | 0,06 | 0,01 | 0,04 |
| | Печень | 17 | 16 | 0,05 | 0,10 | 0,06 |
| 2000 | Мышцы | <u>2,5–7,1</u> 3,9 | <u>0,63–3,2</u> 1,1 | <u>0,01–0,10</u> 0,05 | <u>0,002–0,02</u> 0,01 | <u>0,02–0,05</u> 0,03 |
| | Печень | <u>7,9–17</u> 15 | <u>6,4–33</u> 23 | <u>0,03–0,18</u> 0,08 | <u>0,02–0,08</u> 0,04 | <u>0,02–0,05</u> 0,04 |
| | Гонады | <u>2,7–17</u> 10 | <u>0,64–27</u> 4,6 | <u>0,02–0,70</u> 0,14 | <u>0,002–0,03</u> 0,01 | <u>0,02–0,05</u> 0,03 |
| 2003 | Мышцы | <u>3,9–6,4</u> 5,3 | <u>0,46–1,7</u> 0,48 | <u>0,03–0,05</u> 0,04 | <u>0,002–0,003</u> 0,003 | н/д |
| | Печень | <u>27–44</u> 31 | <u>5,5–17</u> 13 | <u>0,06–0,35</u> 0,19 | <u>0,03–0,07</u> 0,05 | 0,04 |
| | Гонады | <u>6,2–15</u> 12 | <u>0,57–2,8</u> 1,1 | <u>0,07–0,08</u> 0,08 | <u>0,002–0,02</u> 0,01 | 0,04 |
| | Жабры | 2,5 | 0,24 | 0,03 | 0,01 | н/д |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

5.1.3. Белуга

Анализ токсикантов в органах и тканях самцов и самок белуги проведен в 1992 г. Содержание ХОП в мышцах, печени и гонадах находилось в пределах 138–292, 221–1422 и 232–888 мкг/кг сырой массы, соответственно. Наблюдаемые в тканях рыб концентрации пестицидов превышали величину МДУ в 1,2–7,1 раза. Наибольшее накопление ХОП отмечено в печени белуги, наименьшее – в мышцах (табл. 5.10).

Таблица 5.10

Диапазон и средние концентрации ХОП в белуге, выловленной в Азовском море в 1992 г., мкг/кг сырой массы

| Исследуемая ткань | Самки | | Самцы | |
|-------------------|----------|---------|----------|---------|
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее |
| Мышцы | 252–292 | 273 | 138–250 | 194 |
| Печень | 221–262 | 241 | 511–1422 | 966 |
| Гонады | 321–888 | 600 | 232–420 | 326 |

Степень накопления пестицидов тканями самок и самцов отличалась: в печени самцов концентрации ХОП были намного выше, чем у самок, а в гонадах – наоборот (рис. 5.13).

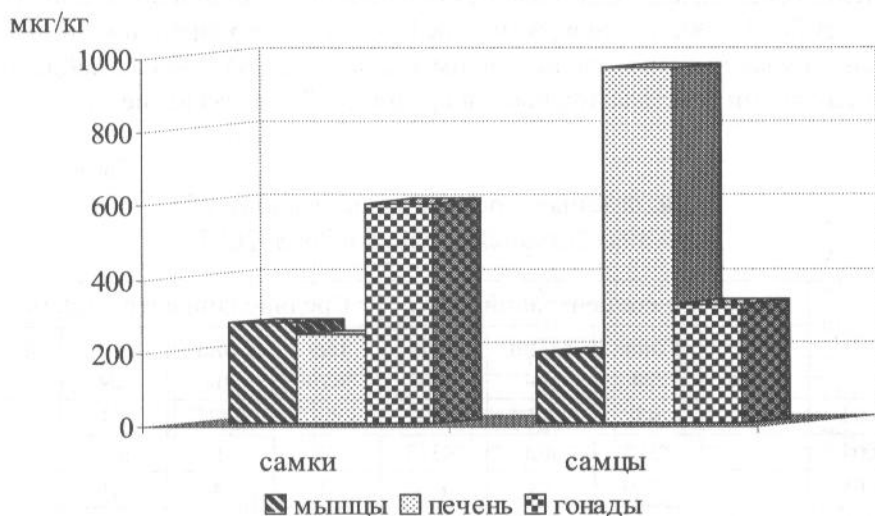


Рис. 5.13. Средние концентрации ХОП в тканях самок и самцов белуги в 1992 г.

Содержание цинка, свинца и кадмия в органах и тканях белуги не превышало МДУ. А для меди такое превышение было зафиксировано: в печени самок – до 3,6 раза, самцов – до 2,5 раза (табл. 5.11).

Таблица 5.11

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях белуги, мг/кг сырой массы

| Пол рыбы | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий |
|----------|--------|------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Самки | Мышцы | 0,80 | 0,29 | 0,10 | <0,001 |
| | Печень | 6,2 | $\frac{6,3-36}{19}$ | $\frac{0,01-0,31}{0,20}$ | $\frac{<0,001-0,18}{0,07}$ |
| | Гонады | 4,5 | $\frac{0,53-3,4}{1,8}$ | $\frac{<0,01-0,71}{0,28}$ | $\frac{<0,001-0,02}{0,01}$ |
| Самцы | Мышцы | н/д | $\frac{0,82-3,4}{2,1}$ | $\frac{0,07-0,20}{0,14}$ | <0,001 |
| | Печень | н/д | $\frac{5,3-25}{15}$ | $\frac{0,08-0,50}{0,29}$ | $\frac{0,02-0,12}{0,07}$ |
| | Гонады | н/д | $\frac{0,94-1,5}{0,80}$ | $\frac{0,13-0,34}{0,24}$ | 0,01 |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 |

5.1.4. Судак

Накопление нефтяных углеводородов. Оценку накопления НУ в печени, гонадах, мышцах и жабрах судаков проводили в 2003–2006 гг.

В 2003–2005 гг. содержание нефтяных углеводородов в органах и тканях судаков было очень низким (табл. 5.12). В 2006 г. найденные концентрации токсикантов были в среднем в 2,5–6 раз выше.

Таблица 5.12

Диапазоны и средние концентрации НУ
в органах и тканях судаков в 2003–2006 гг.

| Годы | Диапазон концентраций, мкг/г | | | | Средние концентрации, мкг/г | | | |
|------|------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------------|--------|-------|-------|
| | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры |
| 2003 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 |
| 2004 | <3 | <3–3 | н/д | <3–3 | <3 | 3 | н/д | 3 |
| 2005 | <3–4 | <3–9 | <3 | н/д | 3 | 4 | <3 | н/д |
| 2006 | 3–33 | 3–18 | 4–15 | н/д | 18 | 10 | 9 | н/д |

Среднее содержание ПАУ в мышцах судака составило 7,4, в печени – 38 нг/г сырой массы. Аномально высокая концентрация суммы ПАУ обнаружена в мозговой ткани – 175 нг/г. Массовая доля канцерогенных соединений менялась от 6,5 до 13,2%. Среди обнаруженных полиаренов идентифицированы: флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, бенз(ɡ,һ,і)перилен. Максимальные концентрации обнаружены для трифенилена, флуорантена, фенантрена: их массовые доли в сумме обнаруженных ПАУ составили соответственно 39, 28, 15%. Фенантрен, флуорантен, пирен, хризен обнаружены во всех исследованных органах и тканях судаков.

Накопление ХОС. Мониторинг содержания ХОП в мышцах, жабрах, печени, гонадах и мозговой ткани проводился в период с 1990–2006 гг.

За исследуемый период концентрации пестицидов в жабрах судака менялись в пределах 5–105, мышцах – 2–36, печени – 27–1376, гонадах – 1–2240 мкг/кг сырой массы. В таблице 5.13 представлены средние концентрации ХОП в органах и тканях исследуемых рыб.

Таблица 5.13

Средние концентрации ХОП в органах и тканях судака в 1990-2006 гг.,
мкг/кг сырой массы

| Год | Жабры | Мышцы | Печень | Гонады | Мозг |
|------|-------|-------|--------|--------|------|
| 1990 | н/д | н/д | 720 | 1250 | н/д |
| 1991 | н/д | 26 | 108 | 125 | 3830 |
| 1994 | н/д | 6 | 21 | 82 | 966 |
| 1995 | н/д | 8,5 | 71 | н/д | 660 |
| 2000 | н/д | н/д | 155 | 93 | н/д |
| 2001 | 64 | 34 | 250 | 34 | н/д |
| 2002 | 8,8 | 23 | 201 | 77 | н/д |
| 2003 | 40 | 6,4 | 40 | 48 | н/д |
| 2004 | 2,1 | 12 | 103 | 40 | н/д |
| 2005 | н/д | 16 | 39 | 19 | 142 |
| 2006 | н/д | н/д | 147 | 83 | н/д |

Наиболее высокое содержание пестицидов в печени судака было обнаружено в особях в 1990, 2001 и 2002 гг. – до 3,6 МДУ. В 2006 г., несмотря на достаточно низкий уровень загрязнения водной среды, в печени и гонадах судака было обнаружено высокое содержание ХОП (рис. 5.14).



Рис. 5.14. Средние концентрации ХОП в органах и тканях судака

В особях судаков, выловленных в 1991 г., в мозге были обнаружены аномально высокие концентрации ХОП – от 1300 до 6860 мкг/кг, которые

в среднем составили около 3330 мкг/кг сырой массы, что более чем в 16 раз превышало МДУ. Хотя в остальные годы подобного факта отмечено не было, содержание ХОП в мозговой ткани всегда было в 5–10 раз выше, чем даже в печени, которая всегда наиболее загрязнена по сравнению с другими органами. По мнению некоторых авторов [260] уровень содержания пестицидов в мозговой ткани отражает «историю» загрязнения организма в течение всего жизненного цикла особи, тогда как содержание токсикантов в печени характеризует состав и уровень загрязнения в ближайшее время онтогенеза.

Концентрации ПХБ в жабрах судака менялись в диапазоне от 19,3 до 552, мышцах – от 6 до 93, печени – от 16 до 216, гонадах – от 3 до 217 мкг/кг сырой массы. В печени и гонадах судака ПХБ обнаружены у 70–80%, в жабрах – у 50%, в мышцах – у 30% проанализированных рыб.

Накопление тяжелых металлов. Определение тяжелых металлов в мышцах, печени, гонадах и жабрах судака проводили, ежегодно начиная с 1991 г. (табл. 5.14).

Несмотря на достаточно высокий уровень загрязнения ртутью вод Азовского моря, в течение всего периода наблюдений примеров превышения МДУ этого металла в органах и тканях, как самок, так и самцов судака, обнаружено не было. Было выявлено несколько случаев превышения МДУ кадмия: в 1991 и в 2004 г. (до 2 МДУ). При этом концентрация кадмия в воде Азовского моря в течение всего периода наблюдений сохранялась достаточно низкой.

Случаев превышения МДУ свинца в органах и тканях судака зафиксировано не было. Его содержание в организме самцов не превышало 1,9 мг/кг, самок – 3,7 мг/кг сырой массы. Наиболее высокие уровни накопления свинца были отмечены в печени рыб обоих полов.

Так же в исследуемый период не было отмечено случаев превышения МДУ для меди, хотя концентрации ее в воде были в некоторые годы достаточно высоки. Содержание меди колебалось от 0,17 до 9,7 мг/кг у самцов и от 0,15 до 5,0 мг/кг у самок.

Были отмечены случаи превышения МДУ цинка, несмотря на то, что концентрация его в воде Азовского моря отличалась стабильностью и случаев превышения ПДК в период наблюдения 1991–2006 гг. отмечено не было.

Таким образом, в течение всего периода наблюдений превышение МДУ в различных органах и тканях судака отмечалось в разные годы только для цинка и кадмия

Таблица 5.14

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях судака, 1991–2006 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1991 | Мышцы | н/д | <u>0,33–0,79</u> 0,54 | <u>0,11–0,60</u> 0,34 | <u>0,01–0,37</u> 0,19 | <u>0,05–0,19</u> 0,11 |
| | Печень | н/д | <u>1,2–4,1</u> 1,7 | <u>0,08–1,9</u> 1,0 | <u>0,42–0,49</u> 0,46 | <u>0,06–0,07</u> 0,06 |
| | Гонады | н/д | <u>0,66–1,7</u> 1,2 | <u>0,06–0,56</u> 0,22 | <u>0,06–0,39</u> 0,16 | <u>0,02–0,33</u> 0,13 |
| 1992 | Печень | н/д | <u>1,1–9,7</u> 3,6 | <u>0,12–3,7</u> 0,86 | <u>0,01–0,06</u> 0,04 | н/д |
| | Гонады | н/д | <u>0,68–5,0</u> 1,5 | <u>0,06–1,9</u> 0,80 | <u>0,002–0,08</u> 0,02 | н/д |
| 1993 | Мышцы | <u>4,0–7,6</u> 5,2 | <u>0,21–0,44</u> 0,28 | <u>0,17–0,52</u> 0,31 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 | <u>0,01–0,09</u> 0,05 |
| | Печень | <u>4,1–5,9</u> 5,2 | <u>0,69–3,7</u> 1,5 | <u>0,15–0,39</u> 0,26 | <u>0,03–0,14</u> 0,07 | <u>0,01–0,05</u> 0,04 |
| | Гонады | н/д | <u>0,79–1,8</u> 1,1 | <u>0,10–0,37</u> 0,30 | <u>0,004–0,01</u> 0,01 | н/д |
| | Жабры | <u>3,6–7,8</u> 4,8 | <u>0,29–0,49</u> 0,38 | <u>0,48–1,1</u> 0,73 | <u>0,02–0,09</u> 0,04 | <u>0,01–0,06</u> 0,03 |
| 1994 | Мышцы | 4,6 | 0,78 | 0,58 | 0,06 | 0,32 |
| | Печень | <u>10–20</u> 14 | <u>1,3–1,8</u> 1,5 | <u>0,11–0,13</u> 0,12 | <u>0,04–0,08</u> 0,06 | <u>0,03–0,05</u> 0,04 |
| | Гонады | 7,0 | 1,3 | <0,01 | 0,01 | 0,07 |
| 1996 | Мышцы | <u>5,8–7,0</u> 6,3 | <u>0,31–0,36</u> 0,33 | <u>0,03–0,07</u> 0,05 | <u>0,002–0,004</u> 0,004 | <u>0,02–0,04</u> 0,03 |
| | Печень | <u>13–16</u> 15 | <u>4,1–4,6</u> 4,3 | <u>0,02–0,05</u> 0,04 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 |
| | Гонады | <u>9,1–13</u> 11 | <u>0,65–0,90</u> 0,83 | <u>0,02–0,07</u> 0,04 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 |
| 1997 | Мышцы | <u>1,7–6,2</u> 4,2 | <u>0,10–0,42</u> 0,23 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 | <u>0,001–0,07</u> 0,003 | <u>0,01–0,08</u> 0,04 |
| | Печень | <u>8,3–116</u> 25 | <u>0,88–2,4</u> 1,6 | <u>0,02–0,08</u> 0,05 | <u>0,03–0,11</u> 0,06 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 |
| | Гонады | <u>11–22</u> 16 | <u>0,52–0,84</u> 0,67 | <u>0,02–0,88</u> 0,19 | <u>0,001–0,01</u> 0,01 | <u>0,01–0,04</u> 0,02 |
| 2000 | Мышцы | <u>4,1–12</u> 6,5 | <u>0,17–1,4</u> 0,44 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 | <u>0,001–0,12</u> 0,04 | <u>0,02–0,06</u> 0,03 |
| | Печень | <u>8,5–17</u> 13 | <u>1,0–1,8</u> 1,4 | <u>0,01–0,07</u> 0,03 | <u>0,01–0,17</u> 0,11 | <u>0,02–0,07</u> 0,05 |
| | Гонады | <u>7,4–26</u> 16 | <u>0,37–1,1</u> 0,85 | <u>0,01–0,07</u> 0,03 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | <u>0,01–0,05</u> 0,04 |
| | Жабры | <u>9,0–29</u> 15 | <u>0,58–2,7</u> 1,2 | <u>0,01–0,08</u> 0,05 | <u>0,01–0,08</u> 0,03 | <u>0,03–0,04</u> 0,04 |
| 2001 | Мышцы | <u>4,2–13</u> 5,8 | <u>0,13–0,40</u> 0,25 | <u>0,01–0,05</u> 0,02 | <0,001 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| | Печень | $\frac{1,8-30}{2,4}$ | $\frac{0,96-1,9}{1,3}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,03}$ | $\frac{0,02-0,07}{0,05}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | Гонады | $\frac{36-69}{45}$ | $\frac{0,34-1,0}{0,54}$ | $\frac{0,01-0,06}{0,02}$ | $\frac{0,001-0,003}{0,002}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | Жабры | $\frac{23-59}{29}$ | $\frac{0,22-0,32}{0,28}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ | <0,001 | $\frac{0,01-0,02}{0,01}$ |
| 2002 | Мышцы | 3,7 | 0,26 | 0,02 | 0,003 | 0,10 |
| | Печень | 9,7 | 2,5 | 0,03 | 0,09 | 0,11 |
| | Гонады | 26 | 1,3 | 0,06 | 0,004 | 0,10 |
| | Жабры | 7,4 | 0,60 | 0,04 | 0,003 | 0,09 |
| 2003 | Мышцы | $\frac{5,4-8,5}{7,5}$ | $\frac{0,26-1,6}{0,56}$ | $\frac{<0,01-0,05}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,03}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ |
| | Печень | $\frac{7,5-18}{11}$ | $\frac{1,5-1,8}{1,7}$ | $\frac{0,03-0,04}{0,04}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ | $\frac{0,02-0,04}{0,02}$ |
| | Гонады | $\frac{12-93}{35}$ | $\frac{0,75-2,2}{1,0}$ | $\frac{0,01-0,12}{0,06}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,03-0,04}{0,04}$ |
| | Жабры | $\frac{12-18}{15}$ | $\frac{0,36-1,4}{0,88}$ | $\frac{0,01-0,09}{0,02}$ | $\frac{0,004-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$ |
| 2004 | Мышцы | $\frac{2,2-8,2}{3,8}$ | $\frac{0,15-0,64}{0,35}$ | $\frac{0,01-0,06}{0,03}$ | $\frac{0,002-0,08}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,01}$ |
| | Печень | $\frac{6,2-18}{12}$ | $\frac{0,56-2,3}{1,2}$ | $\frac{0,01-0,11}{0,05}$ | $\frac{0,002-2,7}{0,21}$ | $\frac{0,01-0,06}{0,02}$ |
| | Гонады | $\frac{6,7-23}{10}$ | $\frac{0,39-1,1}{0,60}$ | $\frac{0,01-0,09}{0,03}$ | $\frac{0,002-0,02}{0,01}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,02}$ |
| | Жабры | $\frac{6,6-16}{9,7}$ | $\frac{0,37-1,2}{0,86}$ | $\frac{0,01-0,09}{0,03}$ | $\frac{0,001-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| 2005 | Печень | $\frac{12-20}{15}$ | $\frac{0,73-4,0}{1,6}$ | $\frac{0,03-0,05}{0,03}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ | н/д |
| | Гонады | $\frac{6,0-41}{19}$ | $\frac{0,42-1,3}{0,83}$ | $\frac{0,02-0,06}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,03-0,20}{0,11}$ |
| 2006 | Мышцы | $\frac{3,1-3,8}{3,5}$ | $\frac{0,12-0,22}{0,19}$ | $\frac{0,06-0,12}{0,09}$ | <0,001 | $\frac{0,01-0,02}{0,01}$ |
| | Печень | $\frac{23-31}{28}$ | $\frac{1,2-5,3}{5,1}$ | $\frac{0,02-0,07}{0,05}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,04}$ | 0,01 |
| | Гонады | $\frac{19-33}{31}$ | $\frac{0,52-1,1}{1,0}$ | $\frac{0,03-0,07}{0,06}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ | 0,05 |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

С 1991 по 1996 гг. наблюдалось уменьшение среднего содержания большинства металлов во всех органах рыб. В качестве примера на рис. 5.15 приведена годовая динамика накопления свинца. После 1996 г. его содержание во всех анализируемых органах оставалось примерно на одном уровне.

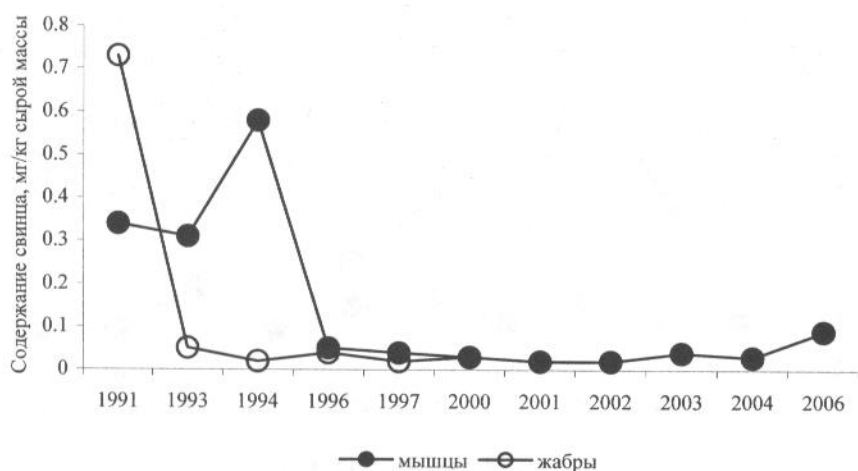
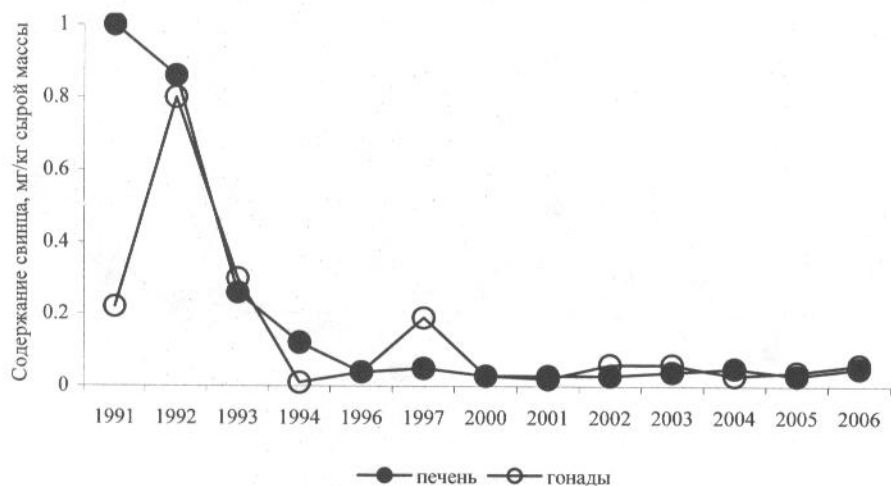


Рис. 5.15. Накопление свинца в органах и тканях судака, 1991–2006 гг.

Исключением стало накопление цинка, степень которого в печени и гонадах, в общем, возрастала в течение всего периода наблюдений (рис. 5.16).

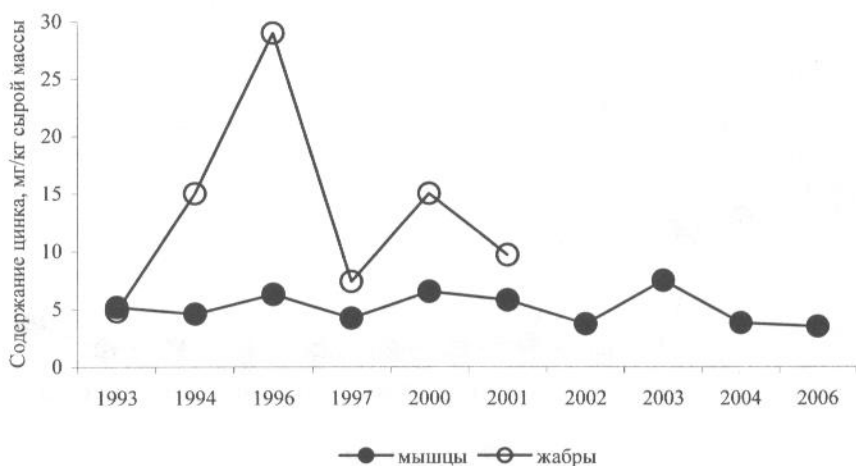
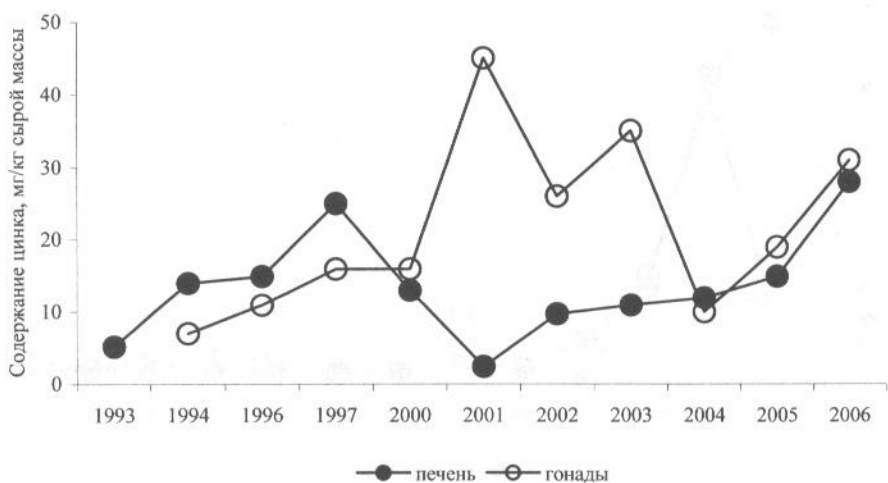


Рис. 5.16. Накопление цинка в органах и тканях судака, 1993–2006 гг.

Степень накопления тяжелых металлов органами судака уменьшалась в последовательности: печень > гонады > жабры > мышцы.

Наряду с половозрелыми особями, имеющими 3–4 степень зрелости гонад, в 1991–2006 гг. оценивалось накопление тяжелых металлов в молоди. Результаты исследований показали, что содержание меди и свинца выше у молоди, а кадмия и ртути – наиболее токсичных металлов антропогенного происхождения – в органах и тканях взрослых рыб (рис. 5.17).

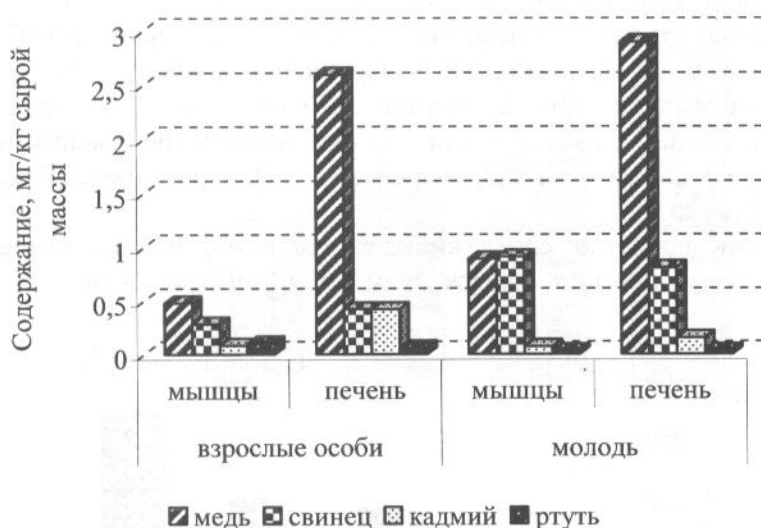


Рис. 5.17. Динамика накопления некоторых тяжелых металлов взрослыми особями и молодь судака, 1991–2006 гг., мг/кг сырой массы

Влияние токсикантов на патологические изменения в организме судака. Патологические изменения в организмах судаков, также как и у осетров, вызывают практически все контролируемые поллютанты.

Наиболее сильное влияние оказывают хлорорганические соединения. Гистопатологический анализ органов судака, проведенный в 2005 г., выявил целый ряд изменений в функционально важных органах. Степень этих изменений оценивалась по 4-х балльной шкале (табл. 5.15).

Таблица 5.15

Оценка гистопатологических изменений печени

| Степень патологии (в баллах) | Гистопатологические изменения печени |
|------------------------------|--|
| 1 | Отсутствие явных изменений в печени |
| 2 | Предпатология печени: мелковакуолизированные гепатоциты. Пигмент. Сосуды без изменений |
| 3 | Средняя степень патологии печени и селезенки: вакуольная дистрофия гепатоцитов. Периваскулярные и перипортальные инфильтраты. Утолщение стенок сосудов |
| 4 | Патология печени: крупновокуолизированные гепатоциты. Инфильтраты вокруг сосудов портальных трактов. Полнокровие. Стаз |

Обнаружена взаимосвязь между накоплением ХОП в органах и тканях судака и патологическими изменениями в печени. У рыб, в печени которых не выявлено явных нарушений, концентрации ХОП составили в мышцах 2,0–2,2, печени – 20–63, икре – 227, молоках – 8,0 мкг/кг. У рыб с изменениями в печени накопление токсикантов было выше: в мышцах – 2,4–6,0, печени – 41–269, икре – 106–238, молоках – 11,6–12,3 мкг/кг.

Наиболее четко прослеживается связь между патологическими изменениями в печени и содержанием в ней ХОП (рис. 5.18).

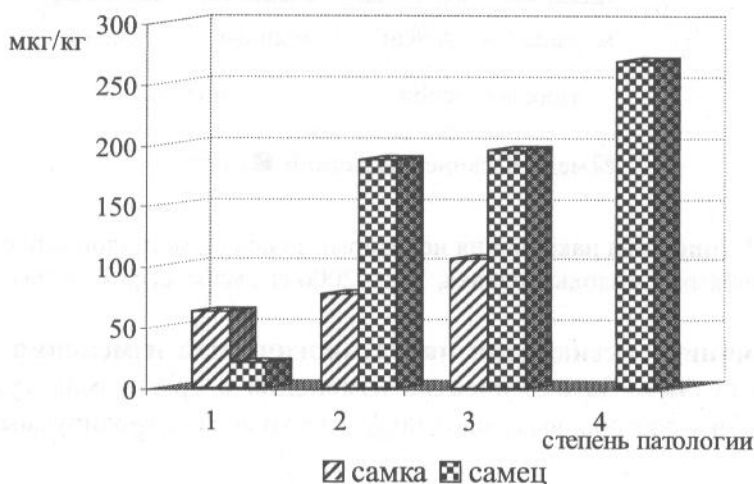


Рис. 5.18. Патологические изменения печени судака в зависимости от содержания ХОП

У рыб с патологией печени обнаружено также высокое содержание пестицидов и в мышцах (рис. 5.19).

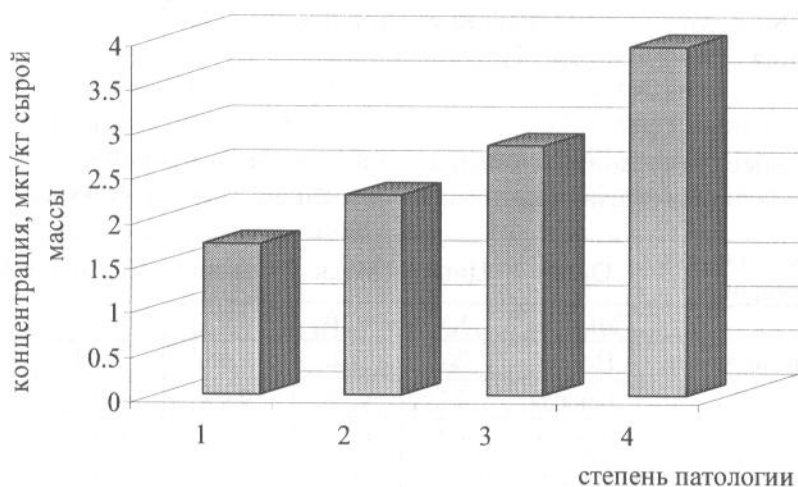


Рис. 5.19. Патологические изменения печени рыб в зависимости от содержания ХОП в мышцах судака.

В органах исследуемых рыб были обнаружены и ПХБ. Наибольшее их содержание (121 мкг/кг) находилось в печени самцов с патологическими изменениями 4-й степени. В печени без явных изменений концентрация ПХБ была в 10 раз меньше.

Содержание нефтяных углеводородов также коррелировало с физиологическим состоянием судака. В органах и тканях особей с патологическими изменениями накопление углеводородов было в 1,5–2 раза выше, чем у рыб без патологии (табл. 5.16).

Таблица 5.16

Средние концентрации НУ в органах и тканях судака с различной степенью патологии, 2006 г.

| Орган | Средние концентрации НУ, мкг/г | |
|--------|--------------------------------|-----------|
| | Норма | Патология |
| Печень | 15 | 26 |
| Гонады | 9 | 18 |
| Мышцы | 8 | 12 |

При оценке влияния тяжелых металлов на патологические изменения в организме судака было обнаружено, что у рыб с патологией крови более высокое содержание свинца во всех органах и тканях, а цинка и меди – в гонадах.

У рыб с патологией печени в гонадах найдено повышенное содержание ртути. Из всего перечня контролируемых металлов только

для кадмия отсутствует видимая связь с изменением физиологического состояния судака (табл. 5.17).

Таблица 5.17

Среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях судака с различным физиологическим состоянием, мг/кг сырой массы

| Физиологическое состояние | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|---------------------------|--------|-----------|-------------|-------------|--------|-------------|
| Патология крови | Мышцы | 3,5 | 0,19 | 0,09 | <0,003 | 0,01 |
| | Печень | 26 | 3,2 | 0,05 | 0,04 | 0,01 |
| | Гонады | 25 | 0,76 | 0,05 | 0,01 | 0,05 |
| Патология печени | Мышцы | 4,7 | 0,23 | 0,04 | 0,003 | 0,01 |
| | Печень | 12 | 1,0 | 0,02 | 0,03 | 0,01 |
| | Гонады | 17 | 0,51 | 0,02 | 0,003 | 0,10 |
| Без патологии | Мышцы | 4,8 | 0,19 | 0,03 | 0,002 | 0,02 |
| | Печень | 21 | 3,0 | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| | Гонады | 18 | 0,57 | 0,03 | 0,01 | 0,01 |

5.1.5. Сельдь

Накопление нефтяных углеводородов. Оценка накопления нефтяных углеводородов проводилась в 2005 и 2006 гг. В гонадах и печени особей 2006 г. содержание углеводородов в среднем было выше соответственно, в 1,4 и 2,1 раза (таблица 5.18). Накопление НУ в мышцах особей 2005 и 2006 гг. было практически на одном уровне.

Таблица 5.18

Диапазоны и средние концентрации НУ в органах и тканях сельди

| Годы | Диапазон концентраций, мкг/г | | | | Средние концентрации, мкг/г | | | |
|------|------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------------|--------|-------|-------|
| | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры | Печень | Гонады | Мышцы | Жабры |
| 2005 | <3–13 | 5–9 | 5–8 | <3–5 | 10 | 7 | 7 | 4 |
| 2006 | 7–43 | <3–24 | <3–10 | н/д | 21 | 10 | 7 | н/д |

Концентрации суммы индивидуальных ПАУ в печени исследованных рыб в среднем составили 24 нг/г, в гонадах – 34 нг/г, в мышцах – 48 нг/г, в жабрах – 24 нг/г. Массовая доля канцерогенных ПАУ менялась от 0,6 до 6,5% и в среднем составила 3%. В органах и тканях сельди идентифицированы: аценафтен, фенантрен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен. Более высокие концентрации характерны для флуоранте-

на, трифенилена, фенантрена, массовая доля которых в сумме идентифицированных ПАУ составила, соответственно, 40, 25, 20%.

Накопление ХОС. Наблюдения за накоплением данных токсикантов в сельди было начато в 2003 г. В 2003–2006 гг. содержание ХОП в мышцах сельди находилось в диапазоне 69–426 мкг/кг, печени – 18–173 мкг/кг, гонадах – 8–91 мкг/кг сырой массы. Средние концентрации приведены в таблице 5.19.

Таблица 5.19

Средние концентрации ХОП и ПХБ в органах и тканях сельди, мкг/кг сырой массы

| Год | ХОП | | | ПХБ | | |
|------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| | Мышцы | Печень | Гонады | Мышцы | Печень | Гонады |
| 2003 | 146 | 118 | 16 | 11 | <1,0 | 38 |
| 2004 | 163 | 22 | 10 | 10 | 3 | <1,0 |
| 2005 | 131 | 42 | 50 | 23 | 10 | 130 |
| 2006 | 263 | 136 | 52 | 54 | 27 | 13 |

Во все годы наблюдений наибольшее содержание токсикантов обнаружено в мышцах (рис. 5.20).



Рис. 5.20. Средние концентрации ХОП в тканях сельди в 2003–2006 гг.

В 2006 г. проведен анализ содержания ХОП и ПХБ в тканях сельди до и после нереста. Оказалось, что содержание стойких ХОС в органах и тканях сельди до нереста выше. Шире и диапазон найденных концентраций: до нереста средние концентрации ХОП менялись в пределах от 61 до 426 мкг/кг, после – от 25 до 188 мкг/кг. Концентрации

ПХБ колебались от 29 до 66 мкг/кг – до и 16–53 мкг/кг сырой массы – после нереста. Были выше и средние значения содержания поллютантов (рис. 5.21, 5.22).

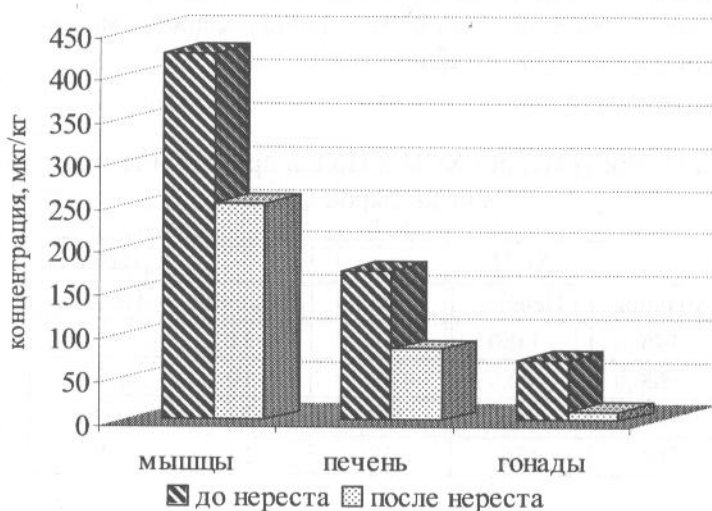


Рис. 5.21. Содержание ХОП в тканях сельди, отловленной до и после нереста в 2006 г.



Рис. 5.22. Содержание ПХБ в тканях сельди, отловленной до и после нереста в 2006 г.

Поскольку после нереста снизилась и жирность анализируемых особей, видимо это и явилось причиной наблюдаемых изменений.

Накопление тяжелых металлов. За 4 года (2003–2006 гг.) исследований накопления в сельди контролируемых металлов, их содержание ни разу не превысило МДУ (табл. 5.20).

Таблица 5.20

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях сельди, 2003–2006 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 2003 | Мышцы | $\frac{4,5-7,0}{5,0}$ | $\frac{0,32-1,2}{1,0}$ | $\frac{0,06-0,15}{0,11}$ | $\frac{0,003-0,02}{0,01}$ | 0,03 |
| | Печень | $\frac{7,9-11}{9,5}$ | $\frac{1,3-1,8}{1,4}$ | $\frac{0,06-0,20}{0,13}$ | $\frac{0,04-0,05}{0,05}$ | 0,02 |
| | Гонады | $\frac{5,7-23}{7,3}$ | $\frac{0,70-0,80}{0,75}$ | $\frac{0,06-0,32}{0,18}$ | $\frac{0,003-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,02-0,07}{0,05}$ |
| | Жабры | $\frac{5,2-16}{5,3}$ | $\frac{0,44-1,9}{1,6}$ | $\frac{0,06-0,57}{0,32}$ | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$ | 0,02 |
| 2004 | Мышцы | $\frac{5,3-17}{11}$ | $\frac{1,1-1,6}{1,4}$ | 0,01 | 0,002 | 0,04 |
| | Печень | $\frac{14-23}{19}$ | $\frac{2,1-3,1}{2,6}$ | 0,03 | $\frac{0,02-0,04}{0,03}$ | н/д |
| | Гонады | $\frac{15-23}{19}$ | $\frac{0,50-2,6}{1,6}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | н/д |
| | Жабры | $\frac{12-16}{14}$ | $\frac{0,70-1,0}{0,85}$ | $\frac{0,003-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,002-0,004}{0,003}$ | 0,02 |
| 2005 | Мышцы | $\frac{6,4-9,9}{8,2}$ | $\frac{0,58-1,3}{0,94}$ | $\frac{0,02-0,04}{0,03}$ | 0,002 | $\frac{0,04-0,05}{0,05}$ |
| | Гонады | $\frac{14-17}{16}$ | $\frac{0,87-2,0}{1,4}$ | $\frac{0,03-0,04}{0,04}$ | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | Печень | $\frac{9,1-14}{12}$ | $\frac{1,5-1,7}{1,6}$ | $\frac{0,02-0,04}{0,03}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,03}$ | 0,04 |
| | Жабры | $\frac{7,9-13}{10}$ | $\frac{0,47-0,80}{0,64}$ | 0,03 | 0,002 | 0,002 |
| 2006 | Мышцы | $\frac{4,8-6,2}{5,7}$ | $\frac{0,35-1,4}{0,63}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,03}$ |
| | Гонады | $\frac{13-27}{19}$ | $\frac{0,69-1,6}{1,1}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ | $\frac{0,003-0,05}{0,02}$ | 0,01 |
| | Печень | $\frac{17-22}{20}$ | $\frac{1,7-3,9}{2,4}$ | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$ | $\frac{0,02-0,06}{0,03}$ | 0,03 |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

Наиболее высокое содержание свинца было отмечено во всех органах и тканях рыб, выловленных в 2003 г. В особях 2004 г. оно уменьшилось, а затем оставалось примерно на одном уровне (рис. 5.23).

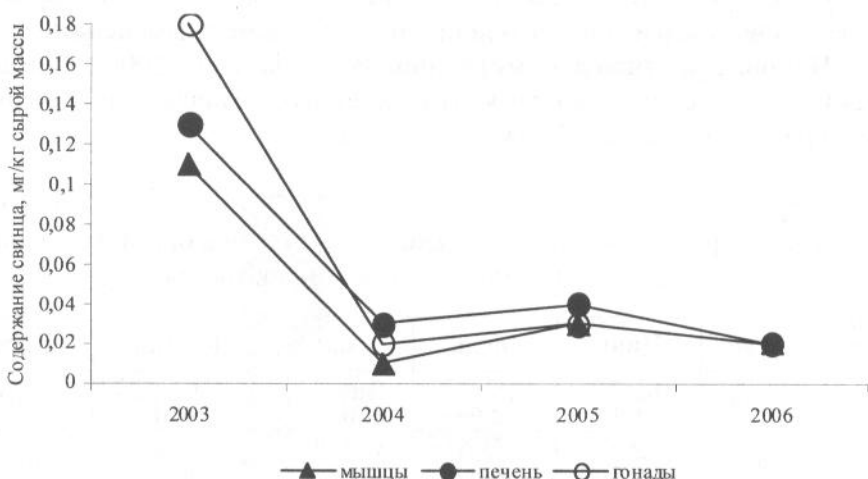


Рис. 5.23. Накопление свинца в органах и тканях сельди, 2003–2006 гг.

Сравнительная оценка накопления тяжелых металлов в органах и тканях сельди в до- и посленерестовый период показала, что, как и в случае с ХОС, до нереста среднее содержание большинства из них было выше. Для некоторых металлов, напротив, более высокие концентрации обнаружены после нереста: меди и кадмия в печени рыб – в 1,3–2 раза, ртути в печени и мышцах – в 1,5 раза (табл. 5.21).

Таблица 5.21

Среднее содержание тяжелых металлов в сельди до и после нереста, мг/кг сырой массы

| Металл | До нереста | | | После нереста | | |
|--------|------------|--------|--------|---------------|--------|--------|
| | Мышцы | Печень | Гонады | Мышцы | Печень | Гонады |
| Медь | 0,37 | 2,0 | 1,5 | 0,38 | 2,9 | 0,85 |
| Кадмий | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,003 | 0,04 | 0,01 |
| Свинец | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,01 |
| Ртуть | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,04 | 0,01 |
| Цинк | 5,4 | 20 | 22 | 6,1 | 20 | 17 |

5.1.6. Пиленгас

Накопление нефтяных углеводородов. Оценку накопления нефтяных углеводородов проводили в органах и тканях пиленгаса, выловленного в 2003, 2004, 2006 гг.

В 2003–2004 гг. НУ были обнаружены лишь в одной рыбе. При этом содержание их в гонадах было низким – 3 мкг/г, а в печени – довольно высоким – 16 мкг/г.

В 2006 г. концентрации НУ в печени исследованных особей менялись от <3 до 22 мкг/г, в гонадах – от 3 до 13 мкг/г, в мышцах – от <3 до 3 мкг/г, составив в среднем, соответственно, 8, 4 и 3 мкг/г сырой массы.

Накопление ХОС. Наблюдения за накоплением ХОС в органах и тканях пиленгаса начаты в 1997 г. Содержание пестицидов менялось в очень широких пределах: в печени 4–360, в гонадах – 0,4–490, мышцах – 1,2–50, жабрах – 5,5–37,8 мкг/кг сырой массы. Средние концентрации ХОП представлены в таблице 5.22.

Таблица 5.22

Средние концентрации ХОП в органах и тканях пиленгаса в 1997–2006 гг., мкг/кг сырой массы

| Год | Жабры | Мышцы | Печень | Гонады |
|------|-------|-------|--------|--------|
| 1997 | н/д | 17 | 58 | 39 |
| 1999 | 16 | 9,2 | 20 | 34 |
| 2000 | н/д | н/д | 30 | 13 |
| 2001 | 20 | 15,6 | 43 | 2 |
| 2002 | 2,5 | 3,3 | 192 | 268 |
| 2003 | 7,5 | 7,8 | 27 | 19 |
| 2004 | 8,3 | 1,4 | 45 | 17 |
| 2006 | н/д | 34 | 182 | 25 |

Закономерности во временной динамике содержания ХОП в органах и тканях рыб отсутствуют – в разные годы происходило то увеличение, то снижение среднего содержания поллютантов (рис. 5.24).

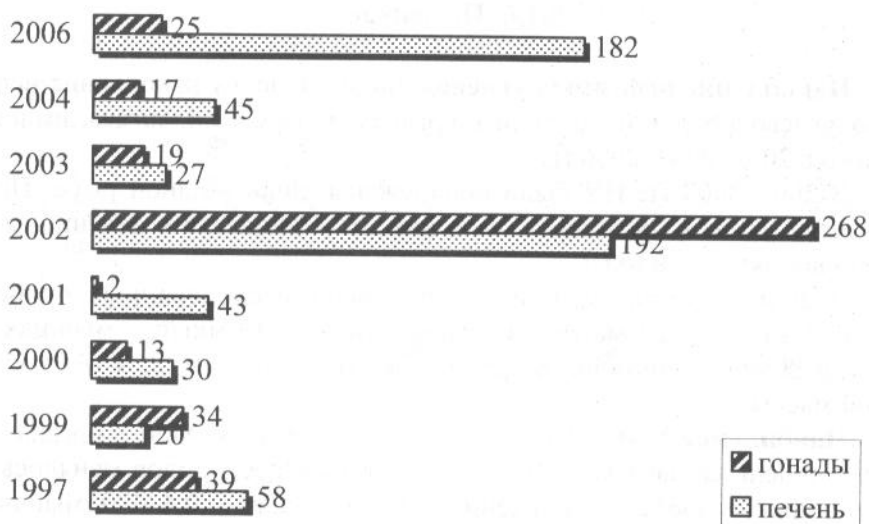


Рис. 5.24. Средние концентрации ХОП в печени и гонадах пиленгаса

В этом ряду выделяются результаты анализа особей 2002 и 2006 гг., в которых наблюдалось резкое увеличение содержания пестицидов в органах рыб.

Концентрации ПХБ в печени пиленгаса менялись в пределах 2–392 мкг/кг, в гонадах – 2–103 мкг/кг, мышцах – 3,6–93 мкг/кг, жабрах – 6,2–52 мкг/кг сырой массы. В печени рыб ПХБ встречались в 90% случаев наблюдений, в гонадах – в 70%, в жабрах и мышцах – в 40%.

Накопление тяжелых металлов. Среднее содержание этих токсикантов было достаточно высоким и лишь в органах и тканях пиленгаса, выловленных в 1997 и 1999 гг., не было зафиксировано случаев превышения МДУ. По этому показателю наиболее загрязненными можно считать особи 2004 г. (табл. 5.23).

В рассматриваемый период единственной общей особенностью было резкое увеличение содержания токсикантов в некоторых органах и тканях рыб в 2002 г. На рисунке 5.25 это графически отражено для ртути, но такой же эффект наблюдался и для кадмия, меди (в печени) и свинца (в жабрах).

Таблица 5.23

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях пиленгаса, 1997–2004 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 1997 | Гонады | $\frac{18-29}{25}$ | $\frac{0,86-0,91}{0,89}$ | $\frac{0,03-0,21}{0,12}$ | $\frac{0,004-0,04}{0,02}$ | 0,01 |
| 1999 | Мышцы | 2,9 | 0,29 | 0,02 | 0,002 | 0,01 |
| | Печень | 9,3 | 3,5 | 0,05 | 0,09 | 0,01 |
| | Молоки | 8,6 | 1,2 | 0,05 | 0,002 | 0,01 |
| | Жабры | 13 | 0,83 | 0,19 | 0,002 | 0,004 |
| 2000 | Мышцы | $\frac{2,3-7,0}{5,6}$ | $\frac{0,26-1,8}{1,0}$ | $\frac{0,02-0,04}{0,04}$ | $\frac{0,001-0,03}{0,03}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,04}$ |
| | Печень | $\frac{10-14}{12}$ | $\frac{1,8-16}{3,3}$ | $\frac{0,07-0,12}{0,11}$ | $\frac{0,08-0,47}{0,41}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,04}$ |
| | гонады | $\frac{13-28}{21}$ | $\frac{0,63-1,6}{1,1}$ | $\frac{0,02-0,20}{0,11}$ | $\frac{0,002-0,04}{0,02}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,04}$ |
| | жабры | 11 | $\frac{0,36-0,90}{0,63}$ | 0,02 | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ |
| 2002 | Мышцы | 3,1 | 0,51 | 0,01 | 0,02 | 0,11 |
| | Печень | 13 | 38 | 0,05 | 0,73 | 0,11 |
| | Гонады | 8,8 | 0,30 | 0,01 | 0,004 | 0,11 |
| | Жабры | 8,0 | 1,0 | 0,28 | 0,01 | 0,10 |
| 2003 | Мышцы | $\frac{3,0-6,9}{4,2}$ | $\frac{0,20-2,4}{0,76}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ | 0,002 | $\frac{0,01-0,03}{0,02}$ |
| | Печень | $\frac{14-24}{19}$ | $\frac{3,1-36}{12}$ | $\frac{0,03-0,11}{0,07}$ | $\frac{0,04-0,11}{0,07}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ |
| | Гонады | $\frac{15-100}{46}$ | $\frac{0,88-4,4}{2,3}$ | $\frac{0,01-0,11}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,08}{0,02}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,03}$ |
| | жабры | $\frac{9,8-25}{17}$ | $\frac{0,50-5,5}{2,0}$ | $\frac{0,01-0,10}{0,05}$ | $\frac{0,003-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,003-0,03}{0,03}$ |
| 2004 | Мышцы | $\frac{1,8-6,4}{5,0}$ | $\frac{0,33-0,75}{0,51}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,03}$ | $\frac{0,002-2,6}{1,3}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | Печень | $\frac{7,3-20}{13}$ | $\frac{0,70-44}{17}$ | $\frac{0,01-0,16}{0,07}$ | $\frac{0,002-0,07}{0,05}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | гонады | $\frac{6,8-119}{44}$ | $\frac{0,81-1,6}{1,2}$ | $\frac{0,01-0,04}{0,02}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ |
| | жабры | $\frac{3,4-13}{9,2}$ | $\frac{0,37-12}{3,3}$ | $\frac{0,02-0,06}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,04}{0,02}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

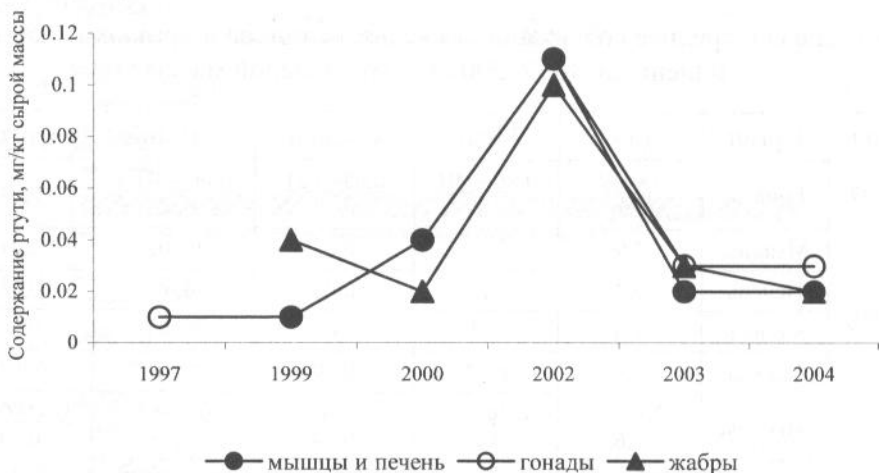


Рис. 5.25. Накопление ртути в органах и тканях пиленгаса, 1997–2004 гг.

В целом характер распределения различных металлов по отдельным органам и тканям для пиленгаса был таким же, как и для других рыб: печень > гонады > жабры > мышцы. Среднее содержание металлов убывало в следующем ряду: Zn > Cu > Pb > Hg > Cd.

Влияние токсикантов на патологические изменения в организме пиленгаса. В 2006 г. наряду с исследованиями по накоплению токсикантов проведены гистопатологические исследования печени, гонад, мышц пиленгаса и его иммунной системы.

Все рыбы, в тканях которых были обнаружены нефтяные углеводороды, имели гистопатологические изменения (табл. 5.24). В тканях особей без патологических изменений концентрации НУ были ниже предела обнаружения – <3 мкг/г.

Таблица 5.24

Средние концентрации НУ в органах и тканях пиленгаса с различной степенью патологии, мкг/г

| Орган | Норма | Патология |
|--------|-------|-----------|
| Печень | <3 | 9 |
| Гонады | <3 | 3 |
| Мышцы | <3 | 3 |

Подобные изменения взаимосвязаны и с накоплением в рыбе ХОС (табл. 5.25). У рыб, в мышцах и печени которых явных изменений не обнаружено (степень патологии относится к 1 баллу), содержание ХОП

составило 5,0–14,4 и 42,7–89,0 мкг/кг, соответственно. У рыб, в мышцах и печени которых были обнаружены патологические изменения, накопление ХОП было выше: в мышцах 0,8–47,5, печени – 106–265 мкг/кг сырой массы.

В гонадах самки с большей степенью патологии (3 балла) концентрации ХОП выше (52,6 мкг/кг), чем у самки в гонадах которой, гистопатологические изменения оценены в 2 балла (12,8 мкг/кг). В гонадах самцов такой зависимости не отмечено.

Таблица 5.25

Физиологическое состояние органов и тканей пиленгаса в зависимости от содержания в них ХОП, мкг/кг сырой массы

| Исследуемая ткань | Без изменений | Гистопатологические изменения |
|-------------------|---------------|-------------------------------|
| Мышцы | 5,0–14,4 | 0,8–47,5 |
| Печень | 42,7–89 | 106–265 |
| Икра | 12,8 | 52,6 |
| Молоки | 4,4–53,4 | 2,6–12,8 |

Наиболее четкая связь обнаружена между патологическими изменениями печени и содержанием в ней ХОП (рис. 5.26).

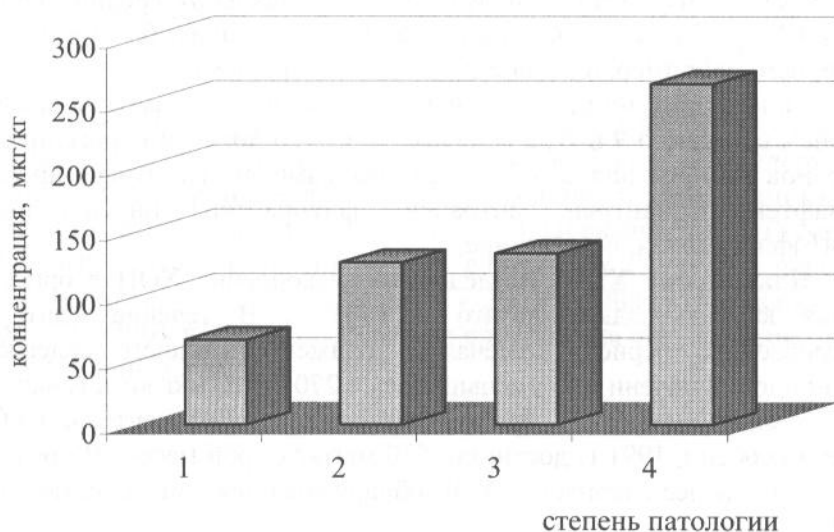


Рис. 5.26 Патологические изменения печени пиленгаса в зависимости от содержания в ней ХОП

Влияния ПХБ на патологические изменения пиленгаса, подобного ХОП, не были обнаружены. Тем не менее, у рыб с пораженной пе-

ченью было отмечено наиболее высокое содержание ПХБ в мышцах (52 мкг/кг) и гонадах (66 мкг/кг).

5.1.7. Камбала-калкан

Накопление нефтяных углеводородов. Определение НУ проводилось в органах и тканях камбалы, выловленной в 2003 и 2005 гг. В печени рыб их содержание менялось от <3 до 14 мкг/г, в гонадах – от <3 до 5 мкг/г, в мышцах – от <3 до 6 мкг/г, составив в среднем, соответственно, 5, 3 и 4 мкг/г сырой массы (табл. 5.26). В жабрах исследованных особей камбалы НУ обнаружены не были.

Таблица 5.26

Диапазоны и средние концентрации НУ в органах и тканях
камбалы-калкан

| Годы | Диапазон концентраций, мкг/г | | | Средние концентрации, мкг/г | | |
|------|------------------------------|--------|-------|-----------------------------|--------|-------|
| | Печень | Гонады | Мышцы | Печень | Гонады | Мышцы |
| 2003 | <3– 14 | <3–5 | <3 | 6 | 3 | <3 |
| 2005 | <3–5 | <3–3 | <3–6 | 5 | 3 | 4 |

Максимальные концентрации углеводородов, как и для других видов рыб, обнаружены в печени. Однако, значения средних концентраций НУ, обнаруженных в анализируемых органах, были в 3–5 раза ниже, чем, например, в печени и гонадах осетровых рыб.

Содержание индивидуальных ПАУ в печени камбалы-калкан в среднем составило 9 нг/г, в гонадах – 6 нг/г, а доля канцерогенных полиаренов не превышала 6%. В органах камбалы идентифицированы: аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(b)флуорантен, бенз(a)пирен.

Накопление ХОС. Исследование накопления ХОП в органах и тканях камбалы-калкан начато в 1991 г. В течение всего рассматриваемого периода отмечалось снижение среднего содержания пестицидов: в печени оно уменьшилось с 270 до 10 мкг/кг, в гонадах – с 23 до 7 мкг/кг (рис. 5.27). При этом максимальные концентрации ХОП в печени особей в 1991 г. достигали 530 мкг/кг сырой массы. В последние годы наибольшее накопление ХОП обнаруживается в мышцах камбалы – 23–181 мкг/кг.

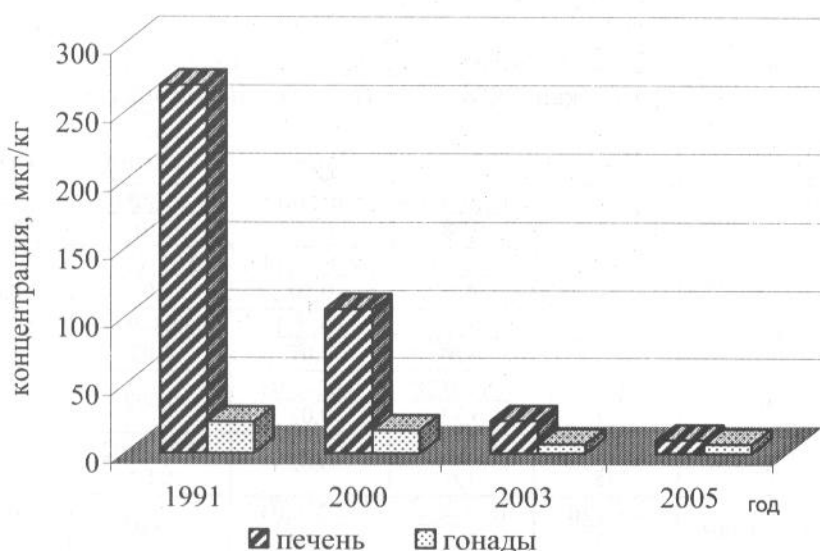


Рис. 5.27. Средние концентрации ХОП в печени и гонадах камбалы-калкан

Средняя концентрация ПХБ в печени камбалы в 1991 г. составляла 470 мкг/кг, а в особи 2005 г. она была значительно ниже – 50 мкг/кг.

Накопление тяжелых металлов. В период наблюдений 2000–2005 гг. содержание свинца в органах и тканях самцов камбалы ни разу не превышало МДУ. Для цинка было зафиксировано превышение МДУ (до 1,4 раза) в гонадах самцов, выловленных в 2001 г., 2003 и 2005 гг., а также в жабрах особей 2001 г. (в 1,8 раза).

В то же время у самок данного вида рыб ни одного случая превышения норматива свинца зафиксировано не было (при содержании 0,01–0,20 мг/кг сырой массы). То же справедливо в отношении кадмия (0,002–0,10 мг/кг) и ртути (0,01–0,04 мг/кг). Превышение МДУ меди – до 1,2 раза – было зафиксировано в единичных случаях в печени в 2005 г., а цинка – в икре – до 2 раз – в 2001 и 2005 гг. и в жабрах – в 1,5 раза – в 2001 г. Средние значения содержания токсикантов приведены в таблице 5.27.

Таблица 5.27

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях камбалы-калкан, 2000–2005 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|---------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 2000 | Мышцы | $\frac{9,8-14}{12}$ | $\frac{0,40-1,4}{0,90}$ | $\frac{0,01-0,11}{0,07}$ | $\frac{0,002-0,02}{0,01}$ | $\frac{0,02-0,07}{0,05}$ |
| | Печень | $\frac{10-16}{14}$ | $\frac{1,4-2,8}{2,1}$ | $\frac{0,03-0,14}{0,10}$ | $\frac{0,02-0,10}{0,07}$ | $\frac{0,03-0,05}{0,04}$ |
| | Гонады | $\frac{15-24}{23}$ | $\frac{1,0-1,8}{1,4}$ | $\frac{0,01-0,11}{0,07}$ | $\frac{0,003-0,04}{0,02}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ |
| 2001 | Мышцы | $\frac{10-11}{11}$ | $\frac{0,35-0,38}{0,37}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ | 0,002 | 0,01 |
| | Печень | $\frac{32-37}{35}$ | $\frac{1,5-1,7}{1,6}$ | 0,02 | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ | 0,02 |
| | Гонады | $\frac{60-120}{90}$ | $\frac{0,81-4,4}{2,6}$ | $\frac{0,03-0,04}{0,04}$ | 0,002 | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | Жабры | $\frac{59-70}{65}$ | $\frac{0,65-0,66}{0,66}$ | 0,04 | $\frac{0,002-0,003}{0,003}$ | 0,01 |
| 2003 | Мышцы | $\frac{6,6-13}{11}$ | $\frac{0,31-2,5}{1,4}$ | $\frac{0,01-0,05}{0,02}$ | $\frac{0,002-0,003}{0,003}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ |
| | Печень | $\frac{15-19}{17}$ | $\frac{2,2-4,1}{3,4}$ | $\frac{0,02-0,09}{0,06}$ | $\frac{0,01-0,07}{0,04}$ | 0,03 |
| | Гонады | $\frac{14-44}{29}$ | $\frac{0,49-2,1}{1,2}$ | $\frac{0,02-0,05}{0,03}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,003}$ | $\frac{0,02-0,03}{0,03}$ |
| | Жабры | $\frac{14-18}{16}$ | $\frac{0,36-2,2}{1,2}$ | $\frac{0,01-0,09}{0,05}$ | 0,003 | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| 2004 | Мышцы | 6,9 | 0,41 | 0,01 | 0,002 | 0,02 |
| | Печень | 14 | 1,1 | 0,01 | 0,04 | 0,02 |
| | Гонады | 35 | 0,74 | 0,02 | 0,004 | 0,02 |
| | Жабры | 13 | 0,31 | 0,02 | 0,003 | 0,01 |
| 2005 | Мышцы | $\frac{12-20}{16}$ | $\frac{0,33-0,63}{0,46}$ | $\frac{0,05-0,09}{0,06}$ | $\frac{0,003-0,01}{0,004}$ | 0,02 |
| | Гонады | $\frac{32-62}{41}$ | $\frac{0,33-1,6}{0,61}$ | $\frac{0,04-0,05}{0,04}$ | $\frac{0,004-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ |
| | печень | $\frac{16-44}{30}$ | $\frac{2,7-12}{7,4}$ | $\frac{0,03-0,20}{0,12}$ | $\frac{0,02-0,06}{0,03}$ | н/д |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

Степень накопления тяжелых металлов в особях разных лет изменялась волнообразно. На рисунке 5.28 это представлено для свинца. Максимальное содержание почти всех металлов было обнаружено в особях в 2005 г. Только для ртути во всех органах и тканях камбалы в 2005 г. было обнаружено уменьшение степени накопления (рис. 5.29).

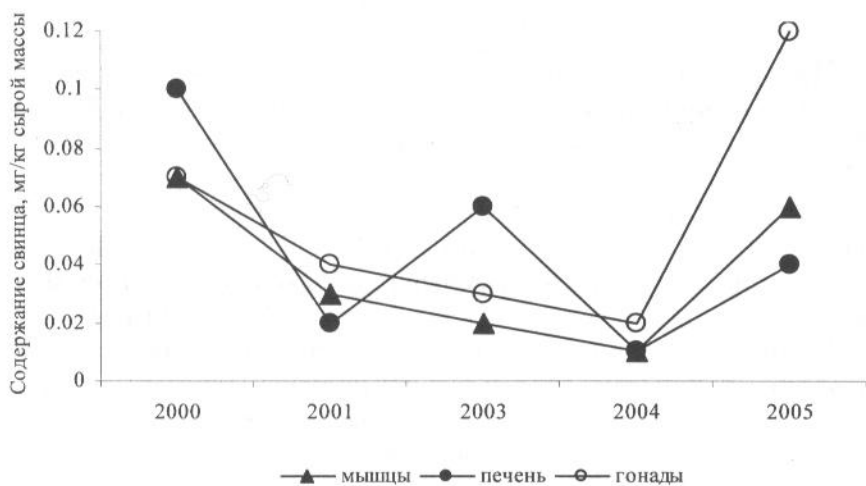


Рис. 5.28. Накопление свинца в органах и тканях камбалы, 2000–2005 гг.

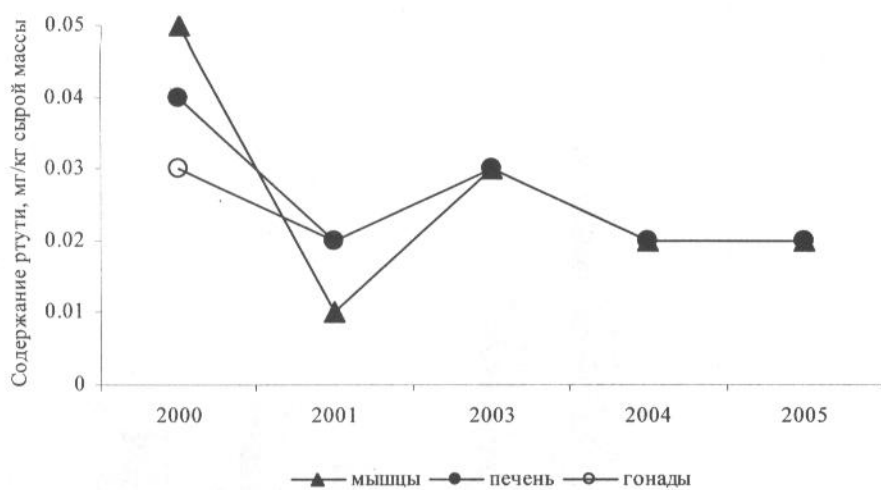


Рис. 5.29. Накопление ртути в органах и тканях камбалы, 2000–2005 гг.

5.1.8. Тарань

Накопление НУ. Оценку накопления нефтяных углеводородов проводили в органах и тканях тарани, выловленной в 2003, 2004, 2006 гг. В целом содержание этих токсикантов в исследуемых образцах было низким.

Найденные концентрации колебались: в печени – от <3 до 4 мкг/г, в гонадах – от <3 до 27 мкг/г, в мышцах – от <3 до 8 мкг/г. Максимальное накопление углеводородов обнаружено в гонадах. В интегральных пробах молоди НУ найдены в следовых количествах – <3 мкг/г.

В органах и тканях тарани обнаружены индивидуальные ПАУ: аценафтен, фенантрен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен. Их содержание в жабрах составило 13 нг/г, в гонадах – 53 нг/г сырой массы, а массовая доля канцерогенных ПАУ – 21 и 4,5%, соответственно.

Накопление ХОС. В период наблюдений, начатых в 1995 г., среднее содержание ХОП в мышцах тарани менялось в диапазоне от 6,1 до 28 мкг/кг, в печени – от 43 до 118 мкг/кг, в гонадах – от 8,8 до 211 мкг/кг сырой массы (рис. 5.30).

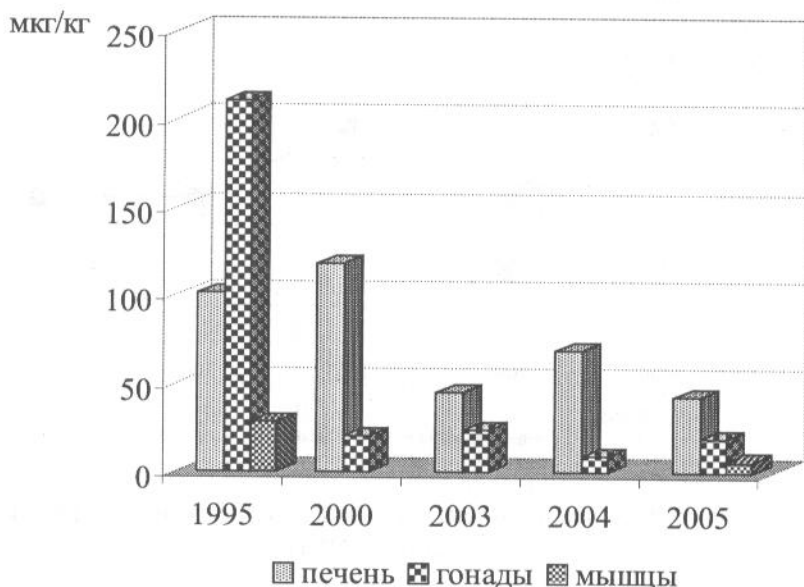


Рис. 5.30. Средние концентрации ХОП в органах и тканях тарани

В особях 2005 г. накопление пестицидов в органах и тканях рыб было наименьшим. Концентрации ХОП в интегральных пробах тарани в 2000 г. были выше, чем в особях 2003 г. – 45,7 мкг/кг и 9,9 мкг/кг сырой массы, соответственно.

Накопление ПХБ в печени и гонадах рыб в 2004-2005 гг. было сопоставимым – <1,0–23,0 мкг/кг, в мышцах – 7,4–14,2 мкг/кг сырой массы.

Накопление тяжелых металлов. Среднее содержание тяжелых металлов в органах и тканях тарани в период наблюдений 1992–2005 гг. было достаточно высоким. Только в 2005 г. не было зафиксировано ни одного случая превышения МДУ. Наибольшее число случаев превышения норматива отмечалось в тарани, выловленной в 1992, 2000 и 2003 гг. (табл. 5.28).

Чаще всего обнаруживалось превышение МДУ цинка в жабрах, а меди – в печени и гонадах (рис. 5.31).

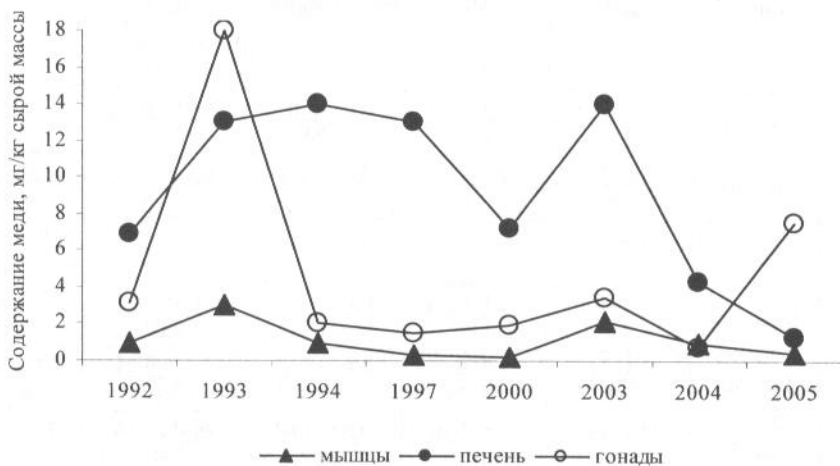


Рис. 5.31. Накопление меди в органах и тканях тарани, 1992–2005 гг.

Наряду с половозрелыми особями тарани, имеющими 3–4 степень зрелости гонад, в период наблюдений 1992–2005 гг. оценивалось накопление тяжелых металлов в мышцах молоди рыб. Оказалось, что содержание свинца и кадмия больше у молоди, а меди и ртути – у взрослых рыб (рис. 5.32).

Таблица 5.28

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов
в органах и тканях тарани, 1992–2005 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|---------------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1992 | Печень | н/д | <u>0,85–20</u> 6,9 | <u>0,07–2,1</u> 0,53 | <u>0,002–0,13</u> 0,05 | <u>0,03–0,04</u> 0,03 |
| | Гонады | н/д | <u>1,1–14</u> 3,1 | <u>0,07– 2,0</u> 0,80 | <u>0,01–0,06</u> 0,03 | н/д |
| 1993 | Мышцы | н/д | 3,0 | 0,33 | 0,01 | н/д |
| | Печень | н/д | 13 | 0,14 | 0,04 | н/д |
| | Гонады | н/д | 18 | 0,48 | 0,04 | н/д |
| 1994 | Гонады | <u>16–49</u> 32 | <u>0,85–3,5</u> 2,0 | <u>0,16–0,32</u> 0,23 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | <u>0,03–0,06</u> 0,05 |
| 1997 | Мышцы | <u>4,1–5,4</u> 4,7 | <u>0,19–0,60</u> 0,35 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 | <u>0,002–0,01</u> 0,01 | 0,01 |
| | Печень | <u>14–28</u> 24 | <u>9,5–24</u> 13 | <u>0,03–0,08</u> 0,06 | <u>0,13–0,24</u> 0,19 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 |
| | Гонады | <u>8,8–36</u> 20 | <u>0,55–2,6</u> 1,5 | <u>0,04–0,07</u> 0,05 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 | <u>0,002–0,02</u> 0,01 |
| 2000 | Мышцы | <u>6,1–17</u> 12 | <u>0,21–0,51</u> 0,26 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 | <u>0,001–0,02</u> 0,01 | <u>0,02–0,05</u> 0,03 |
| | Печень | <u>14–31</u> 23 | <u>3,2–9,1</u> 7,2 | <u>0,03–0,07</u> 0,04 | <u>0,11–0,21</u> 0,17 | <u>0,02–0,05</u> 0,03 |
| | Гонады | <u>18–42</u> 30 | <u>1,5–2,0</u> 1,9 | <u>0,01–0,04</u> 0,02 | <u>0,01–0,14</u> 0,02 | <u>0,03–0,04</u> 0,04 |
| | Жабры | <u>38–65</u> 57 | <u>0,63–1,4</u> 0,98 | <u>0,02–0,10</u> 0,04 | <u>0,01–0,07</u> 0,04 | <u>0,01–0,05</u> 0,03 |
| 2003 | Мышцы | <u>6,3–13</u> 9,7 | <u>1,8–2,5</u> 2,2 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 | 0,002 | 0,02 |
| | Печень | <u>22–24</u> 23 | <u>11–14</u> 13 | <u>0,02–0,03</u> 0,02 | 0,07 | <u>0,03–0,04</u> 0,04 |
| | Гонады | <u>20–55</u> 38 | <u>1,7–5,0</u> 3,4 | 0,01 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 | 0,03 |
| | Жабры | <u>60–67</u> 64 | <u>2,8–4,0</u> 3,4 | <u>0,01–0,04</u> 0,03 | 0,01 | 0,02 |
| 2004 | Печень | 17 | 4,3 | 0,02 | 0,01 | н/д |
| | Гонады | 26 | 0,75 | 0,02 | 0,004 | н/д |
| | Жабры | 50 | 0,26 | 0,02 | 0,003 | н/д |
| 2005 | Мышцы | <u>2,9–8,8</u> 6,7 | <u>0,26–0,89</u> 0,47 | <u>0,01–0,06</u> 0,03 | <u>0,002–0,004</u> 0,003 | <u>0,02–0,10</u> 0,05 |
| | Гонады | <u>9,6–32</u> 20 | <u>0,46–2,6</u> 1,3 | <u>0,01–0,04</u> 0,02 | <u>0,003–0,01</u> 0,01 | <u>0,03–0,04</u> 0,03 |
| | Печень | 24 | 7,5 | 0,02 | 0,10 | н/д |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

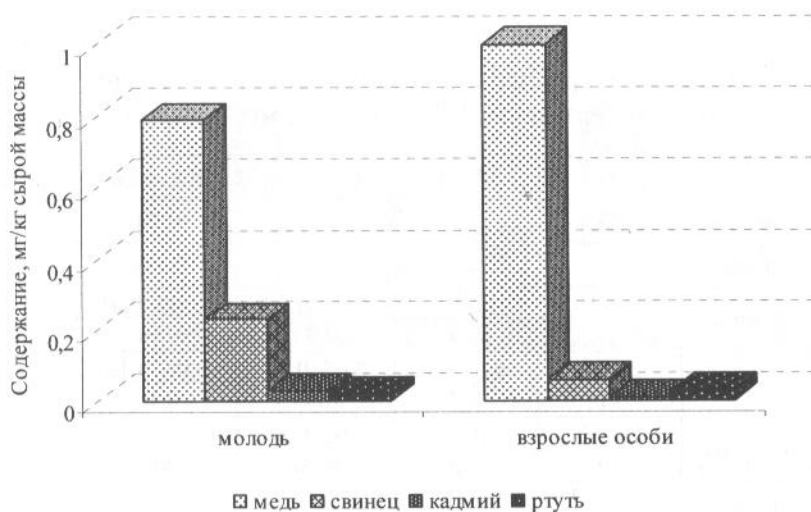


Рис. 5.32. Динамика накопления некоторых тяжелых металлов взрослыми особями и молодь тарани, 1992–2005 гг.

5.1.9. Лещ

Накопление ХОС. Содержание ХОП в печени и гонадах рыб, выловленных в 2000 и 2004 гг., колебалось в пределах 15–77 мкг/кг и 18–450 мкг/кг сырой массы, соответственно. Концентрации ПХБ в печени менялись от 5,8 до 6,6 мкг/кг, в гонадах – от 12,5 до 13,4 мкг/кг сырой массы. Средние значения содержания поллютантов приведены в таблице 5.28.

Таблица 5.28

Средние концентрации ХОП и ПХБ в органах леща, мкг/кг сырой массы

| Год | ХОП | | ПХБ | |
|------|--------|--------|--------|--------|
| | Печень | Гонады | Печень | Гонады |
| 2000 | 77 | 18,4 | 5,8 | 13,4 |
| 2004 | 32 | 242 | 6,6 | 12,5 |

Накопление тяжелых металлов. Тяжелые металлы в органах и тканях леща определялись в 1993, 2000 и 2004 гг. В этих особях содержание цинка, свинца, кадмия и ртути не превышало МДУ (табл. 5.29). Для меди превышение МДУ в 1,2 раза было обнаружено в печени особей 1993 г.

Таблица 5.29

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов
в органах и тканях леща, 1993–2004 гг., мг/кг сырой массы

| Год | Орган | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------|--------|----------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1993 | Мышцы | 32 | 2,3 | 0,57 | 0,04 | 0,06 |
| | Печень | 11 | 12 | 0,62 | 0,114 | 0,05 |
| 2000 | Мышцы | $\frac{6,1-10}{8,1}$ | $\frac{0,31-0,69}{0,50}$ | $\frac{0,01-0,02}{0,02}$ | $\frac{0,002-0,01}{0,01}$ | $\frac{0,07-0,08}{0,08}$ |
| | Печень | $\frac{20-22}{21}$ | $\frac{6,5-7,3}{6,9}$ | $\frac{0,04-0,05}{0,05}$ | $\frac{0,06-0,13}{0,10}$ | 0,05 |
| | Гонады | $\frac{26-32}{29}$ | $\frac{1,8-3,1}{2,5}$ | $\frac{0,02-0,05}{0,04}$ | $\frac{0,002-0,02}{0,01}$ | $\frac{0,02-0,04}{0,03}$ |
| | Жабры | 15 | 0,62 | 0,16 | 0,01 | 0,03 |
| 2004 | Печень | 14 | 5,1 | 0,07 | 0,05 | н/д |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

5.1.10. Бычки

Известно, что бычки, вследствие низкой миграционной активности, могут служить биомаркером экологической обстановки различных районов моря [261].

Накопление НУ. Накопление НУ в органах и тканях бычков оценивали в 2003–2006 гг. Исследовались жабры, мышцы и печень 50 особей. В жабрах содержание углеводов обнаружено в следовых количествах (<3 мкг/г), в мышцах – от <3 до 4 мкг/г, в печени – от <3 до 7 мкг/г сырой массы.

Концентрации суммы индивидуальных ПАУ в мышцах исследованных особей не превышали 2 нг/г, в печени – 23,3 нг/г, а доля канцерогенных соединений составила в среднем 12% от суммы обнаруженных полиаренов. В составе ПАУ идентифицированы: аценафтен, фенантрен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен.

Накопление ХОС. Содержание пестицидов в интегральных пробах бычков определялось в период 2000–2005 гг. Концентрации ХОП в среднем в разные годы находились в пределах от 6,6 до 15,5 мкг/кг сырой массы (рис. 5.33). Концентрации обнаруженных в бычках ПХБ менялись от 1,8 до 6,9 мкг/кг.

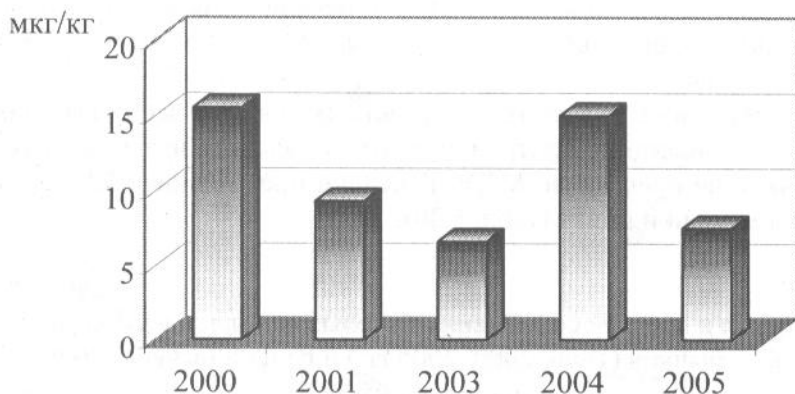


Рис. 5.33. Средние концентрации ХОП в интегральных пробах бычков

Исследования накопления ХОП в печени бычков начаты в 1991 г. (рис. 5.34). В печени бычков, выловленных до 2005 г., концентрации ХОП находились в пределах 126–300 мкг/кг. В 2006 и 2007 гг. в печени бычков были зафиксированы значительно большие количества ХОП – до 580–712 мкг/кг.

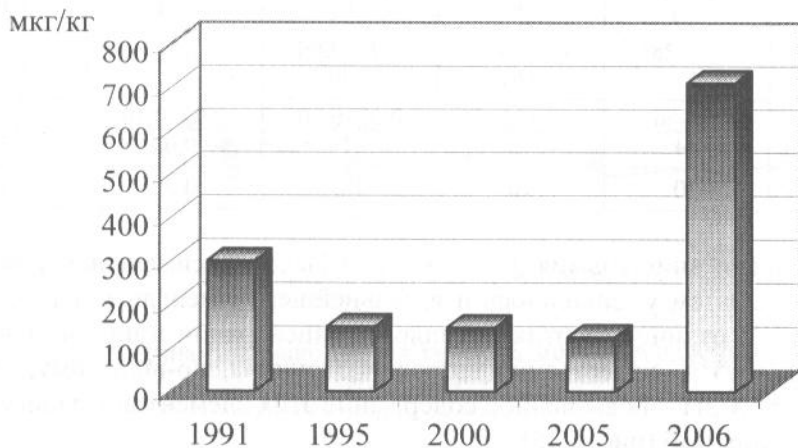


Рис. 5.34. Средние концентрации ХОП в печени бычков

Высокая степень накопления стойких ХОП в печени в 2006 г. обнаружена в бычках, выловленных в районе пос. Ачуево, который относится к одному из наиболее загрязненных хлорорганическими пестицидами участков Азовского моря. Именно в этом районе постоянно обнаруживаются повышенные концентрации ХОП в воде: в 2004 г. их содержание превышало ПДК в 4,5 раза, в 2003 г. – в 17,5 раза, в 2002 г.

– в 20,3 раза [262]. Содержание ПХБ в печени бычков, выловленных в 2005 и 2006 гг., было выше, чем в особях 1991 г. – 83–109 и 21 мкг/кг, соответственно.

Накопление тяжелых металлов. В течение всего периода наблюдений содержание контролируемых металлов в интегральных пробах бычков не превышало МДУ. В печени превышение МДУ было отмечено для меди и цинка (табл. 5.30).

Таблица 5.30

Интервал и среднее содержание тяжелых металлов в интегральных пробах бычков (1990, 2000–2005 гг.) и печени бычков (2005 г.), мг/кг сырой массы

| Год | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 1990 | н/д | <u>2,3–7,9</u> 5,1 | н/д | <u>0,04–0,14</u> 0,09 | н/д |
| 2000 | <u>6,9–11</u> 9,3 | <u>0,76–0,83</u> 0,48 | <u>0,01–0,03</u> 0,02 | <u>0,004–0,02</u> 0,01 | <u>0,02–0,04</u> 0,03 |
| 2001 | 15 | 0,54 | 0,01 | 0,002 | 0,01 |
| 2003 | <u>12–17</u> 15 | <u>0,45–2,1</u> 1,3 | <u>0,03–0,05</u> 0,04 | <u>0,004–0,01</u> 0,01 | 0,02 |
| 2004 | <u>6,4–9,6</u> 8,0 | <u>0,46–0,91</u> 0,68 | <u>0,01–0,02</u> 0,01 | <u>0,002–0,004</u> 0,003 | <u>0,01–0,02</u> 0,02 |
| 2005 | <u>9,3–28</u> 17 | <u>0,35–1,2</u> 0,67 | <u>0,05–0,60</u> 0,20 | 0,01 | 0,02 |
| 2005 (печень) | <u>19–66</u> 34 | <u>14–23</u> 18 | <u>0,08–0,20</u> 0,13 | <u>0,02–0,10</u> 0,06 | н/д |
| МДУ | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

Содержание кадмия, ртути и меди было максимальным в особях 1990 г., а затем уменьшилось и в дальнейшем изменялось в узком интервале. В отличие от этих металлов, концентрации цинка и свинца в пробах 2005 г. существенно возросли. Причина, по-видимому, та же, что и для ХОП – повышенное содержание этих элементов в районе места обитания рыб (рис. 5.35).

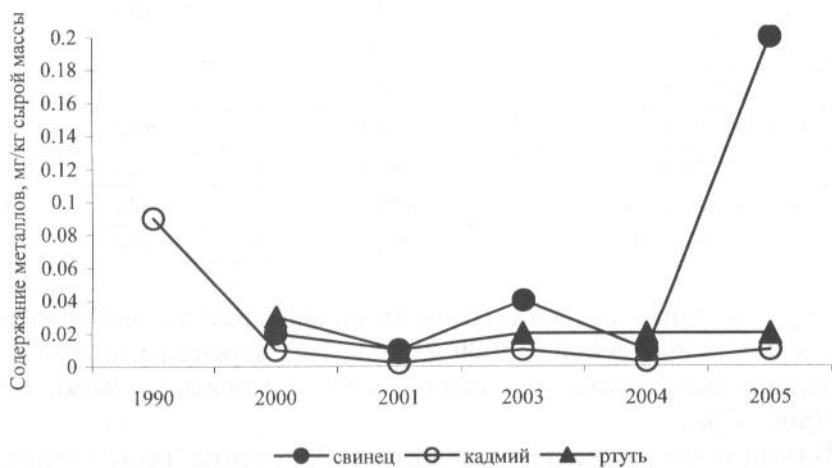
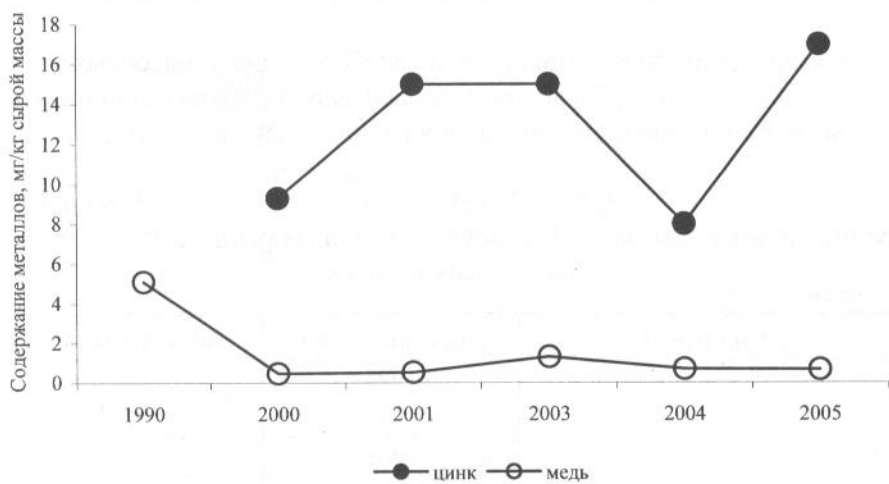


Рис. 5.35. Динамика накопления тяжелых металлов в бычках, 1990, 2000–2005 гг.

5.1.11. Тюлька, килька, хамса, барабуля, ставрида

Накопление ХОС. Накопление ХОП в мелких массовых рыбах (тюлька, хамса, килька, барабуля, мелкая ставрида) было различным как в разные периоды наблюдений, так и в разных видах рыб (табл. 5.31).

Таблица 5.31
Средние концентрации ХОП в мелких массовых рыбах в 1994–2005 гг.,
мкг/кг сырой массы

| Вид рыбы | Год вылова рыб | Концентрация |
|---|----------------|--------------|
| Хамса | 1994 | 5,0 |
| | 1995 | 92 |
| | 2001 | 83 |
| Тюлька | 1991 | 88 |
| | 1995 | 43,6 |
| | 2001 | 40,5 |
| | 2003 | 5,6 |
| Килька | 2003 | 42 |
| Ставрида (мелкая) | 2000 | 46,7 |
| Барабуля | 2000 | 9,6 |
| Хамса, тюлька, килька (интегральная) | 1991 | 140 |
| | 2000 | 19,6 |

По увеличению средней степени накопления пестицидов (в один и тот же период наблюдений – 2000–2001 гг.) их можно расположить в следующем порядке: хамса > ставрида > килька > тюлька > бычки > барабуля (рис. 5.36).

Накопление тяжелых металлов. В течение всего периода наблюдений случаев превышения МДУ цинка, меди и ртути в тюльке, кильке и хамсе обнаружено не было. Однако для свинца и кадмия в хамсе (1994 г.) превышения допустимого уровня достигали 2,2 и 3,7 раза, соответственно (табл. 5.32).



Рис. 5.36. Средние концентрации ХОП в различных видах мелких рыб в 2000–2001 гг.

Таблица 5.32

Среднее содержание тяжелых металлов в тюльке, кильке и хамсе, 1994–2004 гг., мг/кг сырой массы

| Вид рыбы | Год | Цинк | Медь | Свинец | Кадмий | Ртуть |
|----------|------|------|------|------------|-------------|-------|
| Килька | 2000 | 38 | 0,87 | 0,50 | 0,13 | н/д |
| | 2003 | 26 | 1,6 | 0,03 | 0,01 | 0,03 |
| | 2004 | 26 | 0,53 | 0,02 | 0,003 | 0,02 |
| Хамса | 1994 | 11 | 2,9 | 2,2 | 0,73 | 0,03 |
| | 2000 | 13 | 0,40 | 0,02 | 0,03 | 0,04 |
| | 2004 | 11 | 0,16 | 0,03 | 0,01 | 0,02 |
| Тюлька | 2000 | 13 | 0,33 | 0,04 | 0,01 | 0,04 |
| МДУ | | 40 | 10 | 1,0 | 0,20 | 0,40 |

При оценке комплексного воздействия контролируемых металлов на организм рыб были использованы относительные величины их накопления – по сумме кратностей МДУ. В результате оказалось, что у мелких видов рыб, анализируемых целиком, наибольшее суммарное накопление металлов было зафиксировано у кильки (рис. 5.37).

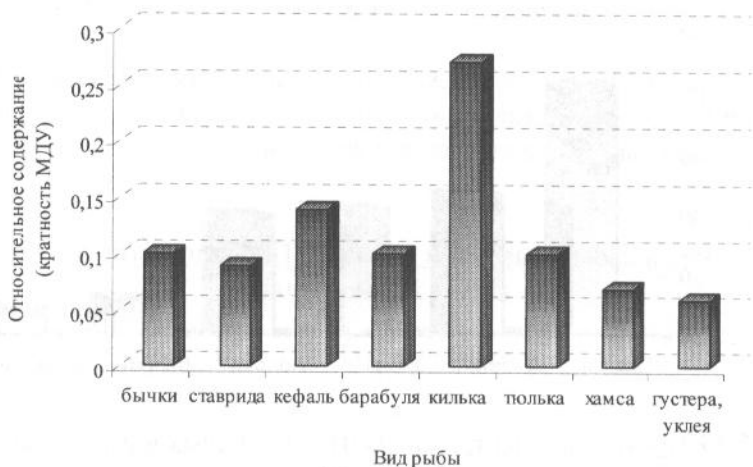


Рис. 5.37. Относительное накопление тяжелых металлов в мелких видах Азовского моря (кратность суммы МДУ), 1994–2006 гг.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на снижение общего уровня загрязненности Азовского моря большинством приоритетных токсикантов, существенного уменьшения накопления их в гидробионтах не отмечается.

Основной вклад в сумму ХОП в тканях рыб вносит метаболит ДДТ – ДДЕ (до 70%) (рис. 5.38). Это свидетельствует о длительности процесса метаболизма ДДТ в организме рыб.

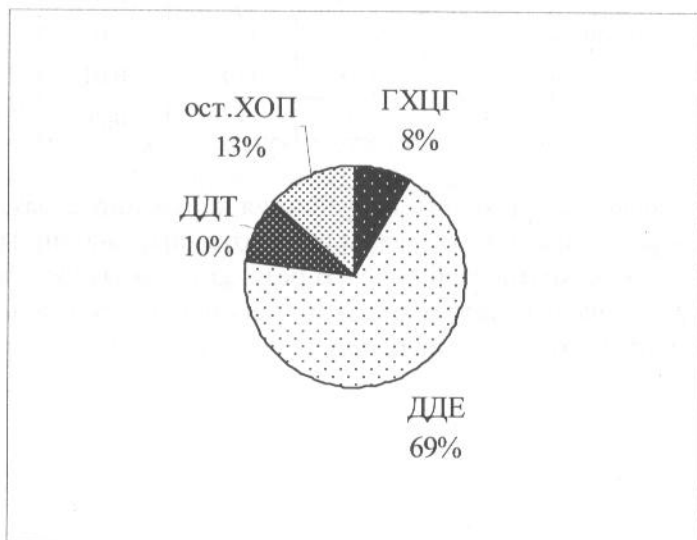


Рис. 5.38. Вклад отдельных хлорорганических пестицидов в их суммарное содержание в тканях промысловых рыб Азовского моря (%)

Суммарное содержание изомеров ГХЦГ в общей сумме ХОП не превышает 8%. Высокое значение коэффициента α -ГХЦГ/ γ -ГХЦГ у рыб свидетельствует о давнем попадании линдана (γ -ГХЦГ) в их организм.

Многолетние наблюдения за содержанием индивидуальных металлов в органах и тканях рыб Азовского моря показали, что довольно трудно отслеживать общие закономерности их накопления. В этом плане лучше использовать безразмерные величины, например, кратность МДУ. Согласно этим данным, в течение всего периода наблюдений максимальный уровень суммарного содержания металлов в мышцах был зафиксирован у пиленгаса и чехони, в печени – у карпа-сазана, в гонадах – у камбалы, а в жабрах – у тарани и чехони (рис. 5.39).

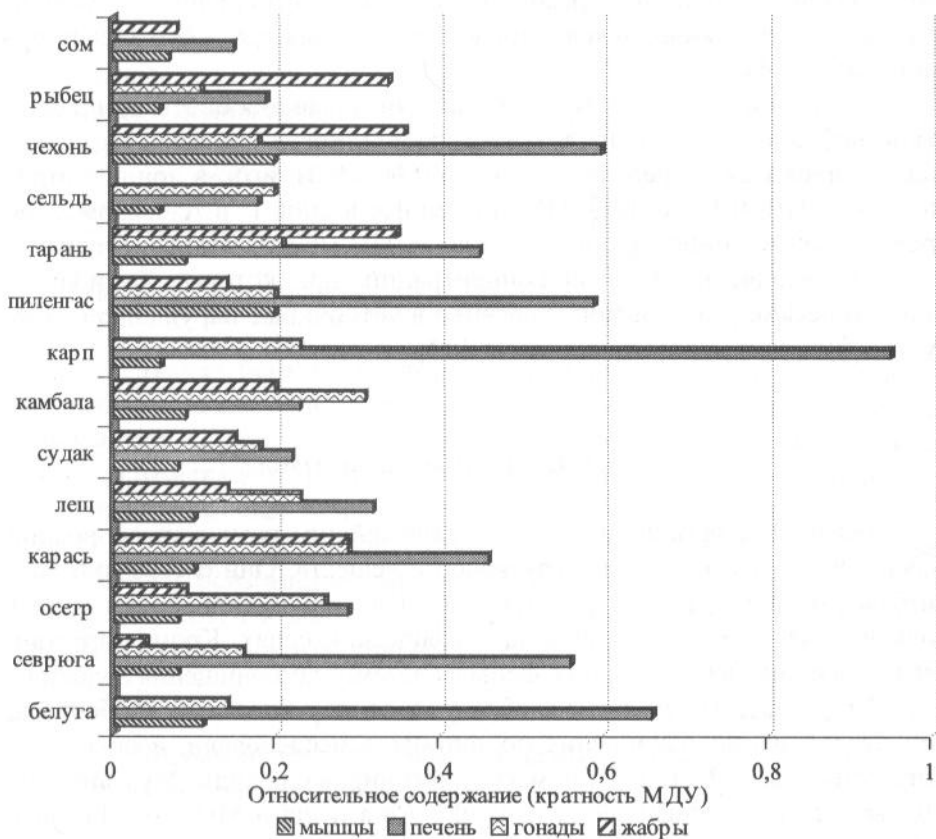


Рис. 5.39. Диаграмма относительного накопления (по сумме кратностей МДУ) тяжелых металлов в органах и тканях промысловых рыб Азовского моря, 1996–2006 гг.

Благодаря липофильным свойствам НУ, их повышенные концентрации более характерны для органов и тканей рыб с высоким содержанием липидов (мозг), а также для органов аккумуляции и метаболического разложения вредных веществ (гонады, печень).

В исследованных рыбах максимальное накопление НУ отмечено: в мозге судака – 45 мкг/г, в печени осетра – 52 мкг/г, в мышцах осетра – 30 мкг/г, в гонадах сельди – 24 мкг/г, в жабрах осетра и судака – 15 мкг/г сырой массы.

Повышенные концентрации ПАУ обнаружены: в мозге судака – 175 нг/г, в печени сельди – 63 нг/г, в гонадах тарани – 53 нг/г, в мышцах сельди – 48 нг/г, в жабрах сельди – 24 нг/г сырой массы.

В отличие от пестицидов и тяжелых металлов возрастание накопления НУ по мере повышения трофического уровня не происходит: содержание НУ в исследованном бентосе менялось от 3 до 35 мкг/г, а в исследованных органах и тканях рыб – от 3 до 52 мкг/г сырой массы. Это связано с наличием в организмах рыб ферментов, способствующих разложению нефтяных углеводов, в то время как в бентосных организмах эти ферменты отсутствуют.

Известно, что отрицательная первичная реакция биоты на присутствие нефтяных углеводов проявляется, когда диапазон их содержания находится в пределах: в воде – 0,001–0,01 мг/л, в донных отложениях – 0,01–0,1 г/кг [29]. Обнаруженные в 2006 г. в Азовском море среднегодовые концентрации НУ в воде 0,07 мг/л, в донных осадках – 0,54 г/кг входят в диапазон концентраций, при которых физиолого-биохимические реакции могут перейти в устойчивые нарушения структуры и функций морских сообществ [82].

5.2. Бентосные организмы

Бентосные организмы являются важнейшим компонентом водной экосистемы, участвующим в круговороте веществ. Они составляют значительную часть рациона донных рыб, а в личиночной стадии имеют большое значение в пелагических трофических цепях. Кроме того, они являются одним из важнейших звеньев системы самоочищения водоема.

Учитывая, что моллюски образуют основу биомассы зообентоса, при исследовании накопления поллютантов исследовали, в основном, этих животных. В общей биомассе доминировали виды *Mya arenaria*, *Cunearca cornea*, *Cerastoderma lamarcki*, *Abra ovata* и *Mytilaster lineatus*. Моллюски малоподвижны и на химический состав их тел оказывают непосредственное влияние вещества среды обитания. За счет высокой фильтрационной активности и обитания в донных осадках, бентосные организмы обладают повышенной способностью к накоплению токсиантов и могут использоваться в качестве стандартных объектов мониторинга загрязнения морской среды [263, 264].

5.2.1 Накопление нефтяных углеводородов

Содержание нефтяных углеводородов в мягких тканях бентоса по результатам исследований 2004 г. менялось в пределах 7–11 мг/кг, 2005 г. – 2–14 мг/кг, 2006 г. – 10–35 мг/кг сырой массы. В среднем более высокое содержание НУ обнаружено в бентосе в 2006 г. – 19 мг/кг. В 2004 г. и 2005 г. содержание НУ было сопоставимым и значительно ниже, чем в 2006 г. – 9 и 7 мг/кг, соответственно (табл. 5.33). Интересно отметить, что загрязнение воды и донных отложений нефтепродуктами в местах отбора проб бентоса в среднем довольно четко коррелировало с уровнем накопления НУ в их мягких тканях.

Таблица 5.33

Среднее содержание НУ в мягких тканях бентосных организмов, в воде и донных отложениях моря – районах отбора проб бентоса

| Год | Бентос, мг/кг | Вода, мг/л | Донные отложения, г/кг |
|------|---------------|------------|------------------------|
| 2004 | 9 | 0,05 | 0,21 |
| 2005 | 7 | 0,05 | 0,25 |
| 2006 | 19 | 0,07 | 0,42 |

В тканях бентосных организмов Азовского моря были идентифицированы следующие полиароматические углеводороды: фенантрен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен. Диапазон суммарных концентраций индивидуальных соединений был довольно широк – от <0,01 до 8,2 нг/г сырой массы (табл. 5.34). Суммарное содержание канцерогенных ПАУ (хризен, бенз(е)пирен, бенз(а)пирен, дибенз(а,h)антрацен) менялось в среднем от 0,3 до 1,23 нг/г. На долю канцерогенных ПАУ приходилось от 6,7 до 36,7 % от суммы идентифицированных ПАУ (рис. 5.40).

Таблица 5.34

Диапазон концентраций суммы индивидуальных ПАУ в бентосных организмах Азовского моря, нг/г сырой массы

| Годы | Диапазон |
|------|-----------|
| 2004 | 1,3–2,5 |
| 2005 | <0,01–8,2 |
| 2006 | <0,01–6,1 |

Содержание токсикантов в мягких тканях бентосных организмов связано с их содержанием в составляющих водной экосистемы

[238, 265]. Поэтому, например, моллюски часто используют как биоиндикаторы состояния загрязнения среды [59, 82, 263].

Экспериментальные исследования по определению влияния донных отложений различной степени загрязненности нефтепродуктами на физиолого-биохимические показатели тканей мидий показали, что под влиянием загрязненных нефтью грунтов (в концентрациях 0,5 и 1,0 г/кг) наблюдаются достоверные изменения физиологических показателей: содержания общего водорастворимого белка, активности трансаминаз, ферментов, регулирующих направленность аминокислотного обмена и др. [266].

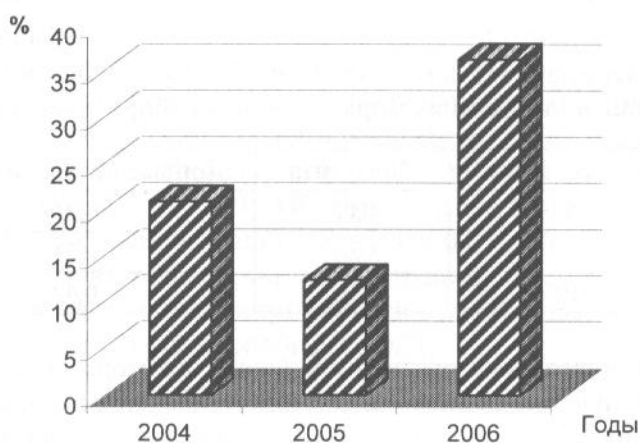


Рис. 5.40. Доля канцерогенных ПАУ от суммы идентифицированных ПАУ в бентосе Азовского моря в 2004–2006 гг.

В ходе исследования подтвердилось, что из всех нефтяных компонентов наиболее значимую роль в изменении биохимических показателей моллюсков играют ПАУ.

5.2.2. Накопление хлорорганических соединений

Исследования накопления хлорорганических соединений в бентосе проводилось в 1997 г. и 2004–2006 гг. В мягких тканях содержание ХОП менялось в диапазоне от 0,1 до 8,9 мкг/кг сырой массы, составив в среднем в различные годы 2,4–4,2 мкг/кг (табл. 5.35).

Таблица 5.35

Среднее содержание ХОП в мягкой ткани бентосных организмов в воде и донных отложениях моря – районах отбора проб бентоса

| Год | Бентос, мкг/кг | Вода, нг/л | Донные отложения, мкг/кг |
|------|----------------|------------|--------------------------|
| 1997 | 2,7 | 4,4 | 1,7 |
| 2004 | 2,4 | 10,8 | 2,1 |
| 2005 | 4,2 | 5,7 | 2,3 |
| 2006 | 3,6 | 3,4 | 2,7 |

Содержание ПХБ в мягкой ткани бентоса в 2004–2006 гг. колебалось в пределах <0,1–6,9 мкг/кг сырой массы. В 2004 г. ПХБ были обнаружены в 50% исследованных проб, в 2005 г. они были обнаружены в 70% проб, а в 2006 г. во всех исследованных пробах концентрации ПХБ находились ниже предела обнаружения метода (<0,1 мкг/кг).

5.2.3. Накопление тяжелых металлов

Исследования накопления тяжелых металлов в бентосных организмах проводились в 1988–1990 гг. и в 1996–2006 г. За 15 лет наблюдений собран достаточно представительный материал по накоплению наиболее токсичных металлов, как в их мягких тканях, так и в панцире.

За все годы не было обнаружено ни одного случая превышения МДУ для моллюсков и ракообразных [30]. При этом среднее содержание контролируемых металлов менялось в широком интервале (табл. 5.36). Несмотря на такие колебания, в рассматриваемый период прослеживается общая тенденция к снижению содержания почти всех элементов (рис. 5.41). Исключение составляет цинк, кривая содержания которого хотя и имеет в целом отрицательных тренд, но в 1999–2005 гг. фиксировался ежегодный рост его концентраций (в 22 раза за указанный период).

Таблица 5.36

Среднее содержание тяжелых металлов в бентосных организмах
Азовского моря, 1988–2006 гг., мг/кг сырой массы

| Годы | Медь | Свинец | Цинк | Кадмий | Ртуть |
|------|------|--------|------|--------|-------|
| 1988 | 1,7 | 0,39 | н/д | 0,10 | н/д |
| 1989 | 3,2 | 0,36 | н/д | 0,27 | н/д |
| 1990 | 3,0 | 3,4 | н/д | 0,41 | 0,08 |
| 1996 | 8,7 | 0,18 | 21 | 0,08 | 0,01 |
| 1997 | 5,0 | 0,16 | 12 | 0,15 | 0,01 |
| 1998 | 3,7 | 0,10 | 19 | 0,35 | 0,01 |
| 1999 | 0,05 | 0,06 | 0,20 | 0,002 | 0,01 |
| 2000 | 0,89 | 0,02 | 7,2 | 0,46 | 0,001 |
| 2001 | 1,2 | 0,02 | 5,1 | 0,19 | 0,01 |
| 2002 | 2,8 | 0,05 | 7,6 | 0,06 | 0,01 |
| 2003 | 1,4 | 0,01 | 6,1 | 0,17 | 0,01 |
| 2004 | 1,3 | 0,15 | 8,7 | 0,17 | 0,01 |
| 2005 | 1,1 | 0,03 | 19 | 0,11 | 0,01 |
| 2006 | 1,6 | 0,05 | 16 | 0,03 | 0,01 |
| МДУ | 30 | 10 | 200 | 2,0 | 0,20 |

Исследование взаимосвязи между степенью накопления токси-кантов в бентосе и загрязненности среды его обитания – воды и дон-ных отложений показало отсутствие четкой корреляции между этими показателями.

На рисунке 5.42 это продемонстрировано на примере содержания цинка.

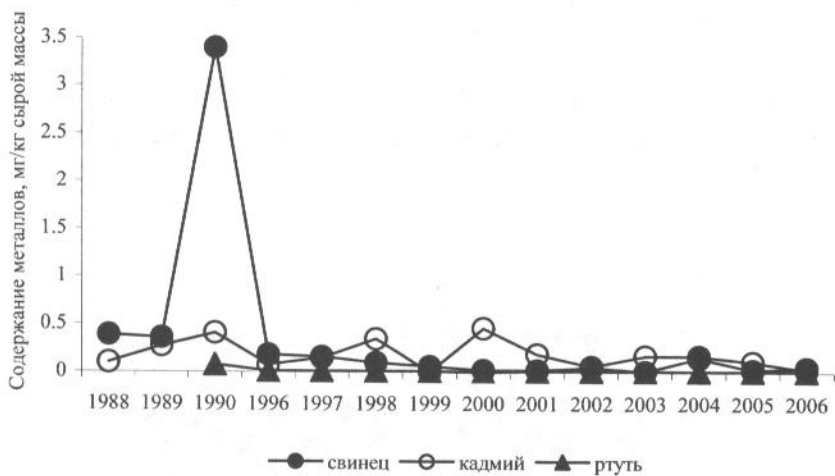
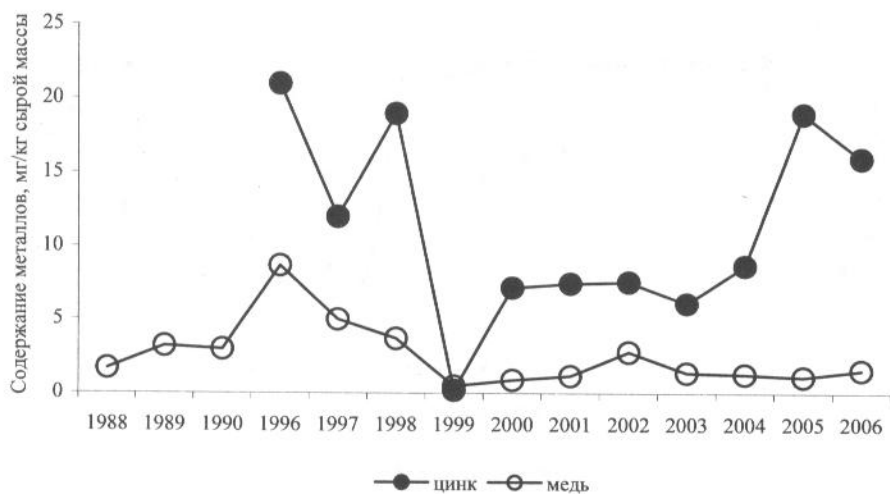


Рис. 5.41. Динамика накопления тяжелых металлов бентосными организмами Азовского моря, 1988–2006 гг.

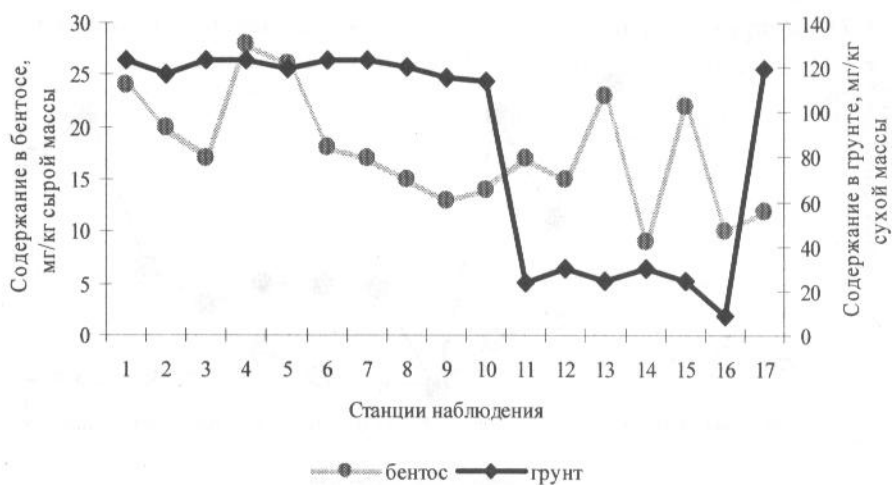


Рис. 5.42. Накопление цинка в бентосных организмах и содержание цинка в донных отложениях отдельных станций юго-восточного района моря, 2006 г.

Для нефтепродуктов взаимосвязь между накоплением их в донных осадках и в бентосных организмах прослеживается весьма наглядно (рис. 5.43).

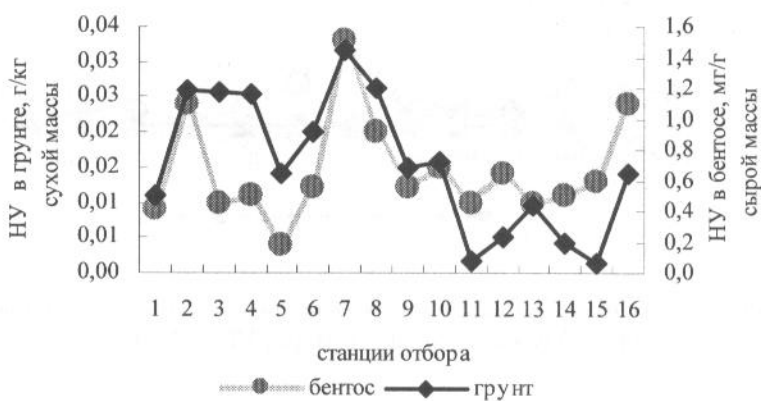


Рис. 5.43. Накопление НУ в бентосе и концентрации нефтепродуктов в донных отложениях на отдельных станциях юго-восточного района моря, 2006 г.

До 10-й станции, где были однотипные донные отложения (глинистые илы), кривые практически параллельны, а, начиная с 11-й станции, когда произошла смена типа донных осадков на песчано-ракушечные, произошло смещение кривых друг относительно друга, и подобной корреляции уже не стало.

Это указывает на сложную взаимосвязь между содержанием поллютантов в донных биоценозах, и, по-видимому, не всегда решающую роль здесь играет тип донных осадков. Подтверждением служит пример на рисунке 5.44.

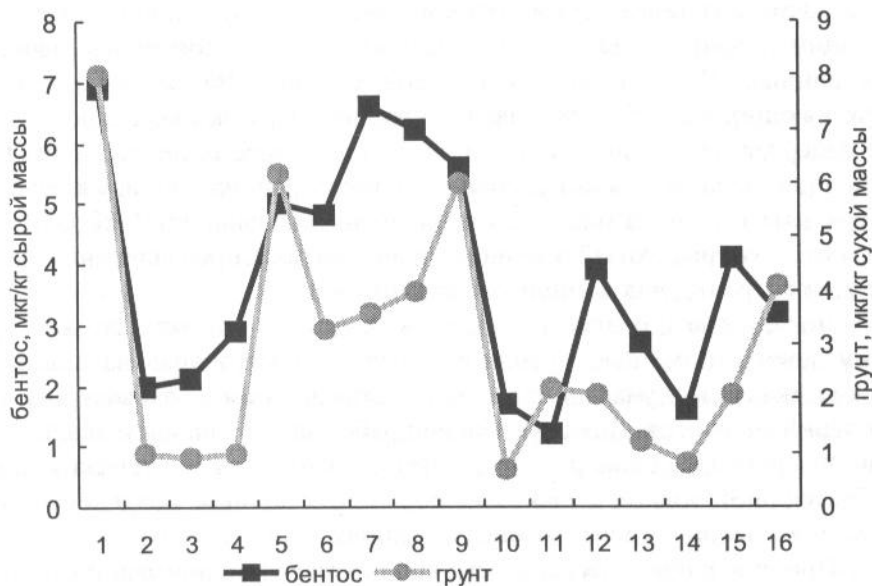


Рис. 5.44. Накопление ХОП в бентосе и концентрации ХОП в донных отложениях на отдельных станциях юго-восточного района моря, 2006 г.

Наблюдаемая картина аналогична с рисунком 5.43, однако смена грунта практически не повлияла на характер кривых.

ГЛАВА 6. ЗОНЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА В ЭКОСИСТЕМЕ АЗОВСКОГО МОРЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ СОВРЕМЕННЫМ УРОВНЕМ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

6.1. Комплексная оценка загрязненности водной толщи Азовского моря приоритетными токсикантами в период 2000–2006 гг.

Наряду с проблемами методического характера, обеспечивающими адекватность получаемой информации, существует проблема интерпретации огромного массива получаемых в ходе мониторинга первичных данных. Результаты многолетних наблюдений за содержанием загрязняющих веществ показывают, что, несмотря на ежегодное снижение содержания большинства поллютантов, в море остаются места повышенной экологической опасности. В таких районах обнаруживаются токсиканты в количествах, многократно превышающих ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения или превышающих средние концентрации для донных отложений моря.

Локализовать очаги поступления загрязняющих веществ в экосистему моря с помощью рутинного аналитического анализа довольно сложно, поскольку участки с высоким загрязнением в разные сроки наблюдений меняются. Для определения районов повышенной экологической опасности, а также решения других сложных экологических задач требуется иной подход к трактовке первичных данных, получаемых при регулярных мониторинговых исследованиях.

При описании загрязненности водных масс различными поллютантами нужно иметь в виду, что это очень лабильный объект исследования. Например, гидрологический режим Азовского моря ввиду его мелководности крайне сложен. При смене направления ветра меняется и направление движения водных масс, как поверхностных, так и придонных. Довольно часто ветер и течения имеют противоположные направления. При штормах происходит перемешивание всей водной толщи моря, а значит, происходит усреднение содержания растворенных в воде веществ. Все это следует учитывать при решении двух задач, возникающих при анализе содержания токсикантов в воде любого водоема:

– **Определение средних концентраций поллютантов и закономерностей их распределения с учетом гидродинамики.** Это могут быть средние значения за год, за сезон. Естественно, что для корректного анализа необходимо иметь представительную базу первичных данных в течение довольно длительного промежутка времени. Для анализа состояния экосистемы Азовского моря нами используются результаты плановых мониторинговых исследований за последние 25 лет. При этом усредняются данные с 34 стандартных станций. С учетом исследований

в районах с планируемой или уже проводимой повышенной антропогенной активностью, число первичных данных увеличивается в 2–5 раз. При этом формируются довольно объективные сведения о среднем содержании того или иного вещества практически в любом районе Азовского моря или в целом по морю. Это очень важная информация, которая позволяет характеризовать и контролировать состояние экосистемы в целом, устанавливать степени загрязненности токсикантами, выделять те из них, динамика и содержание которых представляет интерес для принятия решений и т. д.

– **Выявление экологически неблагоприятных районов, в которых наблюдается интенсивное поступление токсикантов в экосистему.** Здесь данные о загрязненности водной толщи следует применять с осторожностью. При нанесении на карту оперативных значений концентраций обнаруженных токсикантов можно выделить районы повышенного их содержания. Но полученная картина представляется как моментальная фотография – отражение состояния экосистемы на момент отбора проб. Говорить, что обнаруженные районы представляют зоны повышенной экологической опасности, возможно при условии, если в них существует постоянный источник поступления конкретного вида токсиканта. В противном случае каждая последующая съемка в зависимости от направления ветра и течений, будет выявлять новые районы, географически не совпадающие с ранее обнаруживаемыми.

Гораздо более ценная графическая информация о возможных районах повышенного антропогенного воздействия может быть получена при усреднении данных о загрязненности воды за достаточно большой промежуток времени. Как показывает опыт, это как минимум годовые данные по трем сезонным съемкам. При этом, в случае отсутствия серьезного источника поступления поллютантов, значения должны как бы усредняться, а картина загрязненности выравниваться. Тем не менее, если и после подобного усреднения остаются районы, сигнализирующие о повышенном содержании того или иного вещества, то эти участки заслуживают особо пристального внимания. Степень достоверности при таком подходе тем выше, чем выше количество усредненных первичных данных в разумном временном диапазоне.

Однако даже корректное решение этих двух задач, позволяет отследить динамику содержания и возможные места поступления лишь одного соединения. Поскольку обычно при анализе одной пробы одновременно идентифицируются не менее 25 токсикантов, содержание каждого из которых на конкретной станции отбора в определенный сезон и год имеет собственную динамику, зачастую кардинально отличающуюся от других веществ, получить общую картину экологической состояния исследуемого объекта крайне затруднительно. Способом решения этой проблемы может стать интегральная величина загрязненности, способная аддитивно оценивать вклад каждого токси-

канта вне зависимости от его природы и абсолютного содержания в анализируемом объекте.

Мы попытались выработать подобные комплексные характеристики, и более подробно они рассмотрены в следующих разделах этой главы. Их применение для анализа состояния Азовского моря мы решили ограничить современным этапом (2000–2006 гг.), когда почти после 10-летней стагнации всей хозяйственной деятельности в государстве вновь довольно значительными темпами стала развиваться промышленность и судоходство, возрос антропогенный пресс на экосистему, а значит, возросла актуальность мониторинговых исследований.

В связи с этим вначале для данного временного интервала будет подробно рассмотрена динамика загрязненности Азовского моря индивидуальными приоритетными токсикантами, а затем эти данные послужат основой для выработки комплексных характеристик загрязнения, которые в свою очередь позволят локализовать места поступления поллютантов в море и выявить районы повышенной экологической опасности. Объекты вода и донные отложения рассматриваются отдельно.

При анализе экологической ситуации в Азовском море в современный период использовались не только абсолютные данные содержания веществ в воде, но и их кратности относительно нормативов для водных объектов рыбохозяйственного значения – предельно допустимых концентраций (ПДК), особенно при построении карт загрязненности. Это делалось для того, чтобы в дальнейшем было проще перейти к интегрированной величине загрязненности водной толщи, учитывающей вклад различных классов токсикантов.

6.1.1. Нефтяное загрязнение

Загрязнение воды моря нефтью и нефтепродуктами в период 2000–2005 гг. в среднем постепенно снижалось с 0,09 мг/л до 0,05 мг/л, а в 2006 г. увеличилось до 0,07 мг/л за счет высокой средневзвешенной концентрации НП, зафиксированной в весенний период – 0,12 мг/л (табл. 6.1). Повышенное загрязнение весной 2006 г. может быть связано с накоплением нефтяных компонентов в снежно-ледовом покрове моря, который зимой 2005–2006 гг. был довольно мощным и сохранялся продолжительное время. В летнее время произошло существенное уменьшение загрязнения до значений, отмеченных в 2004–2005 гг. – в среднем до 0,04 мг/л. Это связано с интенсификацией процессов деградации НП, обусловленной аномально высокими летними температурами воды, достигающими 27,5°C.

Таблица 6.1

Диапазоны и средние концентрации нефтепродуктов в воде
Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 г., мг/л

| Го- ды | Весна | | Лето | | Осень | | Ср. год |
|-----------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|------------|
| | Диапа- зон | Сред- няя | Диапа- зон | Сред- няя | Диапа- зон | Сред- няя | |
| 2000 | 0,04–0,53 | 0,10 | 0,02–0,20 | 0,09 | 0,06–0,17 | 0,07 | 0,09 |
| 2001 | 0,06–0,18 | 0,09 | 0,02–0,68 | 0,09 | 0,02–5,26 | 0,09 | 0,09 |
| 2002 | 0,02–0,81 | 0,10 | 0,02–2,76 | 0,06 | 0,02–0,11 | 0,05 | 0,07 |
| 2003 | Нет данных | | 0,02–0,19 | 0,05 | 0,02–0,12 | 0,06 | 0,06 |
| 2004 | 0,02–1,88 | 0,06 | 0,02–0,07 | 0,04 | 0,02–0,12 | 0,05 | 0,05 |
| 2005 | 0,02–0,22 | 0,05 | 0,02–0,16 | 0,04 | 0,02–0,21 | 0,05 | 0,05 |
| 2006 | 0,02–0,51 | 0,12 | 0,02–0,08 | 0,04 | 0,02–0,33 | 0,06 | 0,07 |

Диапазон обнаруженных концентраций нефтепродуктов в эти го-
ды менялся в достаточно широких пределах – от 0,02 до 5,26 мг/л.

Сезонная динамика нефтяного загрязнения донных отложений
моря в отдельные годы имела разную направленность, связанную, веро-
ятно, с разным соотношением процессов поступления нефти и нефте-
продуктов в море и процессов самоочищения (рис. 6.1), однако практи-
чески всегда весной водные массы были наиболее загрязнены.

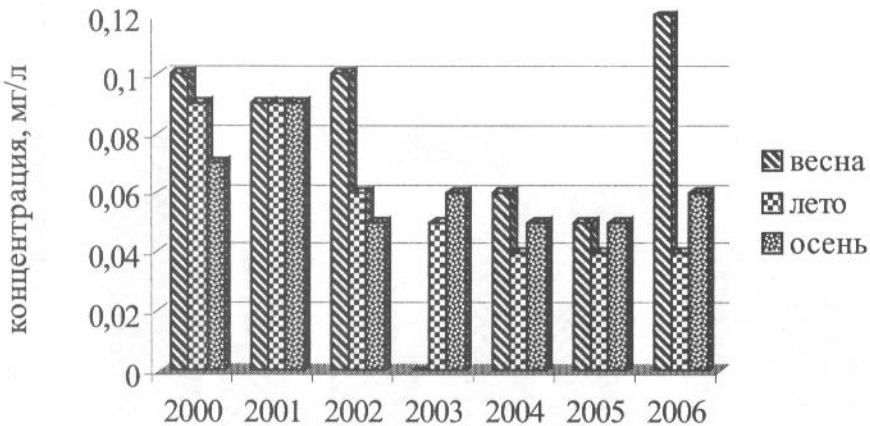


Рис. 6.1. Динамика нефтяного загрязнения воды Азовского моря
в различные сезоны 2000–2006 гг.

Число определений, в которых концентрации нефтепродуктов
превышали предельно допустимую норму, в различные сезоны 2000–
2006 гг., составляло 15–100% от всех проанализированных проб

(табл. 6.2). Для сезонной динамики характерно уменьшение числа проб с превышением ПДК в летний период.

Таблица 6.2

Доля определений с превышением ПДК в воде Азовского моря
в различные сезоны 2000–2006 гг., %

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|----------------|------------|-----------|-----------|
| 2000 | 91 | 71 | 100 |
| 2001 | 88 | 54 | 79 |
| 2002 | 74 | 41 | 50 |
| 2003 | Нет данных | 18 | 32 |
| 2004 | 47 | 18 | 35 |
| 2005 | 38 | 26 | 47 |
| 2006 | 76 | 15 | 32 |
| Среднее | 69 | 37 | 54 |

На рисунке 6.2 представлены обобщенные данные за период 2000–2006 гг. по распределению нефтепродуктов в водной толще Азовского моря. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что основные источники поступления нефтяного загрязнения расположены в восточном и западном районах Таганрогского залива и северном районе собственно моря.

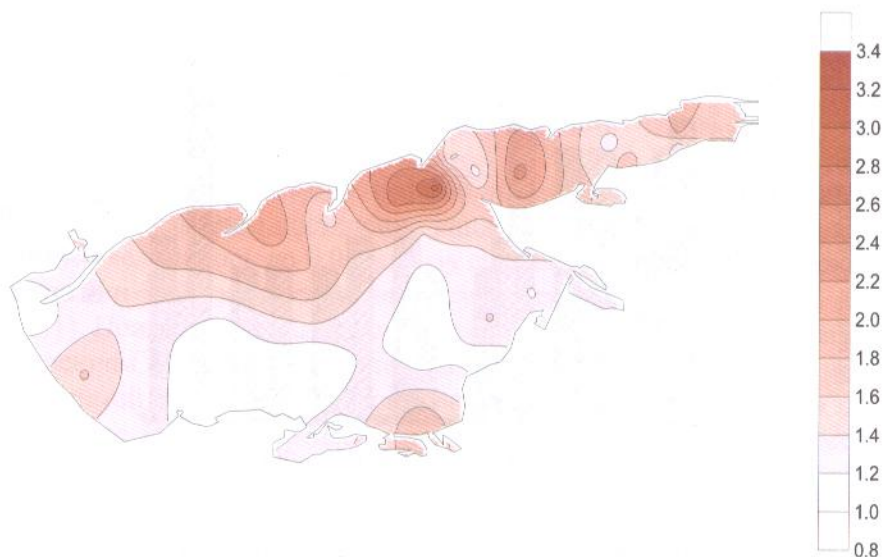


Рис. 6.2. Пространственное распределение нефтепродуктов по акватории Азовского моря в период 2000–2006 гг. (в единицах ПДК)

6.1.2. Загрязнение хлорорганическими пестицидами

В различные сезоны 2000–2006 гг. абсолютные значения концентраций ХОП в воде моря менялись в пределах <0,1–2320 нг/л, составив в среднем весной – 4,6, летом – 6,5, осенью – 4,0 нг/л (табл. 6.3).

Таблица 6.3

Диапазон и среднее содержание ХОП в воде Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг., нг/л

| Годы | Весна | | Лето | | Осень | |
|----------------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее |
| 2000 | 0,5–71 | 7,2 | 1,4–22 | 8,9 | 1,4–27,7 | 5,4 |
| 2001 | 0,8–31,6 | 3,7 | 0,3–94 | 6,0 | 0,2–4,8 | 2,3 |
| 2002 | <0,1–19,7 | 7,0 | 0,1–14,4 | 5,0 | <0,1–2320 | 3,2 |
| 2003 | Нет данных | | 1,0–16,9 | 6,4 | <0,1–173 | 9,2 |
| 2004 | 0,3–17,4 | 4,7 | <0,1–45,4 | 8,1 | <0,1–13,5 | 2,1 |
| 2005 | <0,1–5,3 | 1,1 | <0,1–21,6 | 5,8 | 0,2–3,8 | 1,8 |
| 2006 | <0,1–12,7 | 3,5 | 0,9–364 | 5,4 | <0,1–12,8 | 4,0 |
| Среднее | 4,6 | | 6,5 | | 4,0 | |

Аномально высокие концентрации ХОП обнаружены в восточном районе моря в осенние периоды 2002 г. (2320 нг/л и 1870 нг/л) и 2003 г. (173 нг/л), а также летом 2006 г. в центральном районе моря (364 нг/л).

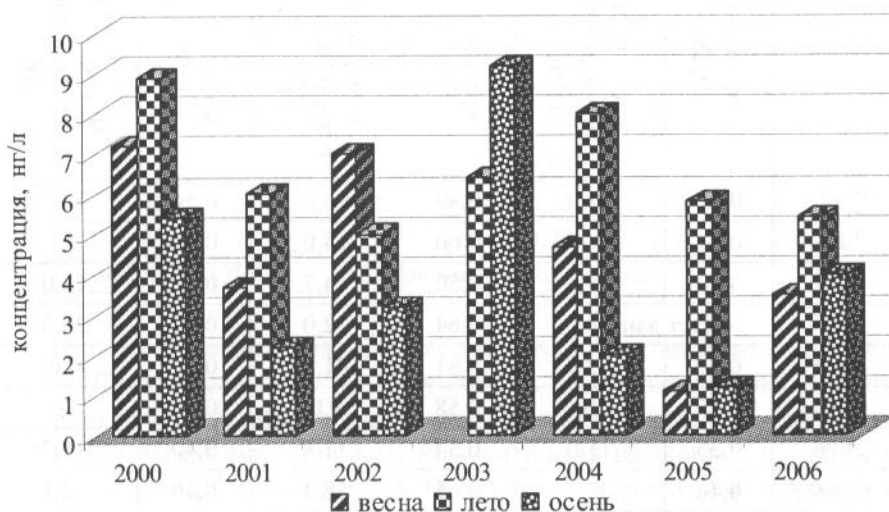


Рис. 6.3. Динамика загрязнения ХОП воды Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

Сезонная динамика содержания ХОП в водной толще Азовского моря в 2000–2006 гг. характеризуется более высокими средними концентрациями, в основном в летнее время (более, чем в 70% случаев наблюдений). Как правило, к осени уровень загрязнения стойкими пестицидами воды моря снижался, за исключением осени 2003 г., когда средняя концентрация ХОП составила наибольшую величину за весь рассматриваемый период – 9,2 нг/л.

Превышение ПДК ХОП на акватории моря обнаруживалось в 3–20% от общего числа наблюдений. В среднем в различные сезоны кратность ПДК всегда была меньше 1, но в отдельных районах загрязненность воды превышала предельно допустимый уровень более чем в 200 раз. Кратности ПДК ХОП за 7 лет наблюдений находились в диапазоне весной: 0,02–7,11, летом – 0,01–9,42, осенью – 0,01–232. Средние значения превышения ПДК составили весной и осенью близкие величины – 0,46 и 0,40, а летом она была несколько выше – 0,65 (табл. 6.4).

Частота встречаемости проб воды с концентрациями, превышающими ПДК ХОП в весенние периоды, составила 0–17,6%, летние – 9,0–41%, осенние – 0–25,8%.

Таблица 6.4

Характеристика загрязнения ХОП воды Азовского моря
в различные сезоны 2000–2006 гг.

| Годы | Весна | | Лето | | Осень | |
|----------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|---------------------------------|
| | Кратность ПДК | Число проб с превышением ПДК, % | Кратность ПДК | Число проб с превышением ПДК, % | Кратность ПДК | Число проб с превышением ПДК, % |
| 2000 | 0,72 | 12,0 | 0,89 | 26,0 | 0,54 | 14,7 |
| 2001 | 0,37 | 5,4 | 0,60 | 14,0 | 0,23 | 5,7 |
| 2002 | 0,70 | 17,6 | 0,50 | 14,7 | 0,32 | 18,0 |
| 2003 | Нет данных | | 0,64 | 12,0 | 0,92 | 25,8 |
| 2004 | 0,47 | 12,0 | 0,81 | 41,0 | 0,21 | 6,0 |
| 2005 | 0,11 | 0 | 0,58 | 9,0 | 0,18 | 0 |
| 2006 | 0,35 | 11,0 | 0,54 | 11,8 | 0,40 | 14,7 |
| Среднее | 0,46 | 9,7 | 0,65 | 18,3 | 0,40 | 12,1 |

Повышенные концентрации ХОП в собственно море в 2000–2006 гг. были отмечены в 3-х районах: в восточном, северном (Бердянский и Обиточный заливы) и центральном. Если первые два связаны с источниками поступления с прилегающих участков побережья, то третий (центр моря) скорее всего – с особенностями гидродинамики вод. Особенно интенсивное поступление пестицидов отмечается в восточном районе моря (Бейсугский и Ахтарский лиманы, Ясенский залив, район Камышеватской и Ачуевской кос). Кратность ПДК в воде этих районов за исследуемый период в среднем достигала 2,7. В Таганрогском заливе наибольшее поступление ХОП отмечено в центральном районе (рис. 6.4).

6.1.4. Загрязнение полихлорбифенилами

Полихлорбифенилы обнаруживались в воде моря, в отличие от ХОП, только в 17–48% случаев наблюдений. Концентрации их менялись в широком диапазоне – от 5,0 до 426 нг/л. Число определений, в которых концентрации ПХБ превышали ПДК (10 нг/л), составило 63%. Значение кратности ПДК колебалось в пределах 0,5–42,6, составив в среднем в зависимости от сезона 0,44–8,14 (табл. 6.5). В летние периоды концентрации ПХБ в воде моря в среднем превышали ПДК почти в 5 раз, что выше, чем весной и осенью в 2,3 и 1,9 раза, соответственно.

Таблица 6.5

Значения кратности ПДК ПХБ в различные сезоны 2001–2006 гг.

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|--|-------------|-------------|-------------|
| 2001 | 0,65 | 2,05 | 0,44 |
| 2002 | 3,87 | 4,54 | 6,90 |
| 2004 | 3,00 | 8,14 | 1,43 |
| 2005 | 1,66 | 7,07 | 2,62 |
| 2006 | 1,17 | 2,50 | 1,23 |
| Среднее | 2,07 | 4,86 | 2,52 |
| <i>Примечание:</i> в 2003 г. – наблюдения не проводились | | | |

Пространственное распределение ПХБ по акватории моря в единицах ПДК представлено на рисунке 6.5. Наиболее высокие концентрации этих токсикантов обнаружены в северо-западной части моря (до 2 ПДК). Несколько меньшие концентрации найдены в районе Керченского предпроливья (1,6–1,8 ПДК) и в Темрюкском заливе (1,4–1,6 ПДК). В Таганрогском заливе наиболее высокие концентрации ПХБ отмечены в западном районе (1,6–1,8 ПДК).

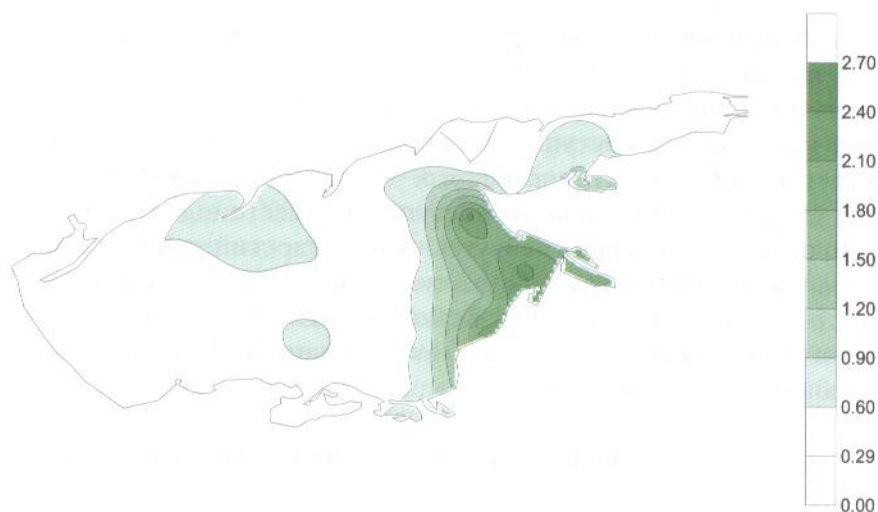


Рис. 6.4 Пространственное распределение ХОП (в единицах ПДК) по акватории Азовского моря в 2000–2006 гг.

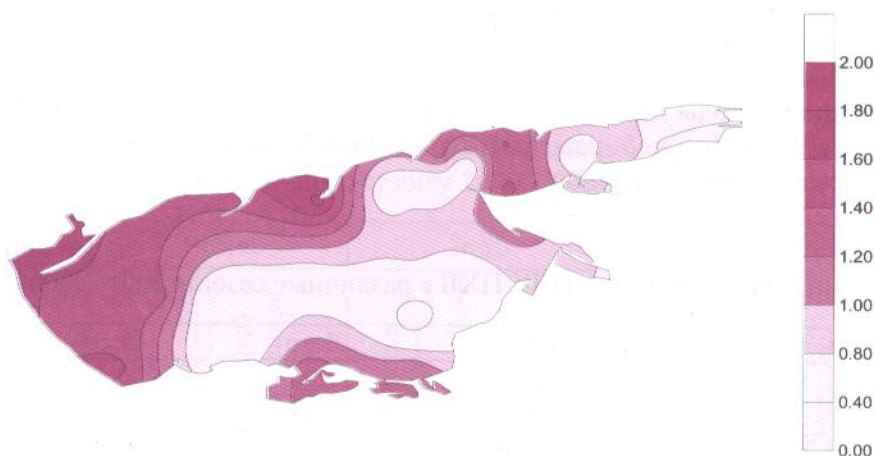


Рис. 6.5. Пространственное распределение ПХБ (в единицах ПДК) по акватории Азовского моря в 2001–2006 гг.

6.1.5. Загрязнение тяжелыми металлами

В период наблюдений 2000–2006 гг. средние концентрации марганца, цинка, свинца, кадмия и хрома в воде Азовского моря не превышала ПДК. Превышение ПДК было отмечено для железа, меди и чаще всего для ртути. В весенний и осенний периоды превышение ПДК для ртути в водоеме фиксировалось ежегодно (кроме 2006 г.) и составило в среднем 2,1 раза.

В рассматриваемый период было отмечено снижение содержания большинства контролируемых металлов: для железа – в 1,2, свинца – в 1,8, цинка – в 2,2, ртути – в 4 раза. Наиболее существенное снижение было зафиксировано для хрома и кадмия. Их средние концентрации уже более 3 лет не превышают предел обнаружения методики определения этих металлов. Возросли концентрации только меди и марганца в 1,4 и 1,6 раза, соответственно (табл. 6.6).

Таблица 6.6

Средние концентрации тяжелых металлов
в воде Азовского моря, 2000–2006 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd | Hg | Cr |
|--------------------------|-----------|------|-----|------------|-------|-------|-------------|------|
| Весна | | | | | | | | |
| 2000 | 21 | 5,0 | 5,0 | 4,0 | 0,90 | 0,30 | 0,10 | 1,0 |
| 2001 | 52 | 4,5 | 4,6 | 2,3 | 0,90 | 0,20 | 0,15 | 1,1 |
| 2002 | 43 | 2,2 | 5,0 | 3,0 | 0,80 | 0,30 | 0,30 | <1,0 |
| 2004 | 20 | <1,5 | 5,9 | 2,2 | 0,84 | <0,10 | 0,16 | <1,0 |
| 2005 | 18 | <1,5 | 4,9 | 6,2 | 0,50 | <0,10 | 0,31 | <1,0 |
| 2006 | 22 | <1,5 | 2,9 | 2,0 | <0,40 | <0,10 | 0,07 | 1,0 |
| Лето | | | | | | | | |
| 2000 | 43 | 2,2 | 5,0 | 3,0 | 0,80 | 0,30 | 0,30 | 1,0 |
| 2001 | 22 | 2,2 | 5,6 | 3,9 | 0,90 | 0,20 | 0,10 | 1,1 |
| 2002 | 14 | 2,9 | 8,7 | 2,0 | 0,50 | 0,20 | 0,10 | 1,2 |
| 2003 | 29 | 1,5 | 6,5 | 1,3 | 0,90 | 0,20 | 0,25 | <1,0 |
| 2004 | 47 | 2,4 | 6,6 | 3,7 | 0,77 | 0,12 | 0,19 | <1,0 |
| 2005 | 17 | 2,3 | 12 | 7,5 | 0,73 | <0,10 | 0,14 | <1,0 |
| 2006 | 19 | 2,6 | 3,9 | 3,7 | 0,66 | 0,14 | 0,04 | <1,0 |
| Осень | | | | | | | | |
| 2000 | 22 | 1,7 | 1,9 | 1,9 | 0,50 | 0,20 | 0,20 | 1,1 |
| 2001 | 28 | 2,7 | 11 | 3,5 | 0,80 | 0,25 | 0,30 | 1,1 |
| 2002 | 24 | 1,2 | 16 | 3,0 | 0,80 | 0,20 | 0,30 | <1,0 |
| 2003 | 29 | 1,0 | 9,0 | 2,0 | 0,60 | 0,10 | 0,15 | 1,0 |
| 2004 | 23 | <1,5 | 7,8 | 4,8 | 0,67 | <0,10 | 0,16 | <1,0 |
| 2005 | 33 | <1,5 | 11 | 10 | 0,85 | 0,13 | 0,12 | <1,0 |
| 2006 | 26 | 2,7 | 3,2 | 9,4 | 0,51 | <0,10 | 0,03 | <1,0 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | |
| 2000 | 27 | 2,5 | 2,7 | 2,8 | 0,60 | 0,29 | 0,20 | 1,0 |
| 2001 | 29 | 2,5 | 7,2 | 3,2 | 0,85 | 0,23 | 0,20 | 1,1 |
| 2002 | 23 | 1,5 | 10 | 2,7 | 0,70 | 0,28 | 0,20 | <1,0 |
| 2003 | 29 | <1,5 | 7,1 | 1,5 | 0,80 | 0,18 | 0,26 | <1,0 |
| 2004 | 25 | <1,5 | 7,3 | 4,2 | 0,72 | <0,10 | 0,16 | <1,0 |
| 2005 | 23 | <1,5 | 9,0 | 7,9 | 0,53 | <0,10 | 0,19 | <1,0 |
| 2006 | 22 | 1,8 | 3,3 | 5,0 | 0,40 | <0,10 | 0,05 | <1,0 |
| ПДК | 50 | 50 | 50 | 5,0 | 10 | 10 | 0,10 | 20 |

Поскольку анализ загрязненности Азовского моря по сумме тяжелых металлов практически невозможен, так как их абсолютные концентрации могут отличаться на два порядка, для оценки их суммарного воздействия на экосистему моря были использованы показатели кратности содержания каждого металла относительно его ПДК (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Относительные концентрации тяжелых металлов в воде Азовского моря (кратность суммы ПДК), 2000–2006 гг., мкг/л

| Годы | Fe | Mn | Zn | Cu | Pb | Cd | Hg | Cr | Кр. Σ ПДК |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| Весна | | | | | | | | | |
| 2000 | 0,42 | 0,10 | 0,10 | 0,80 | 0,09 | 0,03 | 1,0 | 0,05 | 2,6 |
| 2001 | 1,0 | 0,09 | 0,09 | 0,46 | 0,09 | 0,02 | 1,5 | 0,06 | 3,3 |
| 2002 | 0,86 | 0,04 | 0,10 | 0,60 | 0,08 | 0,03 | 3,0 | 0 | 4,7 |
| 2004 | 0,40 | 0 | 0,12 | 0,44 | 0,08 | 0 | 1,6 | 0 | 2,6 |
| 2005 | 0,36 | 0 | 0,10 | 1,2 | 0,05 | 0 | 3,1 | 0 | 4,8 |
| 2006 | 0,44 | 0 | 0,06 | 0,40 | 0 | 0 | 0,70 | 0,05 | 1,7 |
| Лето | | | | | | | | | |
| 2000 | 0,86 | 0,04 | 0,10 | 0,60 | 0,08 | 0,03 | 3,0 | 0,05 | 4,8 |
| 2001 | 0,44 | 0,04 | 0,11 | 0,08 | 0,09 | 0,02 | 1,0 | 0,06 | 1,9 |
| 2002 | 0,28 | 0,06 | 0,17 | 0,04 | 0,05 | 0,02 | 1,0 | 0,06 | 1,7 |
| 2003 | 0,58 | 0,03 | 0,13 | 0,03 | 0,09 | 0,02 | 2,5 | 0 | 3,4 |
| 2004 | 0,94 | 0,05 | 0,13 | 0,07 | 0,08 | 0,01 | 1,9 | 0 | 3,2 |
| 2005 | 0,34 | 0,05 | 0,24 | 1,5 | 0,07 | 0 | 1,4 | 0 | 3,6 |
| 2006 | 0,38 | 0,05 | 0,08 | 0,74 | 0,07 | 0,01 | 0,40 | 0 | 1,7 |
| Осень | | | | | | | | | |
| 2000 | 0,44 | 0,03 | 0,04 | 0,38 | 0,05 | 0,02 | 2,0 | 0,06 | 3,0 |
| 2001 | 0,56 | 0,05 | 0,22 | 0,70 | 0,08 | 0,03 | 3,0 | 0,06 | 4,7 |
| 2002 | 0,48 | 0 | 0,32 | 0,60 | 0,08 | 0,02 | 3,0 | 0 | 4,5 |
| 2003 | 0,58 | 0 | 0,18 | 0,40 | 0,06 | 0,01 | 1,5 | 0,05 | 2,8 |
| 2004 | 0,46 | 0 | 0,16 | 0,96 | 0,07 | 0 | 1,6 | 0 | 3,3 |
| 2005 | 0,66 | 0 | 0,22 | 2,0 | 0,09 | 0,01 | 1,2 | 0 | 4,2 |
| 2006 | 0,52 | 0,05 | 0,06 | 1,9 | 0,05 | 0 | 0,30 | 0 | 2,9 |
| Среднегодовое значение | | | | | | | | | |
| 2000 | 0,54 | 0,05 | 0,05 | 0,56 | 0,06 | 0,03 | 2,0 | 0,05 | 3,9 |
| 2001 | 0,58 | 0,05 | 0,14 | 0,64 | 0,09 | 0,02 | 2,0 | 0,06 | 3,6 |
| 2002 | 0,46 | 0,03 | 0,20 | 0,54 | 0,07 | 0,03 | 2,0 | 0 | 3,3 |
| 2003 | 0,58 | 0 | 0,14 | 0,30 | 0,08 | 0,02 | 2,6 | 0 | 3,7 |
| 2004 | 0,50 | 0 | 0,15 | 0,84 | 0,07 | 0 | 1,6 | 0 | 3,2 |
| 2005 | 0,46 | 0 | 0,18 | 1,6 | 0,05 | 0 | 1,9 | 0 | 4,2 |
| 2006 | 0,44 | 0,04 | 0,07 | 1,0 | 0,04 | 0 | 0,50 | 0,05 | 2,1 |

Оценка качества воды Азовского моря в 2000–2006 гг. по величине суммарной кратности ПДК для железа, марганца, цинка, меди, свинца, кадмия, хрома и ртути показала, что наиболее загрязненными являются прибрежные районы Темрюкского залива и юго-западной части моря. Такой же уровень загрязнения отмечен и для центрального района Таганрогского залива (рис. 6.6).

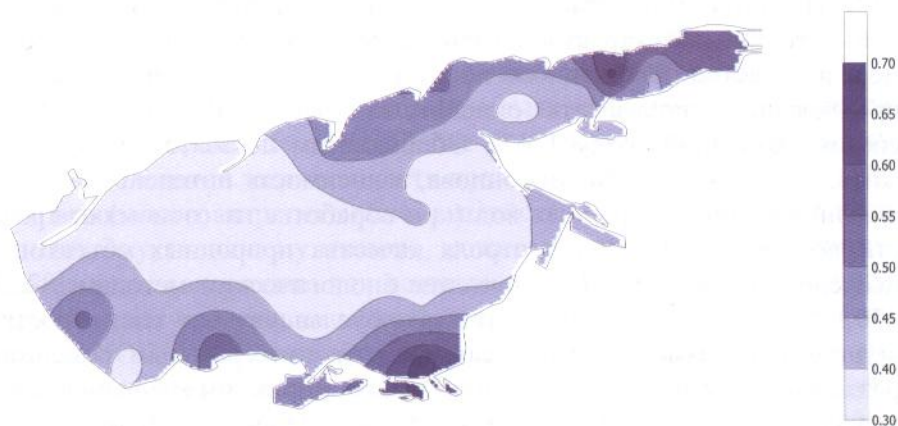


Рис. 6.6 Пространственное распределение тяжелых металлов по акватории Азовского моря (по сумме кратностей ПДК), 2000–2006 гг.

6.2. Оценка комплексной загрязненности водной толщи Азовского моря в период 2000–2006 гг. приоритетными токсикантами – комплексная загрязненность воды (КЗВ)

В предыдущем разделе с использованием усредненных данных по содержанию в воде нефтепродуктов, суммы стойких хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов были локализованы участки с их повышенными концентрациями. Возможно, эти места в той или иной степени совпадают с районами поступлений этих токсикантов в Азовское море в различные периоды времени.

Тем не менее, при использовании этого подхода уже при анализе данных о содержании тяжелых металлов возникают определенные трудности, т.к. приходится контролировать не 1, а одновременно 8 элементов. Поскольку суммировать обнаруживаемые концентрации неправомерно, в предыдущем разделе мы использовали прием, когда суммируются не абсолютные величины содержания металлов в анализируемой пробе, а кратности этих величин относительно ПДК каждого элемента. Получающаяся безразмерная величина позволяет, по нашему мнению, выделить наиболее загрязненные комплексом тяжелых металлов районы Азовского моря (рис. 6.6).

Однако на состояние водных экосистем могут оказывать воздействие не только отдельные вещества, но и различные классы соединений, одновременно присутствующие в воде. Поэтому возникает объективная необходимость в интегральном показателе загрязненности воды комплексом приоритетных токсикантов, который можно обозначить как комплексную загрязненность воды (КЗВ).

Из литературы известно несколько показателей, предложенных для интегральной характеристики качества водных объектов. Например, в качестве обобщенного показателя качества поверхностных вод предложено использовать окислительно-восстановительное (редокс) состояние водной среды [267]. Обобщенным показателем может служить, по мнению А. М. Воронцова, зависимость интенсивности хемилюминесценции природных вод (при обработке их озоном) от трофности водоема [268]. Для контроля качества природных объектов ряд исследователей отдает предпочтение биологическим методам [82, 269, 270]. Аргумент таких предпочтений обуславливается тем, что отклик водных организмов является сам по себе интегральным результатом различных факторов воздействия. Однако широкому внедрению биологических методов контроля препятствуют недостатки и ограничения, характерные для биологического тестирования. Это, прежде всего, многочисленные требования, предъявляемые к тест-организмам – генетическая однородность, отсутствие сезонного изменения функциональной активности, высокий уровень метаболизма, устойчивость к стрессам, связанным с процедурами тестирования и др., а также исключение влияния факторов, не связанных с загрязнением – содержания растворенного кислорода, рН, температуры, солености, освещенности и др. [271]. Такого рода обобщенные показатели широко используются при комплексной оценке качества водной составляющей водных объектов. Характеристики 16 методов комплексной оценки качества водной среды представлены в монографии А. М. Никанорова [272].

Европейские исследователи при оценке экологического состояния природных сред широко используют «Индекс антропогенной нагрузки» (Pollution Load Index – PLI) [273]. PLI устанавливает диапазон соответствующего экологического качества, оцениваемого от 0 до 10 баллов, и рассчитывается по следующей формуле:

$$PLI = 10^{(1 - [Conc - B] / [T - B])},$$

где Conc – зафиксированная (определяемая на каждой станции) концентрация конкретного загрязнителя;

B – базовая (фоновая) концентрации конкретного загрязнителя;

T – пороговая концентрации конкретного загрязнителя.

Для решения проблемы интегральной оценки содержания различных токсикантов в воде мы предлагаем тот же прием, который

использован для тяжелых металлов: относить результаты определения отдельных веществ к их предельно-допустимым концентрациям с последующим суммированием полученных данных. Такой прием широко используется в гидрохимии [272]. В подобных случаях большинством исследователей используются так называемые «Индексы загрязненности воды» (ИЗВ), которые помимо содержания токсических элементов учитывают и массу других показателей: рН, содержание кислорода, соленость, класс опасности веществ и др. Это позволяет более объективно характеризовать качество воды.

Мы ставим перед собой задачу – выявление мест поступления токсикантов в экосистему и на основе получаемых интегрированных величин комплексной загрязненности водной толщи - определение районов повышенного антропогенного воздействия и зон экологического риска. Поэтому, по нашему мнению, можно ограничиться лишь учетом относительного содержания тех веществ, поступление которых отслеживается в ходе проведения мониторинга. В нашем случае это нефтепродукты, ХОП, ПХБ и тяжелые металлы. Кратность ПДК имеет одинаковый физический смысл для любого токсиканта, что позволяет использовать её для получения интегральной характеристики – комплексной загрязненности воды (КЗВ), рассчитываемой по формуле:

$$KЗВ = \frac{C_{нп}/ПДК_{нп} + C_{пхб}/ПДК_{пхб} + \sum C_{хоп}/ПДК_{хоп} + \sum C_{Me}^i/ПДК_{Me}^i}{4},$$

где $C_{нп}/ПДК_{нп}$ – кратность абсолютной концентрации НП в воде по отношению к ПДК для НП;

$C_{пхб}/ПДК_{пхб}$ – кратность абсолютной концентрации ПХБ в воде по отношению к ПДК для ПХБ;

$\sum C_{хоп}/ПДК_{хоп}$ – кратность абсолютной концентрации ХОП в воде по отношению к ПДК для ХОП;

$\sum C_{Me}^i/ПДК_{Me}^i$ – сумма кратностей абсолютных концентраций металлов по отношению к их ПДК, деленная на число обнаруженных металлов.

Полученные при расчетах по указанной формуле показатели характеризуют степень комплексной загрязненности воды исследуемого района и могут использоваться для определения качества воды по 5-ти классам (табл. 6.8).

Таблица 6.8

Классификация комплексной оценки загрязненности
воды Азовского моря

| КЗВ | Класс качества | Классификация |
|----------|----------------|-----------------------|
| 0-<1,0 | 1 | Чистая |
| 1,0-<1,3 | 2 | Умеренно загрязненная |
| 1,3-<1,7 | 3 | Загрязненная |
| 1,7-<2,0 | 4 | Грязная |
| 2,0->2,0 | 5 | Очень грязная |

Средние значения КЗВ, рассчитанные для всего моря в период 2000–2006 гг., показали, что в 2000 г. загрязненность воды в среднем за год можно отнести ко 2-му классу качества и классифицировать как «умеренно загрязненная» (табл. 6.9). В последующие 2001–2006 гг. загрязненность воды снизилась до 1-го класса качества и определяется как «чистая». В последние 3 года наблюдений значения КЗВ достаточно сходны и в среднем за год составляют одну величину – 0,71 (рис. 6.7).

Таблица 6.9

Среднегодовые и сезонные значения КЗВ Азовского моря
в период 2000–2006 гг.

| Годы | Значения КЗВ | | | |
|------|--------------|------|-------|----------------|
| | Весна | Лето | Осень | Среднее за год |
| 2000 | 1,02 | 1,10 | 0,77 | 1,08 |
| 2001 | 0,86 | 0,88 | 0,87 | 0,88 |
| 2002 | 1,12 | 0,64 | 0,69 | 0,79 |
| 2003 | Нет данных | 0,71 | 0,84 | 0,87 |
| 2004 | 0,73 | 0,69 | 0,62 | 0,71 |
| 2005 | 0,69 | 0,66 | 0,63 | 0,71 |
| 2006 | 1,03 | 0,53 | 0,69 | 0,71 |

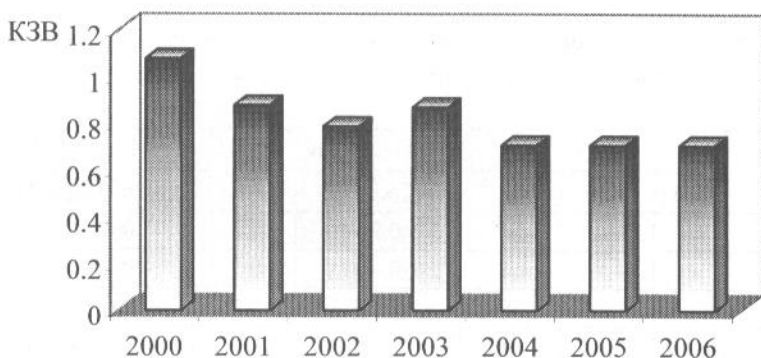


Рис. 6.7. Среднегодовая динамика показателя комплексной загрязненности воды Азовского моря в период 2000–2006 гг.

Сезонная динамика комплексной загрязненности воды в разные годы имела разную направленность (рис. 6.8). Максимальные значения КЗВ чаще отмечались в весенний период.

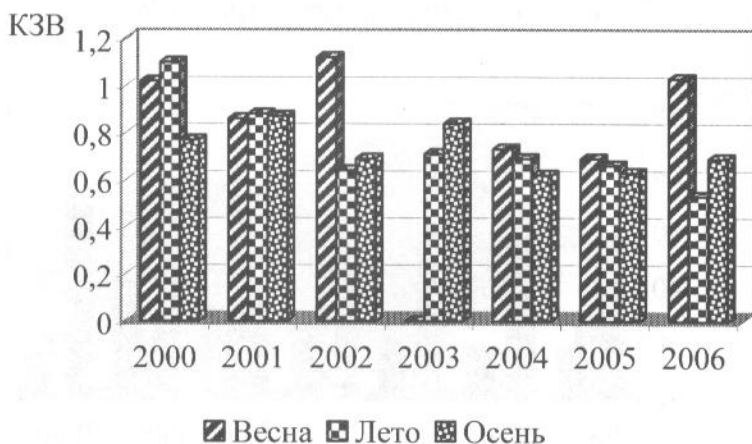


Рис. 6.8. Сезонная динамика показателя комплексной загрязненности воды Азовского моря в период 2000–2006 гг.

Независимо от сезона и года наблюдений наибольший вклад в комплексную загрязненность вносило нефтяное загрязнение, на долю которого приходилось от 46 до 68% (табл. 6.10). Соотношение вкладов хлорорганических соединений и тяжелых металлов в КЗВ в разные годы менялось, но в среднем за рассматриваемый период доля ХОС и ТМ была практически одинаковой и составляла, соответственно, 22 и 23%.

Таблица 6.10

Вклад различных токсикантов в оценку комплексной загрязненности воды Азовского моря в период 2000–2006 гг.

| Годы | НП | | ХОС | | ТМ | |
|------|-----------|----|-----------|----|-----------|----|
| | Σ Кр. ПДК | % | Σ Кр. ПДК | % | Σ Кр. ПДК | % |
| 2000 | 1,8 | 55 | 0,96 | 29 | 0,49 | 16 |
| 2001 | 1,8 | 68 | 0,40 | 15 | 0,45 | 17 |
| 2002 | 1,4 | 59 | 0,51 | 21 | 0,47 | 20 |
| 2003 | 1,2 | 46 | 0,78 | 30 | 0,62 | 24 |
| 2004 | 1,0 | 47 | 0,50 | 23 | 0,64 | 30 |
| 2005 | 1,0 | 47 | 0,29 | 14 | 0,84 | 39 |
| 2006 | 1,4 | 66 | 0,43 | 20 | 0,30 | 14 |

В динамике изменения средних значений ПДК нефтепродуктов и ХОС в рассматриваемый период четкой тенденции не отмечено, для 8-ми тяжелых металлов до 2006 г. прослеживалось постепенное увеличение суммарного значения кратности ПДК. В 2006 г. сумма кратностей ПДК для тяжелых металлов значительно снизилась (рис. 6.9).

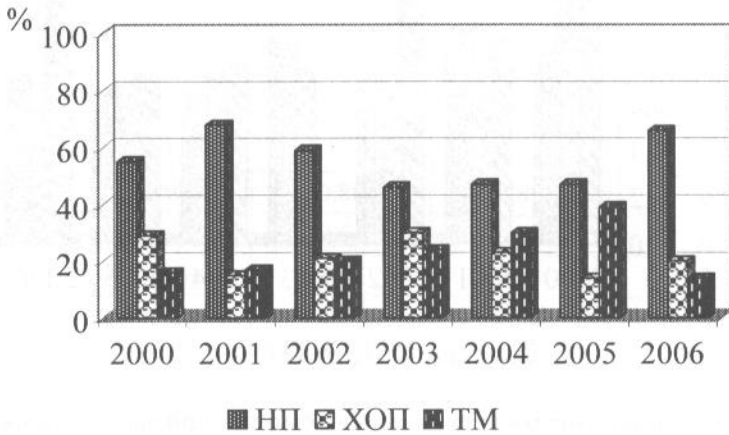


Рис. 6.9. Вклад различных токсикантов в общую загрязненность водной толщи Азовского моря в период 2000–2006 гг.

Распределение районов с различным уровнем загрязненности воды в период с 2000 г. по 2006 г. представлено на рисунках 6.10–6.11. Полученные материалы подтверждают, что, несмотря на рост производства, в эти годы продолжалось уменьшение содержания токсикантов в Азовском море, начавшееся в 1990-е гг.

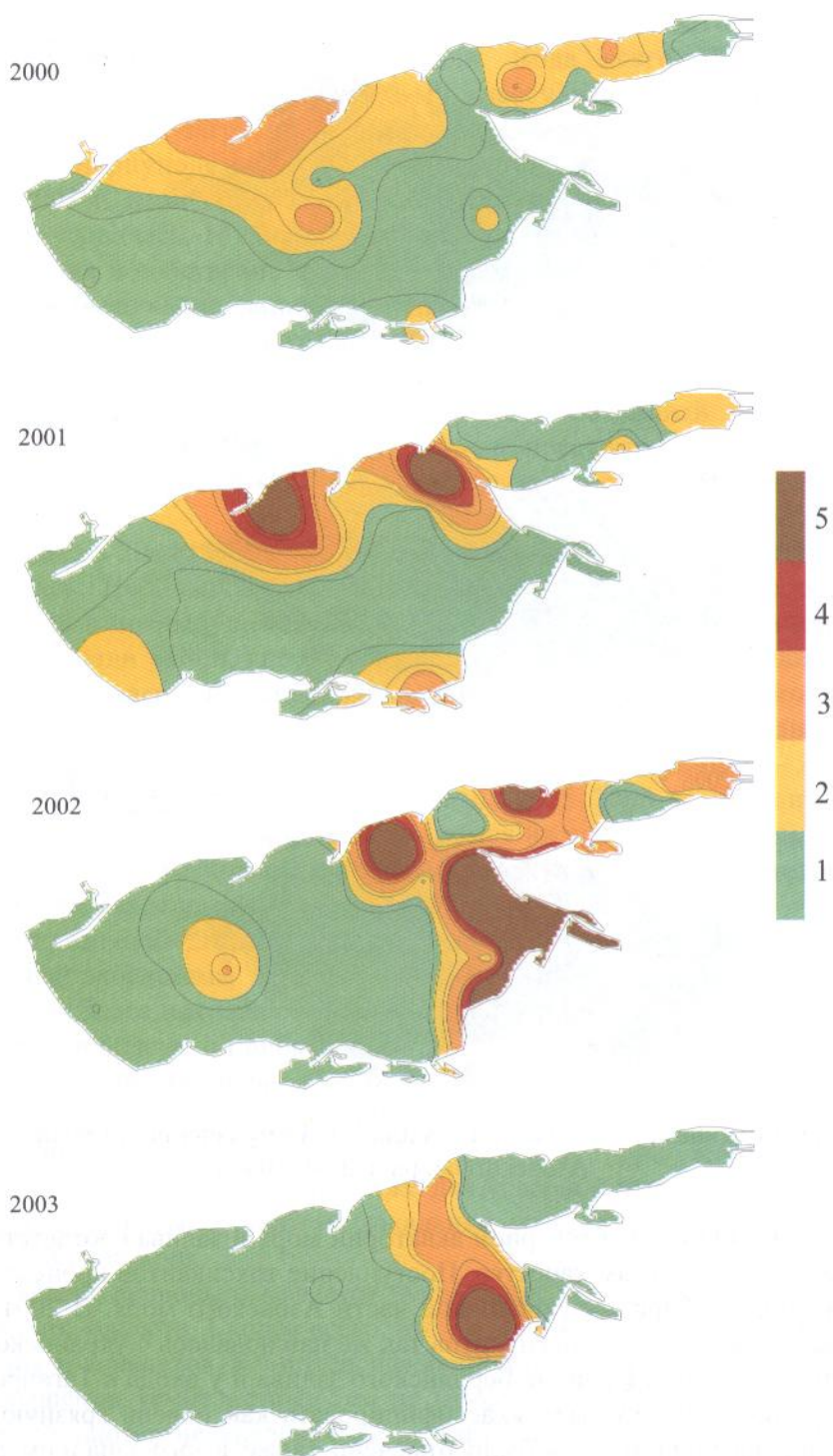


Рис. 6.10. Динамика показателя комплексной загрязненности водной толщи Азовского моря в 2000–2003 гг.

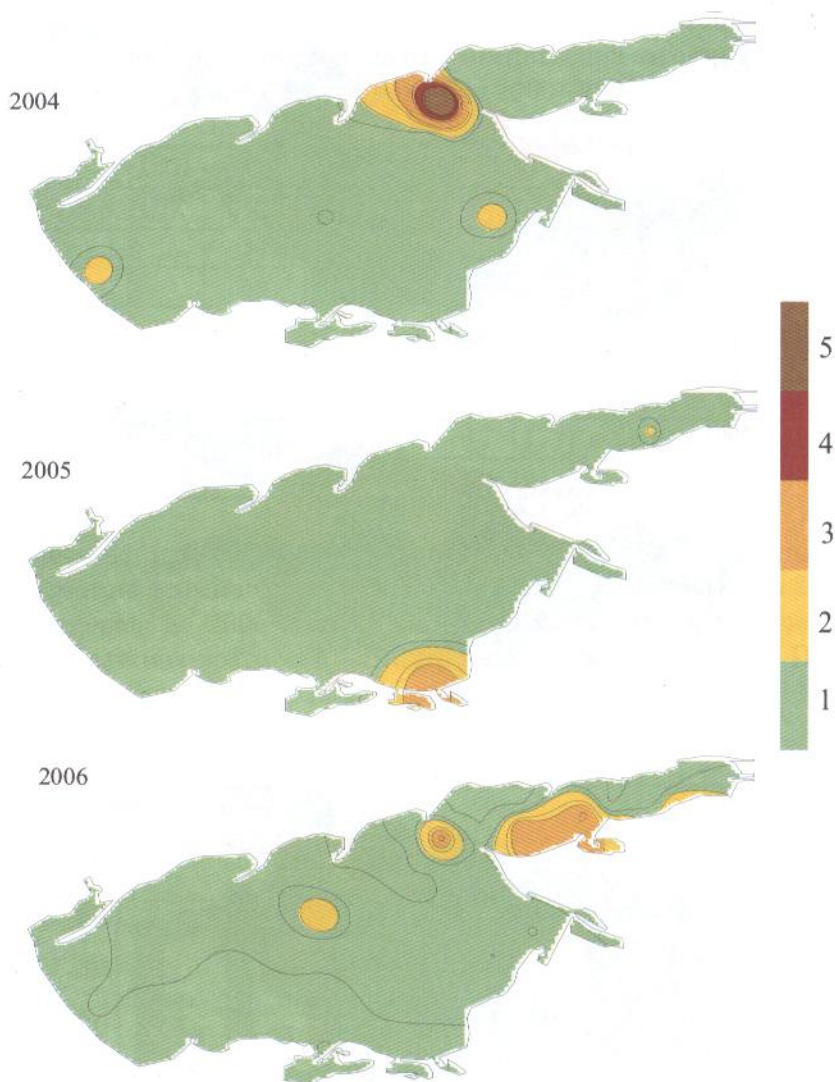


Рис. 6.11. Динамика показателя комплексной загрязненности водной толщи Азовского моря в 2004–2006 гг.

В 2000 г. вода северной акватории моря и залива соответствовала 2-му и 3-му классам качества. Поступление токсикантов происходило с северного побережья украинской части Азовского моря. В 2001 г. основное поступление токсикантов так же наблюдалось с украинской территории, причем в районе Бердянского залива и у входа в Таганрогский залив воду можно было классифицировать как «очень грязную». Поступление поллютантов было отмечено также в юго-западном районе моря, в восточной части Таганрогского залива и в прибрежном районе Темрюкского залива.

В 2002 г. все загрязнение сконцентрировалось в восточной части моря, включая Таганрогский залив. Вода всего Приморско-Ахтарского района относилась к 5-му классу качества. Локальные очаги повышенной загрязненности отмечались около г. Таганрога и западнее г. Мариуполя.

В 2003 г. площадь районов с повышенным содержанием токсикантов уменьшилась. Полоса загрязнения как бы перегородила Таганрогский залив и собственно море. При этом в районе Ачужевской косы воду можно было классифицировать как «очень грязную».

В 2004 г. площадь загрязненных районов существенно уменьшилась. Фактически остался единственный серьезный источник комплексного поступления поллютантов, расположенный западнее г. Мариуполя. В 2005 г. исчез и он, и в воде практически всего моря, кроме Темрюкского залива, превышения суммарной кратности ПДК не наблюдалось.

Однако в 2006 г. площадь районов с повышенным загрязнением увеличилась. Небольшой очаг загрязнения в Таганрогском заливе, отмеченный в предыдущем году, превратился в довольно значительный по площади район, где состояние водных масс можно квалифицировать как «загрязненные». Кроме того, впервые за несколько последних лет в этом году содержание большинства токсикантов, особенно нефтепродуктов возросло. Вопрос, в чем причина – особенность ли климатических условий зимы 2005–2006 г., или ситуация гораздо более серьезна, и мы находимся на пороге кардинальных перемен в экологическом статусе экосистемы моря будет рассмотрен в следующем разделе.

Для сезонной динамики показателя загрязненности водной составляющей экосистемы Азовского моря по комплексу приоритетных токсикантов более высокая степень характерна в весенний период. Весной с тальми водами с прибрежных территорий в море смываются накопившиеся за зимний период загрязняющие вещества (рис. 6.12). Наиболее загрязнен при этом западный район Таганрогского залива и примыкающая к нему северо-восточная часть собственно моря. Повышенное загрязнение характерно также для северной части моря в районе Обиточной косы, а также на локальных участках западного и восточного районов моря.

В летние периоды отмечается уменьшение уровня содержания загрязняющих веществ. Скорее всего, это связано не с уменьшением поступления токсикантов, а с интенсификацией процессов их деградации при повышении температуры. Тем не менее, в летний период загрязненными остаются центральная часть Таганрогского залива, северная часть моря, район Должанской косы и Темрюкский залив.

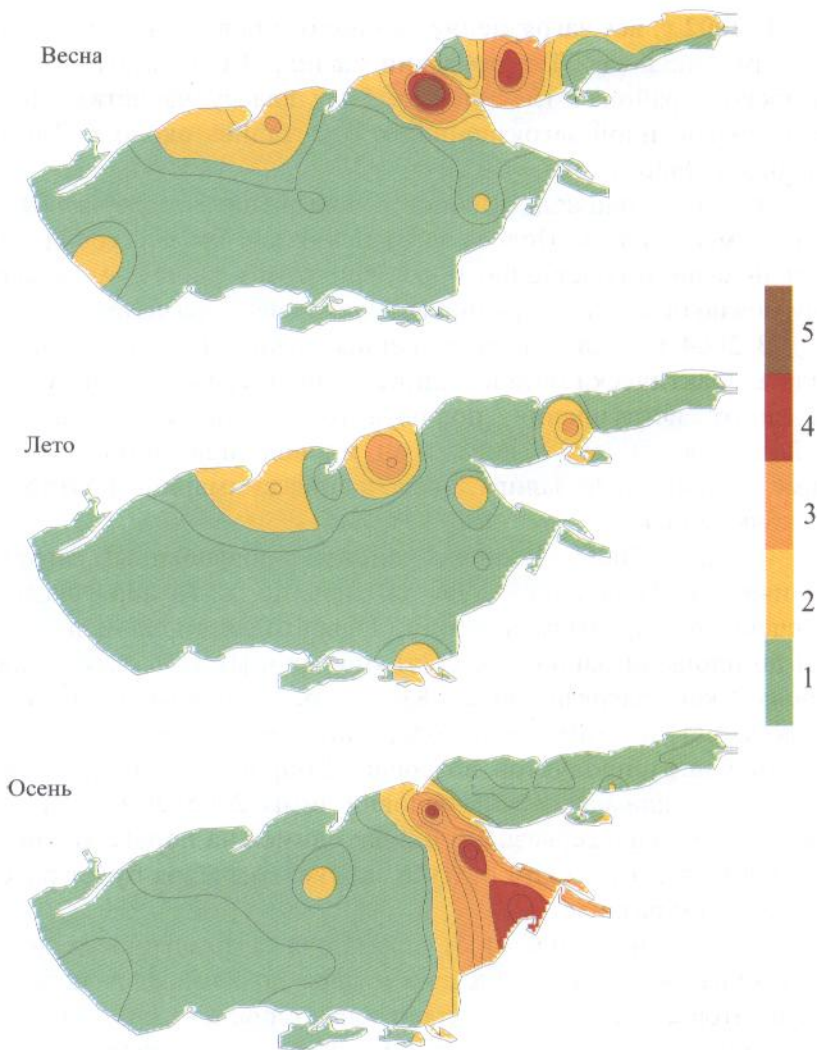


Рис. 6.12. Сезонная динамика показателя комплексной загрязненности водной толщи Азовского моря в 2000–2006 гг.

Осенью площадь районов с повышенной степенью комплексной загрязненности увеличивается. Эти районы локализуются в восточной части моря, и наиболее высокое загрязнение отмечается у Ачужевской косы и Ясенского залива.

Использование безразмерных величин для оценки загрязненности воды, кратных ПДК соответствующих токсикантов, позволило подойти к решению проблемы выделения районов экологического риска. Это районы, где в море постоянно многие годы поступают различные ядовитые вещества. В результате усреднения данных за последние 7 лет

были выделены такие опасные районы. Полученная карта аддитивной загрязненности Азовского моря представлена на рисунке 6.13.

К опасным районам, прежде всего, относится вся прибрежная полоса Азовского моря. Однако загрязненные районы отмечены не только в узкой прибрежной полосе, но и простираются далеко в море. В Таганрогский залив поступает весь спектр поллютантов. Север и запад моря загрязнен нефтепродуктами, тяжелыми металлами и полихлорбифенилами. Здесь активно работают промышленные предприятия Украины, и, кроме того, ведутся работы по разведке и добычи углеводородного сырья. В Темрюкском заливе помимо нефтепродуктов и тяжелых металлов встречаются полихлорбифенилы и пестициды. Зона поступления пестицидов распространяется по всему восточному побережью моря.

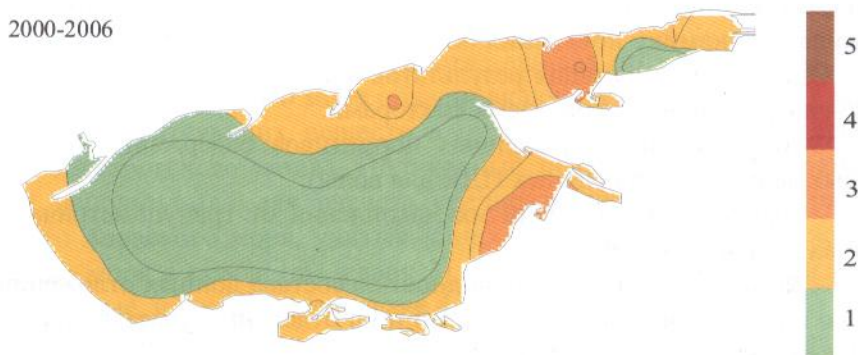


Рис. 6.13. Районы повышенной комплексной загрязненности воды Азовского моря по усредненным данным 2000–2006 гг.

Таким образом, используя многолетние данные по комплексной загрязненности воды можно составить довольно полную картину поступления токсикантов в Азовское море. Однако нельзя забывать, что водная составляющая все же очень лабильная структура водной экосистемы. Чтобы подтвердить и расширить круг обнаруженных закономерностей, было проанализировано состояние и динамика загрязненности другой составной части экосистемы моря – донных осадков.

6.3. Новый подход к оценке загрязненности донных отложений Азовского моря

Донные отложения являются более информативным объектом исследований, чем вода. Это обусловлено тем, что, во-первых, химический состав донных отложений, в отличие от водной среды, несет информацию как о природной, так и о техногенной составляющей загрязнения в течение более длительного периода времени. Во-вторых, анализ комплексной загрязненности донных отложений позволяет отслеживать при наличии достаточно большого массива данных гораздо более тонкие закономерности динамики загрязненности всей экосистемы. В-третьих, вследствие высокого коэффициента накопления токсикантов (порядка 10 тысяч) спектр обнаруживаемых в донных отложениях компонентов гораздо шире, чем в воде, что позволяет отслеживать динамику поведения большего числа поллютантов.

Однако интерпретация результатов анализа донных отложений затруднена, по крайней мере, тремя факторами:

- отсутствием утвержденных нормативов содержания контролируемых веществ (аналогичных ПДК для воды);
- зависимостью степени их накопления от гранулометрического состава донных осадков;
- разнообразием и неоднородностью состава донных отложений не только в разных водных объектах, но и на отдельных участках одного и того же водоема или водотока.

Для оценки степени загрязнения донных осадков существует региональный норматив «Предельно допустимый уровень (ПДУ) содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры», который устанавливает предельно допустимый уровень концентрации нефти и нефтепродуктов в донных отложениях рек и озер – 20 мг/кг [274].

При этом практическое применение этого норматива ограничено конкретной территорией и водными объектами, на которых загрязнение произошло в недалеком прошлом (1–5 лет с момента загрязнения). Другие нормативы оценки качества донных отложений, действующие в настоящее время, также имеют региональный статус и при этом радикально отличаются между собой. Например, по классификации, принятой СибрыбНИИпроектом для водоемов Обь-Иртышского бассейна [275] и «Нормами и критериями оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга», разработанной ЛенморНИИпроектом [276] концентрации нефтяных углеводородов в донных отложениях с одной категорией загрязненности отличаются более чем на порядок (табл. 6.11).

Таблица 6.11

Классификация загрязненности донных отложений разработчиками
СибрыбНИИпроекта и ЛенморНИИпроекта

| Категории загрязненности донных отложений | Классификация СибрыбНИИпроекта | Классификация ЛенморНИИпроекта |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Слабозагрязненные | 5,5–25,5 мг/кг | 180 мг/кг |
| Умеренно загрязненные | 25,6–55,5 мг/кг | 1000 мг/кг |
| Загрязненные | 55,6–205,5 мг/кг | – |
| Грязные (сильно загрязненные) | 205,6–500 мг/кг | 3000 мг/кг |
| Очень грязные (опасно загрязненные) | выше 500 мг/кг | 5000 мг/кг |

Традиционный подход к обработке данных по загрязнению донных отложений Азовского моря обычно включает расчет средних концентраций загрязняющих веществ в отдельных районах собственно моря и Таганрогского залива. Полученные значения средних концентраций используются для расчета средневзвешенных концентраций для всего Азовского моря, учитывающих долю площади дна каждого района от моря в целом (см. главу 3). Подобным образом анализировались данные, приведенные в главе 4.

Загрязненность донных отложений различных участков моря при этом характеризуется без учета типа грунтов и их сорбционной способности, так как усредняются величины концентраций загрязняющих веществ в песке, где они невелики, с концентрациями в илистых донных отложениях, содержащих вещества в количествах на порядок выше.

Состав донных осадков Азовского моря меняется от крупнодисперсной песчано-ракушечной до мелкодисперсной илистой составляющей. Естественно, что последние вследствие их лучшей сорбционной способности всегда содержат большие количества токсикантов. Поскольку илы сосредоточены в основном в центре Азовского моря, то и абсолютная степень загрязненности дна там обычно выше, но это не означает, что в центре моря находится источник поступления токсикантов в окружающую акваторию.

Таким образом, простая констатация абсолютной загрязненности того или иного района исследуемой акватории при отсутствии нормативов на содержание загрязняющих веществ в донных отложениях затрудняет корректную интерпретацию результатов анализа. Сравнительная оценка загрязненности различных районов водных экосистем, выявление источников повышенного антропогенного воздействия возможны только при нивелировании различий, связанных с гранулометрическим составом донных отложений этих районов.

С целью получения обобщающего показателя качества донных отложений были проанализированы результаты многолетнего мониторинга загрязненности воды и донных отложений Азовского моря, полученные ФГУП «АзНИИРХ». Накопленный материал позволил предложить для решения проблемы подход, основанный на нивелировании типов донных осадков с использованием обобщающей величины – средней характерной концентрации (СХК) приоритетных загрязняющих веществ в различных типах грунта исследуемого объекта. Перечень включает нефтепродукты, стойкие хлорорганических пестициды групп ГХЦГ и ДДТ, полихлорированные бифенилы, 14 тяжелых металлов.

Первым шагом на пути создания обобщающего показателя стало проведение типизации донных осадков Азовского моря. Примеров подобных типизаций в зависимости от подхода много, при этом число выделяемых типов грунтов может меняться от 4 до 20 [277–279]. Наиболее распространенным способом является их градация по гранулометрическому составу. Распространенная в морской геологии гранулометрическая классификация донных осадков Института океанологии [280] применима «для хорошо сортированных глубоководных океанических осадков» [279]. Донные отложения Азовского моря представляют собой плохо сортированные гранулометрические типы, основными из которых являются глинистые илы, мелко- и крупноалевритовые илы, ракушечник и пески [277].

В настоящей работе для градации донных отложений Азовского моря использованы наблюдения, проведенные в различные сезоны 1994–2006 гг. Накопленный многолетний опыт позволил выделить 6 типов донных осадков, установленных на основе двух подходов:

1. Типизация грунта по внешним отличительным признакам, включающая 3 ступени:

– предварительную систематизацию грунта во влажном состоянии (при этом оценивается преобладающая составляющая грунта – ракушечник, песок, ил или их смеси);

– систематизацию после высушивания грунта – при этом проявляется более тонкая структура (на фоне ила проявляется песчаная или ракушечная составляющие), илы приобретают характерную для соответствующего типа грунта окраску и плотность;

– систематизацию по твердости различных типов грунтов.

2. Корреляционная зависимость содержания некоторых тяжелых металлов с литологическими типами донных отложений [43].

Донные отложения Азовского моря содержат в большом количестве ракушечник, перемешанный с илом и песком. Для того чтобы отличить различные типы донных отложений использовались наборы реперных элементов, являющихся как бы «визитной карточкой» той или иной их составляющей.

Поскольку, с химической точки зрения, ракушечник, известняк, мел – минералы на 90% состоящие из CaCO_3 , для оценки количественного вклада этих минералов в донные отложения используется стронций, являющийся электронным аналогом кальция (определение стронция проводится совместно с другими металлами, для определения же кальция требуется дополнительный анализ). Стронций настолько схож с кальцием по химическим свойствам, что конкурирует с ним в любых минералах.

С другой стороны, известно, что состав глины обычно отражается формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Помимо этих окислов, в глине всегда присутствует железо. Поэтому для оценки илистой составляющей включено определение алюминия и железа. В качестве косвенного показателя илистой составляющей донных отложений были использованы совместно встречающиеся ванадий и никель, обладающие сходными с железом химическими свойствами. Кроме того, в отличие от железа присутствие ванадия и никеля чаще обусловлено естественным геохимическим фоном, а не антропогенным фактором.

Максимальное содержание стронция встречается в донных отложениях, представленных, в основном, ракушечником. При уменьшении доли ракушечника содержание стронция снижается, а содержание других элементов возрастает за счет увеличения доли илистой составляющей и, следовательно, сорбционной способности донных отложений. Разбивка донных отложений моря на 6 типов в соответствии с концентрациями перечисленных выше элементов, представлена в таблице 6.12.

Таблица 6.12

Интервалы концентраций элементов в различных типах донных отложений, мг/кг сухой массы

| Тип донных отложений | Стронций | Алюминий | Железо | Никель | Ванадий |
|----------------------|-----------|-------------|---------|--------|---------|
| 1 | 1100–1350 | 10000–30000 | 0,2–0,9 | 18–19 | 10–25 |
| 2 | 400–700 | 31000–49000 | 1,0–1,9 | 30–45 | 30–45 |
| 3 | 300–390 | 50000–59000 | 2,0–2,9 | 46–55 | 50–75 |
| 4 | 220–290 | 60000–69000 | 3,0–3,9 | 56–65 | 80–95 |
| 5 | 170–210 | 70000–75000 | 4,0–4,9 | 66–75 | 100–115 |
| 6 | 120–160 | 76000–82000 | 5,0–5,3 | 76–79 | 120–135 |

Имеющиеся данные по содержанию перечисленных в таблице 6.12 металлов в донных отложениях моря за период 1994–2006 гг. позволили установить приоритетность различных типов донных осадков

по частоте их встречаемости в море. В море наиболее часто встречаются донные отложения, относящиеся к 4-му и 5-му типам (табл. 6.13).

Таблица 6.13

Типы донных отложений в Азовском море по данным 1994–2006 гг.

| Тип грунта | Характерные признаки | Частота встречаемости, % |
|------------|--|--------------------------|
| 1 | Ракуша, ракушечная крошка. То же с примесью песка. | 14 |
| 2 | Ракуша, ракушечная крошка, песок с примесью ила | 9 |
| 3 | Илистый мелкодисперсный песок, светло-серый, рыхлый, с примесью ракуши | 14 |
| 4 | Ил светло-серый | 26 |
| 5 | Ил серый плотный. Ил темно-серый с ракушей | 20 |
| 6 | Темный очень плотный ил | 17 |

Независимо от сезона наблюдения в распределении различных типов донных отложений по площади дна Азовского моря в 2000–2006 гг. были отмечены следующие характерные признаки:

- в Таганрогском заливе полностью отсутствовали донные отложения 1-го типа;
- 2-й и 3-й типы грунта встречались в восточном и центральном районах Таганрогского залива;
- 4-й и 5-й типы грунта отмечались в западном районе Таганрогского залива.

В собственно море присутствовали все 6 типов донных отложений:

- 1-й, 2-й и 3-й типы грунта – в северном и восточном районах (как исключение, в летний период 2000–2002 гг. в северном районе моря присутствовали донные отложения 4, 5 и 6 типов, что подтверждает положение о значительной подвижности донных отложений в зависимости от изменения гидродинамических условий);
- 4-й, 5-й и 6-й типы грунта – в западном, центральном и южном районах.

Из этого следует, что различные донные осадки распределены достаточно неравномерно. Классическая картина распределения типов донных осадков по дну Азовского моря, представленная на рисунке 6.14, может быть лишь усредненной иллюстрацией за много лет [281]. Реальное состояние дна в конкретный период времени может отличаться от нее кардинальным образом. На рисунке 6.15 представлено сезонное распределение различных типов донных осадков в 2004 г.

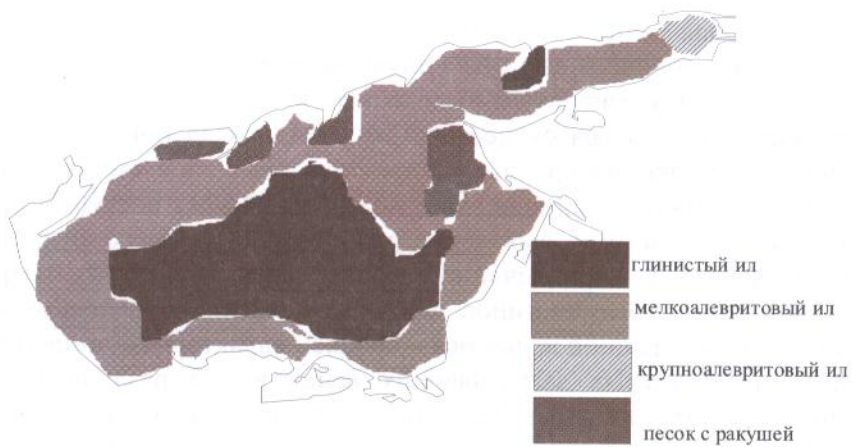


Рис. 6.14. Классическая картина распределения литологических типов донных осадков Азовского моря

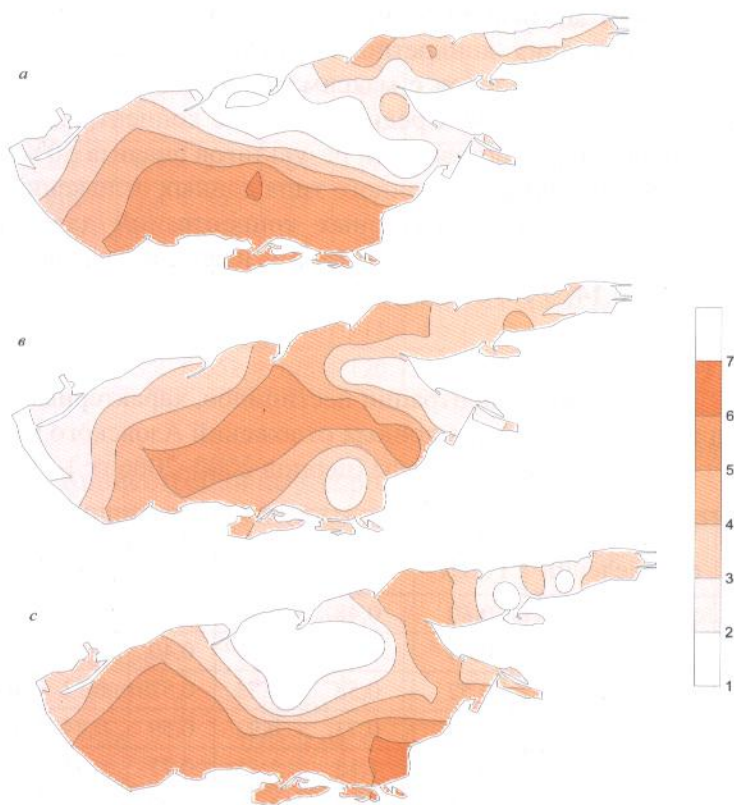


Рис. 6.15. Изменение типов донных отложений в различные сезоны 2004 г.: а – весна, б – лето, с – осень

Подобная смена типов донных отложений в той или иной степени была обнаружена нами не только для 2004 г., но и для любого рассматриваемого года. Поскольку в выделенных 6 типах донных осадков состав может изменяться от песчано-ракушечного до илистого, т. е. от крупно- до мелкодисперсного, корректное сравнение степени загрязненности различных районов моря, локализация мест поступления токсикантов в экосистему, выявление районов повышенного антропогенного воздействия – чрезвычайно сложная задача. Решить ее позволил принцип нивелирования типов донных отложений с использованием новой интегрированной величины – средней характерной концентрации (СХК) приоритетных загрязняющих веществ для различных типов грунта. Эта относительная величина не зависит от сорбционной способности донных осадков и позволяет проводить сравнение загрязненности различных районов Азовского моря. Для расчета СХК контролируемых токсикантов использовались результаты анализа более чем 2000 проб донных отложений, полученные в различные сезоны (весна, лето, осень) 1996–2005 гг.

Результаты анализа 25% проб донных отложений одного типа, в которых концентрация конкретного токсиканта имела минимальные значения, и 25% результатов с максимальной концентрацией этого же вещества были исключены. Среднее значение концентрации контролируемого соединения из оставшихся результатов анализа 50% проб было принято как характерное для данного типа донных отложений.

Значения средних характерных концентраций для пестицидов, полихлорбифенилов, тяжелых металлов и нефтепродуктов представлены в таблицах 6.14, 6.15, 6.16 и 6.17.

Таблица 6.14

Средние концентрации пестицидов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря, мг/кг сухой массы (период 2000–2006 гг.)

| Тип грунта | Число определений | альфа-ГХЦГ | гамма-ГХЦГ | п,п-ДДЕ | о,п-ДДЕ | п,п-ДДД | п,о-ДДД | п,п-ДДТ |
|------------|-------------------|------------|------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 | 293 | 0,40 | 0,48 | 0,46 | 0,21 | 0,42 | 0,22 | 0,35 |
| 2 | 312 | 0,44 | 0,51 | 0,67 | 0,40 | 0,47 | 0,29 | 0,69 |
| 3 | 300 | 0,52 | 0,58 | 0,83 | 0,52 | 0,72 | 0,48 | 0,75 |
| 4 | 587 | 0,54 | 0,73 | 0,93 | 0,59 | 0,84 | 0,74 | 0,98 |
| 5 | 658 | 0,68 | 1,15 | 1,15 | 0,71 | 0,95 | 0,86 | 1,23 |
| 6 | 635 | 0,85 | 1,37 | 1,42 | 0,80 | 1,05 | 0,97 | 2,38 |

Таблица 6.15

Средние концентрации ПХБ, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря, мкг/кг сухой массы (период 2001–2006 гг.)

| Тип грунта | Число определений | ПХБ |
|------------|-------------------|-----|
| 1 | 125 | 2,4 |
| 2 | 141 | 3,4 |
| 3 | 132 | 3,6 |
| 4 | 160 | 4,2 |
| 5 | 154 | 4,8 |
| 6 | 129 | 7,7 |

Таблица 6.16

Средние концентрации тяжелых металлов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря (Fe в %, остальные элементы в мг/кг сухого грунта, период 1996–2006 гг.)

| Тип грунта | Число опред. | Fe | Mn | V | Zn | Cr | Cu | Ni | Pb | As | Cd |
|------------|--------------|-----|-----|-----|-----|----|----|----|----|-----|------|
| 1 | 307 | 0,9 | 254 | 24 | 17 | 39 | 16 | 25 | 6 | 3,0 | 0,08 |
| 2 | 310 | 1,6 | 393 | 47 | 41 | 62 | 25 | 39 | 10 | 5,0 | 0,14 |
| 3 | 317 | 2,7 | 553 | 69 | 79 | 76 | 29 | 51 | 13 | 7,0 | 0,18 |
| 4 | 430 | 3,7 | 601 | 84 | 98 | 80 | 35 | 60 | 17 | 8,0 | 0,22 |
| 5 | 463 | 4,6 | 631 | 108 | 111 | 86 | 40 | 69 | 22 | 10 | 0,25 |
| 6 | 483 | 5,2 | 652 | 125 | 120 | 92 | 46 | 75 | 25 | 12 | 0,27 |

Таблица 6.17

Концентрации нефтепродуктов, характерные для различных типов донных отложений Азовского моря, г/кг сухой массы (период 2001–2005 гг.)

| Тип донных отложений | Число определений | Диапазон концентраций (для всех проб) | Диапазон концентраций (для 50% проб) | Средняя характерная концентрация |
|----------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 46 | 0,02–1,04 | 0,02–0,23 | 0,10 |
| 2 | 69 | 0,05–1,77 | 0,18–0,36 | 0,25 |
| 3 | 57 | 0,07–1,22 | 0,25–0,59 | 0,40 |
| 4 | 107 | 0,12–1,58 | 0,34–0,66 | 0,50 |
| 5 | 99 | 0,16–1,42 | 0,38–0,71 | 0,55 |
| 6 | 72 | 0,26–1,94 | 0,50–0,78 | 0,65 |

В последние годы наблюдается общее уменьшение загрязненности Азовского моря, особенно заметное для нефтяного загрязнения. В связи с этим для расчета средних характерных концентраций нефтепродуктов в донных отложениях различных типов были использованы данные, полученные с 2001 г. по 2005 г.

Сравнение результатов анализа в абсолютных концентрациях с СХК дает безразмерную величину – кратность СХК:

$$\text{кратность СХК} = \frac{C_i}{\text{СХК}},$$

где C_i – абсолютная концентрация определяемого i -вещества;

СХК – средняя характерная концентрация i -вещества для различных типов грунта.

Кратность СХК характеризует подверженность данного района антропогенному воздействию в исследуемый период времени. В случае если кратность СХК ≤ 1 , то в данный район моря, вне зависимости от абсолютных значений загрязненности и типа анализируемого грунта, практически не было свежего поступления определяемого токсиканта. При кратности СХК > 1 – данный район является районом повышенного антропогенного воздействия в конкретный период времени и требует более детального исследования для установления источника загрязнения.

Кратность СХК позволила по-новому интерпретировать полученные в ходе мониторинга результаты. На рисунках 6.16–6.18 в качестве примера показано пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна моря в различные сезоны 2005 г. в абсолютных и относительных концентрациях.

Карты распределения загрязняющих веществ в относительных концентрациях наглядно показывают районы повышенного антропогенного воздействия, нивелируя фактор накопления загрязняющих веществ в зависимости от типа донных осадков. В то же время распределение абсолютных концентраций нефтепродуктов по площади дна моря в значительной мере повторяет распределение различных типов донных отложений.

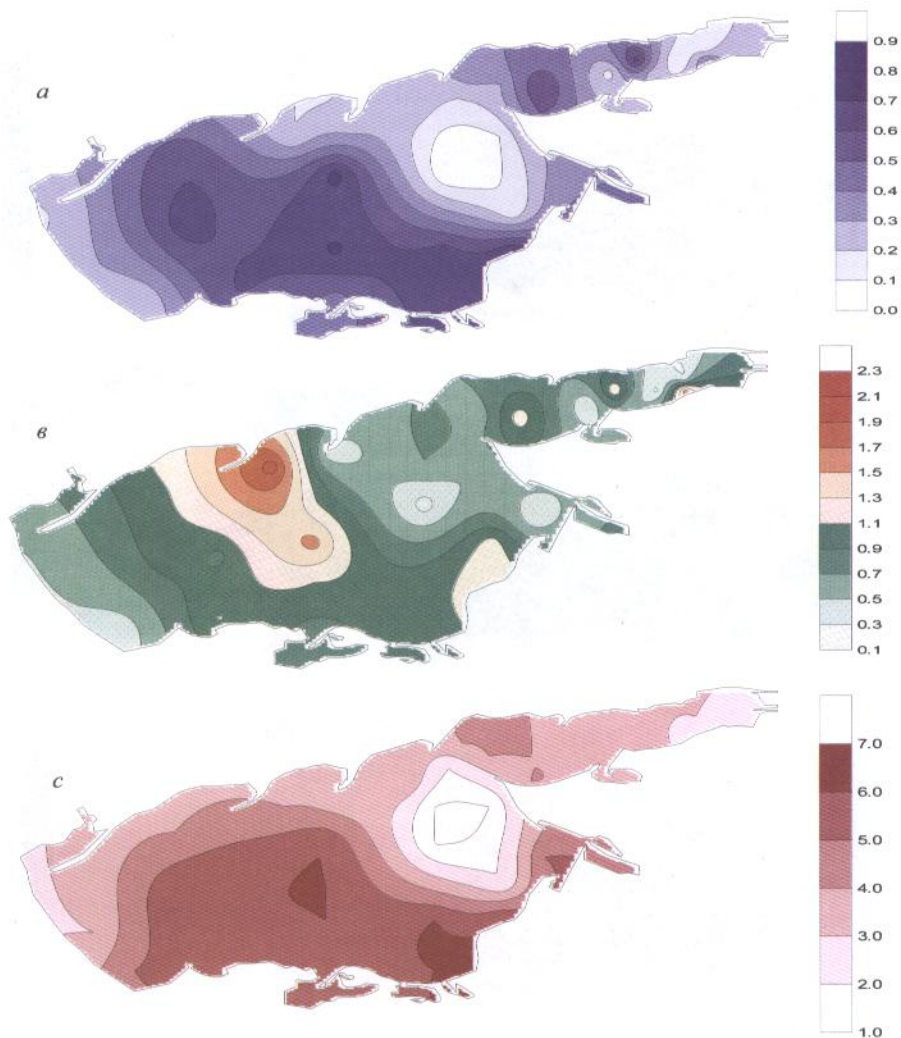


Рис. 6.16. Пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна Азовского моря весной 2005 г.: *a* – в абсолютных концентрациях (г/кг); *b* – в относительных единицах (кратность СЖК); *c* – распределение различных типов грунта

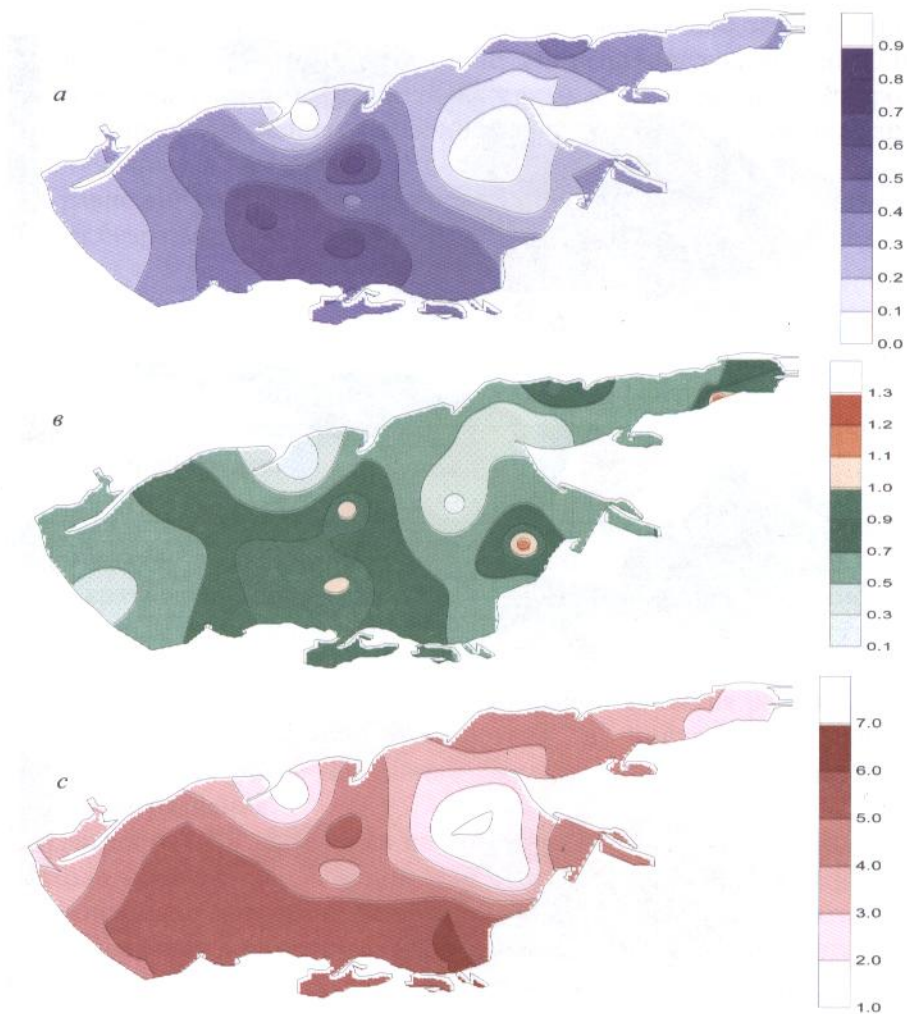


Рис. 6.17. Пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна Азовского моря летом 2005 г.: *a* – в абсолютных концентрациях (г/кг); *b* – в относительных единицах (кратность СХК); *c* – распределение различных типов грунта

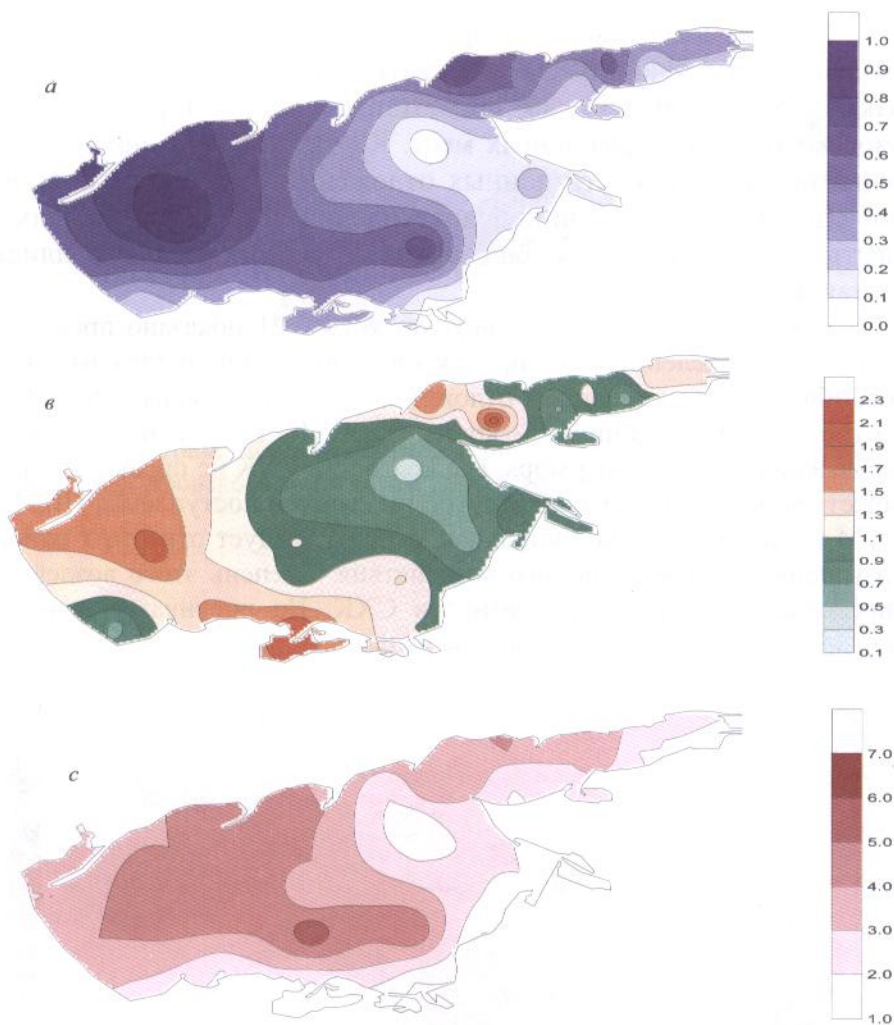


Рис. 6.18. Пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна Азовского моря осенью 2005 г.: *a* – в абсолютных концентрациях (г/кг); *b* – в относительных единицах (кратность СХК); *c* – распределение различных типов грунта

Использование карт распределения загрязняющих веществ в относительных единицах – по кратности СХК, подтвердило тот факт, что различные виды поллютантов поступают в акваторию Азовского моря из различных мест. Карты же с абсолютными значениями загрязненности донных отложений показывали практически одни и те же источники поступления всех загрязняющих веществ, связанных с преобладанием в донных осадках илистой составляющей.

В качестве примера на рисунках 6.19–6.21 показано пространственное распределение нефтепродуктов, суммы ХОП и тяжелых металлов, обнаруженных в донных отложениях Азовского моря летом 2006 г. в относительных единицах – кратности СХК. На рисунках – светло-серые зоны – это районы моря, где кратность СХК не превышала 1, что может свидетельствовать об отсутствии свежего поступления НП, ХОП и ТМ в данные районы. Остальные районы следует отнести к районам повышенного антропогенного воздействия. Степень этого воздействия определяется значениями кратности СХК. На рисунках – районы с кратностью СХК выше 1 окрашены в красный цвет.



Рис. 6.19. Пространственное распределение нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря летом 2006 г. (по кратности СХК)



Рис. 6.20. Пространственное распределение тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря летом 2006 г. (по кратности суммы СХК)

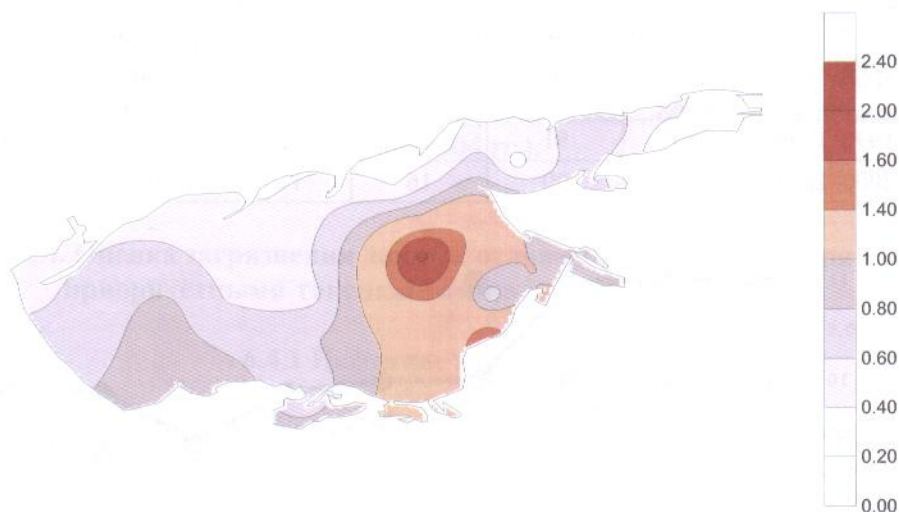


Рис. 6.21. Пространственное распределение хлорорганических пестицидов в донных отложениях Азовского моря летом 2006 г. (по кратности суммы СХК)

Использование кратности СХК позволило по-новому взглянуть на динамику загрязненности Азовского моря в современный период (2000–2006 гг.) и более адекватно определить места поступления токсикантов в море.

Другим примером преимуществ использования СХК может служить анализ влияния судоходного канала на загрязненность донных отложений Азовского моря тяжелыми металлами, рассмотренный ранее в главе 2. В качестве интегральной характеристики предложена сумма кратностей средних характерных концентраций для каждого металла.

Для этого абсолютное содержание металлов в точке наблюдения сравнивалось со средней характерной для данного типа грунта концентрацией и выражалось в процентах. Все полученные значения для цинка, меди и свинца суммировались, и возникала новая аддитивная характеристика, которая не зависела от типа донных осадков, от размерности концентраций рассматриваемых металлов, и могла служить объективным критерием источника внешнего поступления тяжелых металлов в экосистему.

Реализация такого подхода в характеристике сравнительной загрязненности судоходного канала и окружающей акватории приведена в таблице 6.18 и рисунках 6.22 и 6.23.

Таблица 6.18

Сумма кратностей СХК для меди, свинца и цинка

| Период | Собственно море | | | Таганрогский залив | | |
|-----------|-----------------|------------|------------|--------------------|------------|------------|
| | Судох. канал | Вне канала | Разница, % | Судох. канал | Вне канала | Разница, % |
| 1996–1999 | 103 | 91 | 12 | 117 | 93 | 24 |
| 2000–2004 | 106 | 90 | 16 | 110 | 94 | 16 |

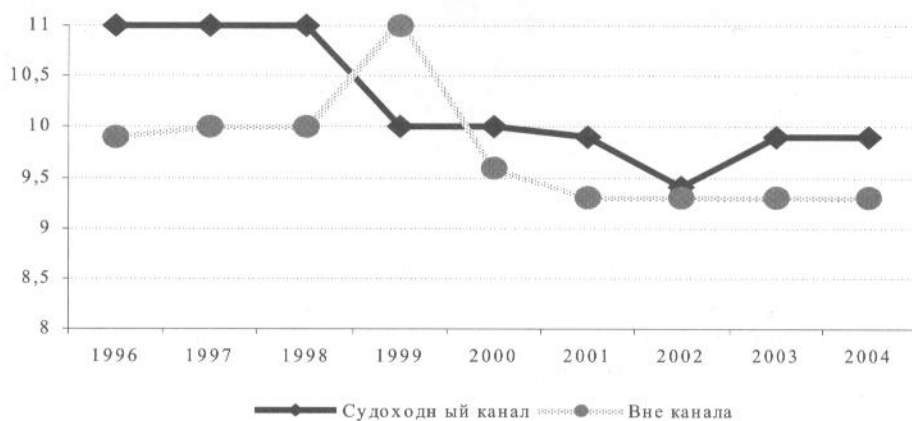


Рис. 6.22. Динамика суммы кратностей СХК для меди, свинца и цинка в донных отложениях Таганрогского залива, 1996–2004 гг.

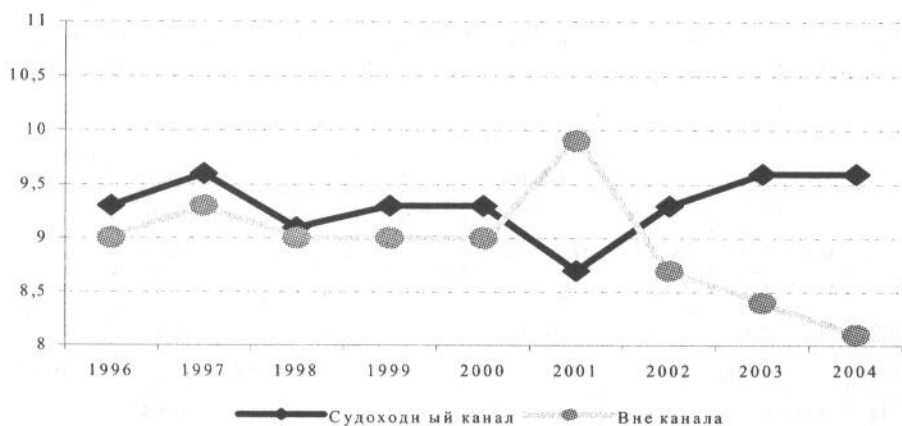


Рис. 6.23. Динамика суммы кратностей СХК для меди, свинца и цинка в донных отложениях собственно моря, 1996–2004 гг.

Как видно из приведенных данных, канал более загрязнен тяжелыми металлами, чем в среднем по морю и заливу, особенно в период роста объема судоперевозок (2000–2004 гг.).

6.4. Оценка загрязнения донных отложений Азовского моря приоритетными токсикантами в период 2000–2006 гг.

6.4.1 Нефтяное загрязнение

Загрязнение донных отложений Азовского моря нефтью и нефтепродуктами в период 2000–2005 гг. в среднем постепенно снизилось с 0,81 до 0,39 г/кг сухой массы (табл. 6.19). В 2006 г. среднегодовая концентрация нефтепродуктов возросла до 0,49 г/кг. При этом диапазон обнаруженных концентраций нефтепродуктов в эти годы менялся в достаточно широких пределах – от 0,02 до 2,12 г/кг сухой массы.

Сезонная динамика нефтяного загрязнения донных отложений моря в отдельные годы имела разную направленность, связанную, вероятно, с разным соотношением скоростей поступления нефти и нефтепродуктов в море и процессов самоочищения (рис. 6.23).

Таблица 6.19

Диапазон и среднее содержание нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 г., г/кг сухой массы

| Годы | Весна | | Лето | | Осень | | Среднее за год |
|------|------------|---------|-----------|---------|-----------|---------|----------------|
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | |
| 2000 | 0,02–1,47 | 0,74 | 0,29–1,67 | 0,79 | 0,15–2,12 | 0,90 | 0,81 |
| 2001 | 0,22–1,88 | 0,83 | 0,20–0,98 | 0,52 | 0,19–1,22 | 0,61 | 0,65 |
| 2002 | 0,11–1,94 | 0,66 | 0,04–0,60 | 0,37 | 0,11–1,10 | 0,54 | 0,52 |
| 2003 | Нет данных | | 0,03–1,17 | 0,59 | 0,05–0,84 | 0,27 | 0,43 |
| 2004 | 0,05–0,74 | 0,36 | 0,02–0,73 | 0,40 | 0,02–1,19 | 0,53 | 0,43 |
| 2005 | 0,02–0,74 | 0,40 | 0,02–0,71 | 0,35 | 0,04–1,00 | 0,43 | 0,39 |
| 2006 | 0,04–1,00 | 0,41 | 0,09–1,23 | 0,54 | 0,07–1,06 | 0,51 | 0,49 |



Рис. 6.23. Динамика нефтяного загрязнения донных отложений Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

Число определений, в которых концентрации нефтепродуктов превышали среднее значение для каждого сезона 2000–2006 гг., составляло 32–56% от всех полученных данных (табл. 6.20).

Таблица 6.20

Доля определений с превышением средней концентрации нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг., %

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|----------------|------------|-----------|-----------|
| 2000 | 41 | 33 | 41 |
| 2001 | 56 | 51 | 50 |
| 2002 | 50 | 50 | 46 |
| 2003 | Нет данных | 47 | 44 |
| 2004 | 50 | 38 | 50 |
| 2005 | 38 | 32 | 47 |
| 2006 | 33 | 50 | 47 |
| Среднее | 45 | 43 | 46 |

Из рассматриваемых 7-и лет наблюдений – в 2000, 2004 и 2005 гг. в летний период уменьшалось число проб с превышением средней концентрации НП в донных отложениях. В 2006 г., напротив, в летний период оно было максимальным. В 2001, 2002 гг. число определений с превышением средней концентрации постепенно уменьшалось к осени, а в 2005 г. – наоборот, к осени возрастало (табл. 6.20).

Значения кратности СХК нефтепродуктов в различные сезоны менялись в пределах от 0,20 до 6,48, составив в среднем в зависимости от года и сезона наблюдений 0,62–2,20 (табл. 6.21).

Таблица 6.21

Значения кратности СХК нефтепродуктов в различные сезоны 2000–2006 гг.

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 2000 | 1,33 | 1,52 | 1,96 |
| 2001 | 2,20 | 1,09 | 1,54 |
| 2002 | 1,51 | 0,75 | 1,22 |
| 2003 | Нет данных | 1,42 | 0,62 |
| 2004 | 0,94 | 0,77 | 1,14 |
| 2005 | 0,80 | 0,66 | 1,14 |
| 2006 | 0,89 | 1,16 | 1,08 |
| Среднее | 1,28 | 1,05 | 1,24 |

В течение рассматриваемого периода в среднем более низкое значение кратности отмечено в летний период – 1,05. Весной и осенью они были довольно близки и составили, соответственно, 1,28 и 1,24. Более низкие значения кратности СХК в летний период, как уже неоднократно

но отмечалось, связаны с интенсификацией процессов самоочищения при повышении температуры водной толщи и осадков моря.

Пространственное распределение нефтепродуктов по площади дна моря, усредненное за период 2000–2006 гг. и представленное в относительных единицах позволило установить районы поступления этих токсикантов в современный период.

На рисунке 6.24 представлены районы моря, наиболее часто подверженные повышенному антропогенному воздействию нефтяного загрязнения. Это воздействие в среднем чаще обнаруживается в весенний и осенний периоды. Максимальное поступление нефтяного загрязнения отмечено в районе Бердянского залива. К районам повышенного антропогенного воздействия относится вся акватория Таганрогского залива, Бейсугский и Утлюкский лиманы. Центральная часть собственно моря, включая Керченское предпроливье, также относится к районам, подверженным повышенному нефтяному загрязнению, где наиболее вероятным источником поступления НП является судоходство.

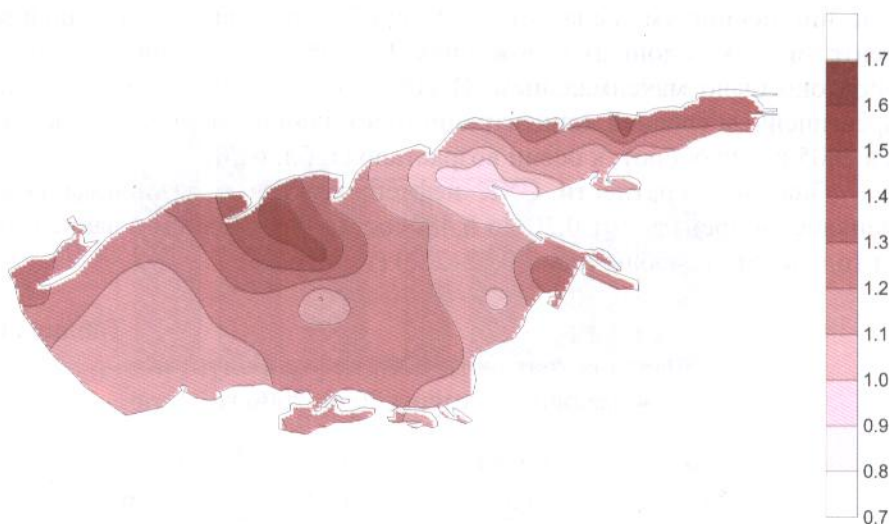


Рис. 6.24 Районы Азовского моря, наиболее часто подверженные повышенному нефтяному загрязнению по данным 2000–2006 гг. (в единицах СХК)

6.4.2. Загрязнение хлорорганическими пестицидами

В различные сезоны 2000–2006 гг. абсолютные значения концентраций ХОП в донных отложениях моря менялись в пределах 0,1–43,3 мкг/кг, составив в среднем весной – 2,38, летом – 2,37, осенью – 1,77 мкг/кг сухой массы (табл. 6.22).

Таблица 6.22

Диапазон и среднее содержание пестицидов в донных отложениях Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 г., мкг/кг сухой массы

| Годы | Весна | | Лето | | Осень | |
|----------------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|
| | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее | Диапазон | Среднее |
| 2000 | 0,1–22 | 3,9 | 0,3–43,3 | 3,0 | 0,1–3,6 | 1,6 |
| 2001 | 0,1–3,9 | 1,8 | 0,1–19 | 2,7 | 0,2–3,0 | 1,0 |
| 2002 | 0,1–2,6 | 1,1 | 0,4–6,2 | 2,0 | 0,1 – 14,4 | 2,4 |
| 2003 | Нет данных | | <0,1–5,9 | 1,3 | <0,1–15 | 0,9 |
| 2004 | 0,1–16,3 | 3,0 | 0,2–11,7 | 2,1 | <0,1–7,8 | 1,9 |
| 2005 | 0,1–8,1 | 2,1 | 0,1–9,3 | 2,4 | 0,7–5,0 | 2,7 |
| 2006 | 0,3–7,4 | 2,4 | 0,4–7,4 | 3,1 | 0,3–4,6 | 1,9 |
| Среднее | 2,38 | | 2,37 | | 1,77 | |

В сезонной динамике загрязнения стойкими пестицидами четких закономерностей не обнаружено. В 60% случаев наблюдалось увеличение концентрации токсикантов от весны к лету, что, по-видимому, связано с привнесением значительных их количеств с территории водосбора с паводковыми и тальными водами. Снижение концентраций ХОП к осени происходило в 66% случаев наблюдений (рис. 6.25).

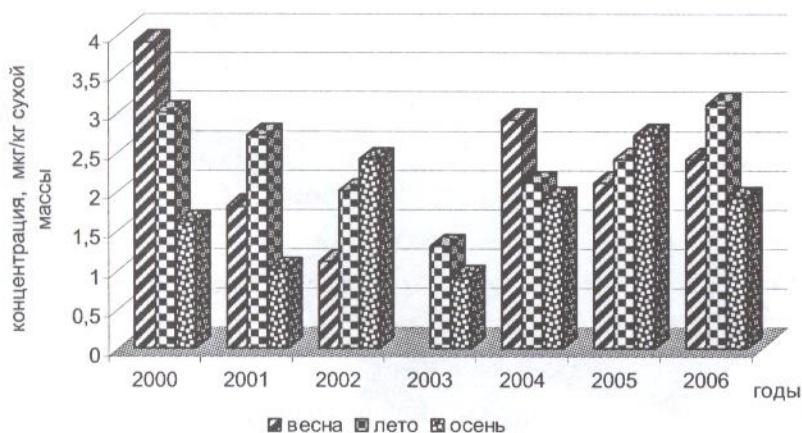


Рис. 6.25. Динамика загрязнения ХОП донных отложений Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

Значения кратности СХК суммы ХОП (в дальнейшем просто ХОП) в различные сезоны менялись в пределах от 0,05 до 17,6, составив в среднем в зависимости от года и сезона наблюдений 0,20–1,13. Максимальная величина превышения СХК пестицидов (17,6) зафиксирована

на осень 2003 г. Ежегодно обнаруживались концентрации ХОП, превышающие СХК в 2–5 раз. Несмотря на довольно большой в разные годы разброс величин, средние значения кратностей СХК в отдельные сезоны, практически, одинаковы: весной и осенью 0,75 и 0,76, соответственно, летом величина кратности СХК чуть выше – 0,80 (табл. 6.23).

Таблица 6.23

Значения кратности СХК суммы ХОП
в различные сезоны 2000–2006 гг.

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 2000 | 1,08 | 1,07 | 0,69 |
| 2001 | 0,36 | 0,61 | 0,31 |
| 2002 | 0,20 | 0,37 | 0,82 |
| 2003 | Нет данных | 0,85 | 0,59 |
| 2004 | 1,04 | 0,86 | 0,85 |
| 2005 | 1,13 | 1,08 | 1,06 |
| 2006 | 0,67 | 0,74 | 0,99 |
| Среднее | 0,75 | 0,80 | 0,76 |

Наибольшее содержание пестицидов отмечено в донных осадках, граничащих с районами интенсивного земледелия (рис. 6.26).



Рис. 6.26. Районы Азовского моря, наиболее часто подверженные повышенному загрязнению пестицидами по данным 2000–2006 гг. (в единицах СХК)

К таким районам относятся:

- восточный и центральный районы Таганрогского залива (Ейский лиман);
- восточный район моря: Темрюкский залив (устье р. Кубани), Ясенский залив, районы Должанской, Камышеватской и Ачужевской кос, Бейсугский и Ахтарский лиманы;
- южный район моря: Керченское предпроливье, Казантипский залив;
- западный район моря: Арабатский залив, Утлюкский лиман, коса Арабатская стрелка (район оросительного канала).

6.4.3. Загрязнение полихлорбифенилами

Частота встречаемости ПХБ в донных отложениях Азовского моря в 2001–2006 гг. достигала 70%, за исключением 2003 г., когда эти токси-каны не были зафиксированы ни в воде, ни в донных отложениях. Най-денные концентрации менялись в пределах 0,1–75 мкг/кг, при среднего-довых значениях 1,2–14,5 мкг/кг сухой массы (табл. 6.24). Данные, представленные в таблице, наглядно показывают, как увеличился уро-вень загрязнения ПХБ донных отложений моря в 2005–2006 гг. по срав-нению с 2001 г. Одной из причин такого роста может быть интенсифика-ция судоходства в этот период.

Таблица 6.24

Характеристика загрязнения ПХБ донных отложений
Азовского моря в период 2001–2006 гг.

| Годы | Диапазон концентраций, мкг/кг | Средняя концентрация, мкг/кг | Частота встречаемости, % |
|------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 2001 | 0,1–5,1 | 1,2 | 67 |
| 2002 | 0,4–34 | 3,8 | 68 |
| 2004 | 1,1–73 | 6,5 | 61 |
| 2005 | 4,4–49 | 14,5 | 30 |
| 2006 | 12–30 | 9,7 | 57 |

Сезонная динамика загрязнения ПХБ донных отложений моря в 2001–2006 гг., также как и динамика загрязнения ХОП, неоднозначна (рис. 6.27).

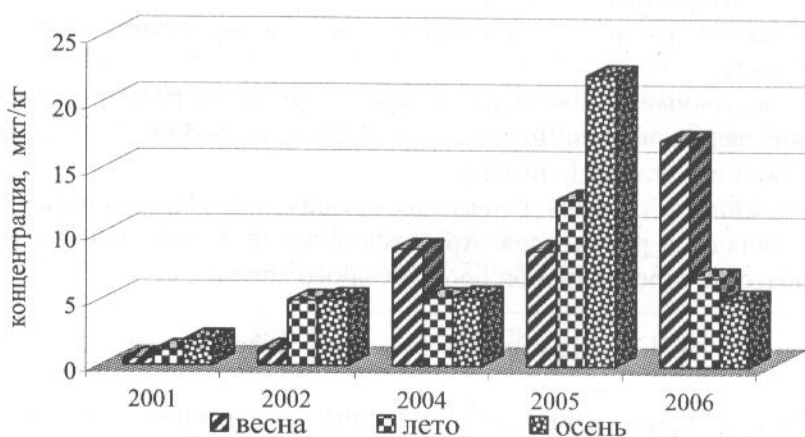


Рис. 6.27. Динамика загрязнения ПХБ донных отложений Азовского моря в различные сезоны 2001–2006 гг.

Более высокие значения кратности СХК ПХБ в 2001–2006 гг. были отмечены весной, а наименее – летом (табл. 6.25).

Таблица 6.25
Значения кратности СХК для ПХБ в различные сезоны 2001–2006 гг.

| Годы | Весна | Лето | Осень |
|----------------|-------------|-------------|-------------|
| 2001 | 1,35 | 0,23 | 0,44 |
| 2002 | 0,24 | 1,26 | 1,47 |
| 2004 | 2,87 | 1,28 | 1,52 |
| 2005 | 1,83 | 2,93 | 5,72 |
| 2006 | 5,67 | 1,17 | 1,16 |
| Среднее | 2,39 | 1,37 | 2,06 |

Пространственное распределение ПХБ по площади дна моря, представленное по усредненным значениям кратности СХК за период 2001–2006 гг., показало, что к районам наибольшего поступления этих токсикантов в первую очередь относятся восточные районы моря и Таганрогского залива, где найденные в донных отложениях концентрации ПХБ превышали СХК в 1,2 раза (рис. 6.28). Высокое превышение СХК отмечалось также в донных отложениях Казантипского залива, в центральной части косы Арабатская стрелка.

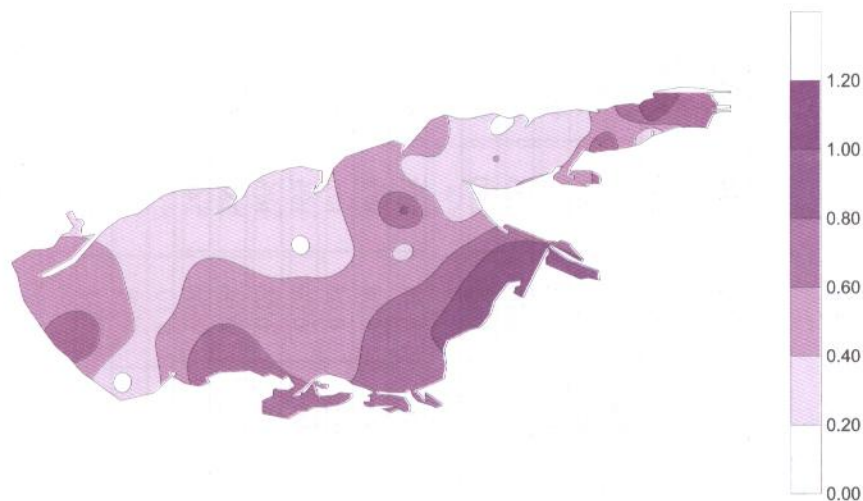


Рис. 6.28 Районы Азовского моря, наиболее часто подверженные повышенному загрязнению полихлорбифенилами по данным 2001–2006 гг. (в единицах СХК).

6.4.4. Загрязнение тяжелыми металлами

Среднегодовая и сезонная динамики каждого из изучаемых тяжелых металлов имели индивидуальные особенности. В целом за 7 лет наблюдений имело место снижение средневзвешенного содержания кадмия – в 1,3 раза и ртути – в 2,6 раза. Содержание остальных элементов в донных отложениях Азовского моря сохранялось на одном уровне с незначительными сезонными колебаниями (табл. 6.26).

Сравнение загрязненности донных отложений Азовского моря в 2000–2006 гг. и в более ранний период (1991–1999 гг.) показало, что в отличие от токсикантов, имеющих органическую природу, и, следовательно, подверженных биодеградации, явного проявления самоочищения донных отложений моря от тяжелых металлов в современный период не наблюдается. Кроме того, все колебания по приросту или снижению межсезонных и среднегодовых концентраций того или иного металла не являются существенными, и можно говорить о практически постоянном их присутствии в донных отложениях Азовского моря.

Группировка данных по загрязненности донных отложений тяжелыми металлами в соответствии с их типом позволила определить сезоны максимального содержания некоторых из элементов. Так, в разные сезоны 2000–2006 гг. кратность СХК свинца и мышьяка превышала единицу практически постоянно. Летом 2005 г. был зафиксирован абсолютный максимум превышения СХК мышьяка – в 1,7, а летом 2006 г. – свинца в 1,2 раза (табл. 6.27).

Среднее содержание тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря
в различные сезоны 2000–2006 гг., мг/кг сухой массы

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd | As | V | Hg | Ba | Al |
|-------|-------|-----|-----|-----|----|----|----|------|-----|-----|------|-----|-------|
| Весна | | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 24285 | 57 | 633 | 103 | 78 | 35 | 20 | 0,24 | 9,1 | 84 | 0,04 | 245 | 59020 |
| 2001 | 35040 | н/д | 495 | 74 | 70 | 33 | 18 | 0,22 | 8,3 | н/д | 0,04 | н/д | 61120 |
| 2002 | 38960 | н/д | 620 | 93 | 83 | 38 | 22 | 0,24 | 10 | н/д | 0,06 | н/д | 58870 |
| 2004 | 24285 | 57 | 633 | 103 | 78 | 35 | 20 | 0,24 | 9,1 | 84 | 0,04 | н/д | 59890 |
| 2005 | 31096 | 53 | 495 | 79 | 77 | 33 | 18 | 0,18 | 8,5 | 81 | 0,09 | 325 | 57860 |
| 2006 | 32295 | 54 | 515 | 86 | 68 | 34 | 19 | 0,14 | 8,9 | 81 | 0,01 | 260 | 60682 |
| Лето | | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 36000 | 58 | 650 | 89 | 77 | 38 | 20 | 0,21 | 9,3 | 91 | 0,13 | 255 | 60010 |
| 2001 | 35040 | н/д | 550 | 85 | 77 | 35 | 20 | 0,22 | 9,3 | н/д | 0,08 | н/д | 57640 |
| 2002 | 39000 | н/д | 640 | 92 | 78 | 36 | 21 | 0,25 | 9,4 | н/д | 0,05 | н/д | 60110 |
| 2003 | 38380 | 61 | 560 | 92 | 74 | 36 | 21 | 0,26 | 10 | 96 | 0,09 | н/д | 59000 |
| 2004 | 36831 | 60 | 519 | 88 | 70 | 37 | 22 | 0,20 | 10 | 92 | 0,05 | н/д | 61120 |
| 2005 | 35555 | 59 | 543 | 95 | 79 | 37 | 21 | 0,11 | 8,9 | 92 | 0,06 | 288 | 59980 |
| 2006 | 33750 | 54 | 505 | 82 | 70 | 33 | 18 | 0,14 | 8,5 | 81 | 0,09 | 240 | 57740 |

| Годы | Fe | Ni | Mn | Zn | Cr | Cu | Pb | Cd | As | V | Hg | Ba | Al |
|--------------------------|-------|-----|-----|----|----|----|----|------|-----|----|------|-----|-------|
| Осень | | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 35500 | 58 | 510 | 85 | 95 | 36 | 20 | 0,22 | 8,3 | 79 | 0,07 | 261 | 58900 |
| 2001 | 35900 | 58 | 570 | 87 | 75 | 36 | 20 | 0,23 | 10 | 89 | 0,08 | н/д | 58000 |
| 2002 | 32320 | н/д | 500 | 75 | 82 | 33 | 17 | 0,24 | 9,6 | 83 | 0,10 | н/д | 58980 |
| 2003 | 33070 | 54 | 500 | 81 | 84 | 34 | 18 | 0,26 | 9,0 | 81 | 0,06 | н/д | 60070 |
| 2004 | 32207 | 55 | 511 | 90 | 85 | 34 | 19 | 0,25 | 9,2 | 84 | 0,05 | н/д | 60084 |
| 2005 | 31408 | 53 | 503 | 69 | 71 | 29 | 14 | 0,16 | 8,2 | 77 | 0,06 | 275 | 61120 |
| 2006 | 32125 | 55 | 523 | 84 | 81 | 34 | 19 | 0,22 | 8,6 | 81 | 0,06 | 255 | 61875 |
| Среднегодовое содержание | | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | 36800 | 60 | 550 | 86 | 73 | 37 | 20 | 0,21 | 10 | 92 | 0,12 | 254 | 58765 |
| 2001 | 35900 | 58 | 570 | 87 | 75 | 36 | 20 | 0,23 | 10 | 89 | 0,08 | н/д | 57900 |
| 2002 | 32320 | н/д | 500 | 75 | 82 | 33 | 17 | 0,24 | 9,6 | 83 | 0,10 | н/д | 60012 |
| 2003 | 33070 | 54 | 500 | 81 | 84 | 34 | 18 | 0,26 | 9,0 | 81 | 0,06 | н/д | 59865 |
| 2004 | 32207 | 55 | 511 | 90 | 85 | 34 | 19 | 0,25 | 9,2 | 84 | 0,05 | н/д | 60000 |
| 2005 | 32686 | 55 | 514 | 81 | 76 | 33 | 18 | 0,15 | 8,5 | 83 | 0,07 | 296 | 59502 |
| 2006 | 32723 | 54 | 514 | 84 | 73 | 34 | 19 | 0,17 | 8,7 | 81 | 0,03 | 252 | 60432 |

Таблица 6.27
Кратности СХК тяжёлых металлов в донных отложениях Азовского моря в различные сезоны 2000–2006 гг.

| Сезон | Fe | Mn | V | Zn | Cr | Ni | Cu | Pb | As | Cd | Кр. Σ СХК |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 2000 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,96 | 1,0 | 0,93 | 0,90 | 0,94 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 0,91 | 0,99 |
| Лето | 0,98 | 0,96 | 0,98 | 0,96 | 0,81 | 0,97 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 0,92 | 0,98 |
| Осень | 0,89 | 0,88 | 0,92 | 0,84 | 0,82 | 0,95 | 1,0 | 0,99 | 1,1 | 0,64 | 0,90 |
| 2001 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,85 | 0,88 | н/д | 0,86 | 0,85 | н/д | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,77 | 0,72 |
| Лето | 0,97 | 0,91 | н/д | 0,93 | 0,83 | н/д | 0,99 | 1,1 | 1,1 | 0,72 | 0,76 |
| Осень | 0,89 | 1,0 | н/д | 0,95 | 0,80 | н/д | 0,97 | 1,1 | 1,0 | 0,72 | 0,74 |
| 2002 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,99 | 1,1 | н/д | 1,0 | 0,98 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 0,84 | 0,91 |
| Лето | 0,99 | 1,1 | н/д | 0,97 | 0,90 | 0,98 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,97 | 0,89 |
| Осень | 0,91 | 0,86 | н/д | 0,72 | 1,1 | 0,91 | 0,87 | 0,81 | 0,91 | 0,63 | 0,77 |
| 2003 г. | | | | | | | | | | | |
| Лето | 0,97 | 0,98 | 0,95 | 0,94 | 0,83 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,1 | 1,0 | 0,99 |
| Осень | 0,86 | 0,89 | 0,95 | 0,88 | 0,75 | 0,96 | 0,95 | 0,97 | 1,0 | 1,2 | 0,94 |
| 2004 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,89 | 0,87 | 0,84 | 0,85 | 0,76 | 0,94 | 0,91 | 1,0 | 0,97 | 0,34 | 0,84 |
| Лето | 0,91 | 0,79 | 0,81 | 0,87 | 1,0 | 0,90 | 0,92 | 1,0 | 1,1 | 0,40 | 0,87 |
| Осень | 0,93 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,81 | 0,97 | 1,0 | 0,99 | 1,1 | 0,39 | 0,91 |
| 2005 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,92 | 0,91 | 0,96 | 0,84 | 0,87 | 0,93 | 0,97 | 0,93 | 1,0 | 0,76 | 0,91 |
| Лето | 0,98 | 0,87 | 1,0 | 0,94 | 0,88 | 0,95 | 1,0 | 1,1 | 1,7 | 0,44 | 0,99 |
| Осень | 1,0 | 0,91 | 1,0 | 0,97 | 0,75 | 0,97 | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 0,72 | 0,95 |
| 2006 г. | | | | | | | | | | | |
| Весна | 0,91 | 0,90 | 0,94 | 1,0 | 0,85 | 0,94 | 0,96 | 1,1 | 1,2 | 0,71 | 0,95 |
| Лето | 0,93 | 0,93 | 0,95 | 0,96 | 0,94 | 0,94 | 0,94 | 1,0 | 0,99 | 0,82 | 0,94 |
| Осень | 0,97 | 0,98 | 1,0 | 1,1 | 0,88 | 0,98 | 0,99 | 1,2 | 1,1 | 0,70 | 0,99 |

Пространственное распределение тяжелых металлов по площади дна моря в относительных единицах позволило установить районы поступления этих токсикантов. К ним относятся Таганрогский залив (особенно восточная и центральная его части), Бейсугский лиман, а также локальные участки в южном районе моря, в районах Сиваша-Молочного лимана и косы Арабатская стрелка (рис. 6.29).



Рис. 6.29. Районы Азовского моря, наиболее часто подверженные повышенному загрязнению тяжелыми металлами по данным 2000–2006 гг. (в единицах СХК)

6.5. Оценка уровня загрязнения донных отложений Азовского моря комплексом приоритетных токсикантов по величине индекса загрязненности донных отложений (ИЗД) в период 2000–2006 гг.

Как показано в предыдущем разделе, анализ полученных данных по превышению СХК для нефтепродуктов, стойких хлорорганических пестицидов, полихлорированных бифенилов и тяжелых металлов позволил локализовать места поступления этих веществ в Азовское море в различные периоды времени.

Однако на экологическое состояние водных объектов оказывают воздействие комплексы веществ, одновременно присутствующие и в донных отложениях. Решение проблемы оценки качества воды в некоторой степени обеспечивается отнесением результатов определения содержания отдельных веществ к их предельно-допустимым концентрациям и последующим суммированием полученных данных. Как указывалось ранее, к донным отложениям такой подход невозможен из-за отсутствия нормативов даже для наиболее распространенных и

приоритетных токсикантов, к которым относятся нефтепродукты, ХОП, ПХБ и тяжелые металлы.

Отсутствие нормативов содержания контролируемых веществ в донных осадках, зависимость степени накопления веществ от гранулометрического состава грунтов делает задачу интерпретации результатов комплексного анализа донных отложений чрезвычайно затруднительной, но возможной.

Работ, посвященных комплексной оценке состояния донных отложений, очень мало. Например, расчет интегральных показателей, характеризующих комплексное загрязнение донных осадков, описан в работе Håkanson L. [282]. Для каждого загрязняющего вещества подсчитывается коэффициент загрязнения C_f – отношение обнаруженной концентрации (металлы – Ni, Cu, Co, Zn, Pb, Cd, Cr, Hg, As, НП) к доинструальной фоновой концентрации, определенной как среднее фоновое значение для исследуемой экосистемы плюс одно стандартное отклонение. Степень загрязнения определяется суммой всех коэффициентов загрязнения для данной станции наблюдения. Предложена следующая классификация (для 10 веществ): $C_f < 10$ – низкая, $10 \leq C_f < 20$ – умеренная, $20 \leq C_f < 40$ – значительная, $C_f \geq 40$ – высокая.

Специалистами Института биологии южных морей для оценки качества донных отложений используется «фактор загрязнения» (ФЗ) и «индекс степени загрязнения» (ИСЗ) [283]. Первый рассчитывается как отношение концентрации загрязняющей компоненты (C_i) к фоновой (C_f), второй – как средняя геометрическая факторов загрязнения (по нефтяным углеводородам и хлороформ-экстрагируемым соединениям). Оба подхода имеют, на наш взгляд, два существенных недостатка. Первый недостаток – это то, что не учитывается природный состав донных осадков, который может быть разнообразным по происхождению и неоднородным не только в разных водных объектах, но и на разных участках одного и того же водного объекта. Постоянно меняющиеся гидродинамические условия обуславливают изменение состояния донных отложений и распределения в них загрязняющих веществ. В зависимости от типа грунтов (песок, глина, илы, ракушечник и т. д.) донные отложения по-разному адсорбируют и десорбируют загрязняющие вещества в естественных условиях. Поэтому учет гранулометрического состава донных осадков при сравнительной оценке их загрязненности является непременным условием. Вторым недостатком относится к необходимости использования фоновых концентраций контролируемых токсикантов, которые в настоящее время невозможно определить из-за повсеместного распространения загрязнения. Например, в качестве фоновых концентраций нефтепродуктов для морских илов принимаются значения, отличающиеся в 20 раз – 10–200 мг/кг [284].

В монографии Л. А. Беспаловой для оценки качества донных отложений Азовского моря предложено использовать индекс загрязнения

донных осадков (грунтов) – ИЗГ. Расчет индекса основан на использовании допустимых уровней концентраций (ДК) загрязняющих веществ, приведенных в так называемых «голландских листах» [285]. Однако, приведенные значения ДК для большинства токсикантов в несколько раз превышают среднегодовые концентрации в донных отложениях Азовского моря. Кроме того, при расчете индекса не учитывается тип донных отложений, от которого, как уже отмечалось, значительно зависит степень накопления загрязняющих веществ.

Нами предложена комплексная характеристика загрязненности донных осадков на основе рассчитанных для каждого индивидуального токсиканта СХК. Кратность СХК имеет одинаковый физический смысл для любого токсиканта, что позволяет использовать ее для интегральной оценки качества донных отложений по комплексу приоритетных токсикантов.

Значения кратностей СХК, полученные для 19 соединений (нефтепродукты, хлорорганические пестициды группы ДДТ – о,п-ДДЕ, п,п-ДДЕ, о,п-ДДД, п,п-ДДД, п,п-ДДТ и группы ГХЦГ – α-ГХЦГ, β-ГХЦГ, γ-ГХЦГ; суммарное содержание полихлорбифенилов; тяжелые металлы – железо, марганец, медь, цинк, хром, свинец, кадмий, мышьяк, ртуть), использованы для определения индекса загрязненности донных отложений (ИЗД) по аналогии с индексом загрязненности вод (ИЗВ), использующим кратности ПДК.

Обобщающий показатель содержания комплекса приоритетных токсикантов – индекс загрязненности донных отложений (ИЗД) рассчитывается по формуле:

$$\text{ИЗД} = \frac{C_{\text{НП}} / \text{СХК}_{\text{НП}} + C_{\text{ПХБ}} / \text{СХК}_{\text{ПХБ}} + \sum C_{\text{ХОП}}^i / \text{СХК}_{\text{ХОП}}^i + \sum C_{\text{Ме}}^i / \text{СХК}_{\text{Ме}}^i}{4},$$

где $C_{\text{НП}} / \text{СХК}_{\text{НП}}$ – кратность абсолютной концентрации НП в донных отложениях по отношению к средней характерной концентрации НП, установленной для данного типа грунта;

$C_{\text{ПХБ}} / \text{СХК}_{\text{ПХБ}}$ – кратность абсолютной концентрации ПХБ в донных отложениях по отношению к средней характерной концентрации ПХБ, установленной для данного типа грунта;

$\sum C_{\text{ХОП}}^i / \text{СХК}_{\text{ХОП}}^i$ – сумма кратностей абсолютных концентраций пестицидов по отношению к их средним характерным концентрациям, установленным для данного типа грунта, деленная на число обнаруженных пестицидов;

$\sum C_{\text{Ме}}^i / \text{СХК}_{\text{Ме}}^i$ – сумма кратностей абсолютных концентраций металлов по отношению к их средним характерным концентрациям, установленным для данного типа грунта, деленная на число обнаруженных металлов.

При установлении степени комплексной загрязненности исследуемого района используется классификация индексов загрязненности донных отложений по 5-ти уровням (табл. 6.28).

Таблица 6.28

Классификация комплексной оценки загрязненности донных отложений

| Классификация | | Индекс загрязненности донных отложений |
|---------------|---------------------|--|
| Уровни | Терминология | |
| 1 | Умеренная | 0–1,0 |
| 2 | Повышенная | 1,0–1,2 |
| 3 | Высокая | 1,2–1,4 |
| 4 | Очень высокая | 1,4–1,6 |
| 5 | Чрезвычайно высокая | Более 1,6 |

Распределение районов с различным уровнем загрязненности в периоды 2000–2006 гг. представлено на рисунках 6.30 и 6.31. Годовая динамика комплексной загрязненности аналогична изменению комплексной загрязненности воды, представленной в разделе 6.2. Полученные данные свидетельствуют о том, что в период с 2000 по 2006 гг., несмотря на рост производства, уменьшение содержания токсикантов в Азовском море, начавшееся в 1990-е годы, продолжилось.

В 2000 г. практически вся акватория моря соответствовала 2-му, 3-му и 4-му уровням загрязненности, что является следствием повсеместного поступления загрязняющих веществ (рис. 6.30). 5-й уровень загрязнения отмечался в районе Утлюкского лимана. «Очень высокий» – 4-й уровень, помимо западного района моря, фиксировался в районе Керченского пролива.

В 2001 г. начинают появляться зоны с умеренным уровнем загрязненности. Площадь таких районов в последующие годы значительно расширилась. 4-й уровень загрязненности отмечен в районе Ясенского залива и центре моря. Здесь из общего уровня загрязнения на долю нефтяного приходилось 73%.

Минимальный уровень содержания токсикантов наблюдался в 2002 г. Только в районе г. Бердянска было отмечено локальное загрязнение высокого уровня, которое связано, по-видимому, с наличием в этом районе нефтеперерабатывающих заводов.

В 2003 г. отмечены два локальных участка с чрезвычайно высоким уровнем загрязненности – в центральном районе Таганрогского залива и северо-западной части собственно моря. В заливе основной вклад в загрязнение внесли нефтепродукты, в море в общее загрязнение более 90% внесли пестициды.

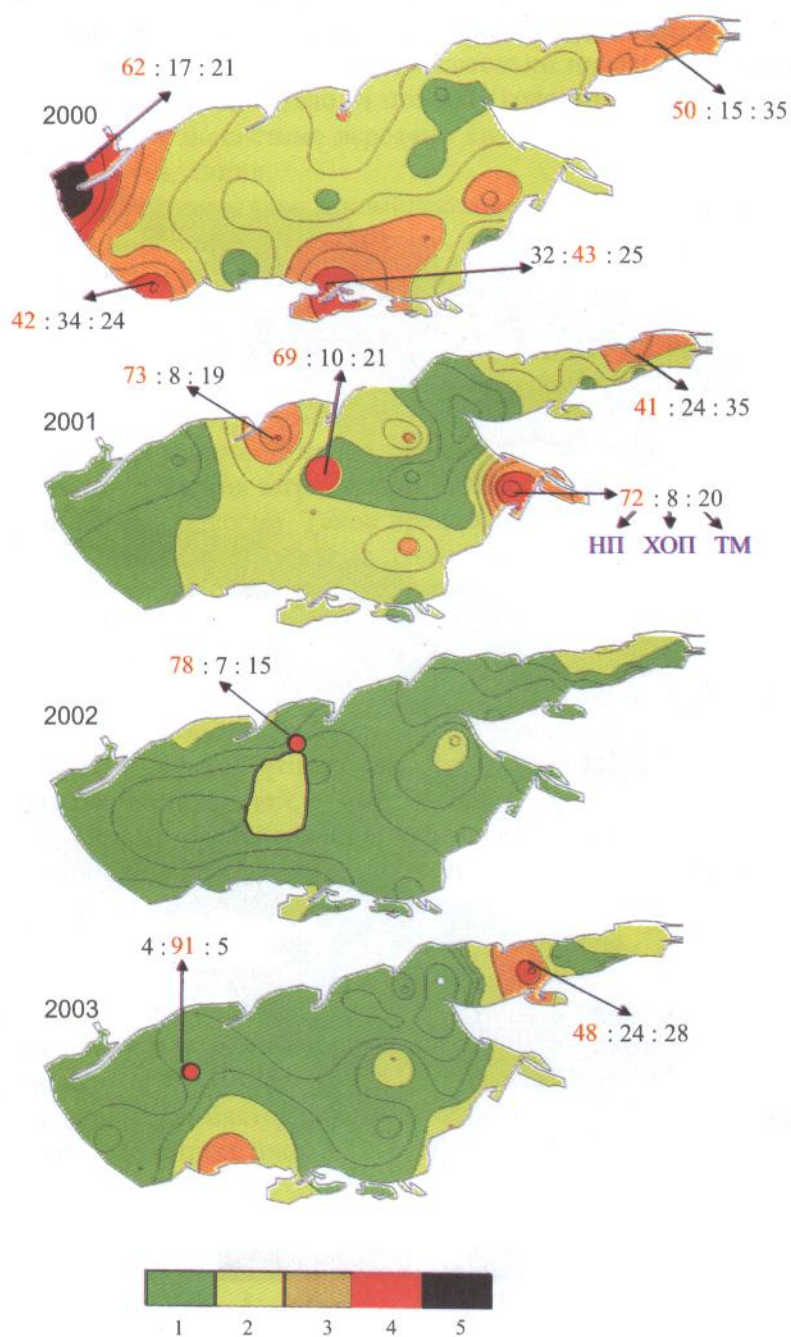


Рис. 6.30. Распределение районов с различным уровнем комплексной загрязненности Азовского моря в период 2000–2003 гг.

В 2004–2005 гг. в зонах с высоким уровнем загрязненности также почти всегда преобладали нефтепродукты (до 52%) или пестициды (до 53%) (рис. 6.31).

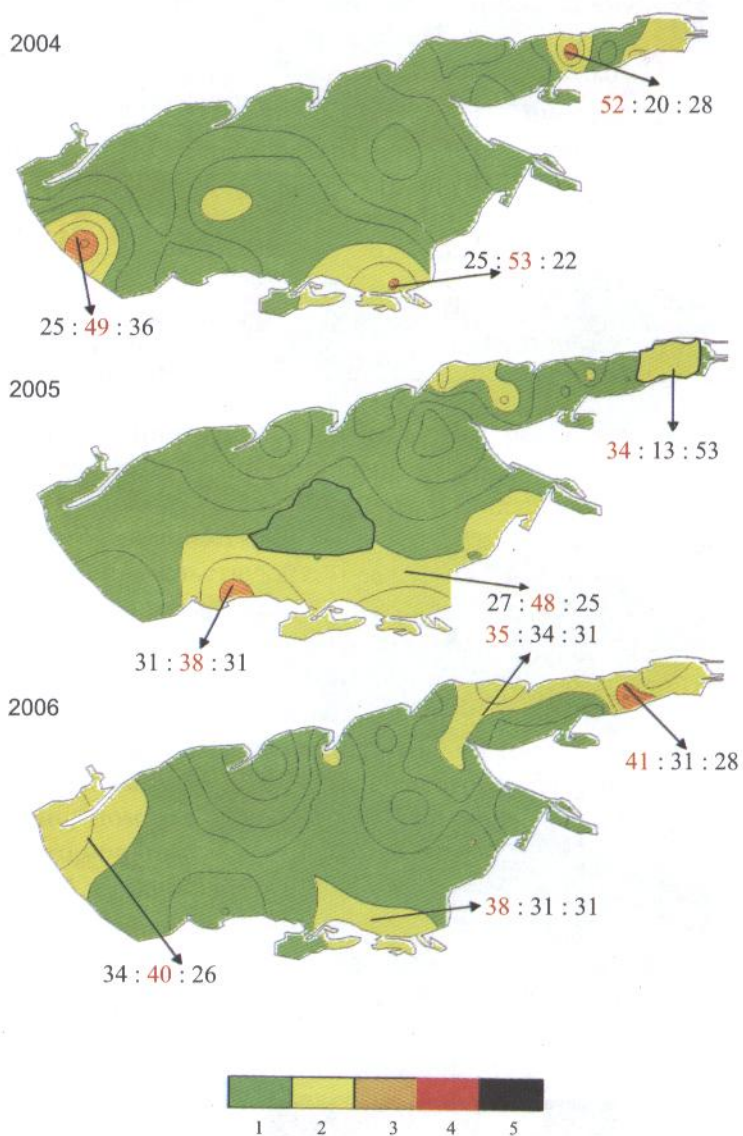


Рис. 6.31. Распределение районов с различным уровнем комплексной загрязненности Азовского моря в период 2004–2006 гг.

Как было отмечено выше, в 2006 г. впервые наметился рост содержания нефтепродуктов в воде, и в донных отложениях Азовского моря. Поскольку средний рост был относительно небольшим, на карте это особого отражения не нашло, и поэтому говорить о каких-то серьезных изменениях в экосистеме вероятно еще преждевременно, а тревожна лишь сама тенденция.

Вклад тяжелых металлов в комплексную загрязненность в исследуемый период ни в одной из отмеченных зон не был доминирующим и обычно колебался в диапазоне 14–32%. Исключением являлся Таганрогский залив, где обычно преобладали нефтепродукты, но иногда доля тяжелых металлов достигала 53%.

Учитывая наметившийся рост промышленного производства, можно предположить, что уменьшение степени загрязнения донных осадков, как и всей акватории моря, в современный период связано не с сокращением поступления загрязняющих веществ, а с процессами, происходящими внутри водоёма. Такое предположение основано на существенном изменении в последние годы биологических показателей Азовского моря, от которых зависит интенсивность процессов деградации поступающих в море соединений.

Анализ динамики основных биологических показателей в период с 1985 по 2005 г. – биомасс фито- и зоопланктона, зообентоса, бактериопланктона, бактериобентоса, гребневика и динамики нефтяного загрязнения воды и донных отложений моря в этот же период позволили выявить ряд закономерностей.

Во-первых, не обнаруживается взаимосвязи между содержанием в воде нефтепродуктов и биомассами зоопланктона и гребневика [141, 289]. Отсутствует заметная связь и между содержанием нефтепродуктов в донных отложениях и биомассой зообентоса.

Во-вторых, обнаружена четкая обратная зависимость между:

- биомассой фитопланктона – концентрацией нефтепродуктов в воде;
- численностью бактериопланктона – концентрацией нефтепродуктов в воде;
- численностью бактериобентоса – концентрацией нефтепродуктов в донных отложениях (рис. 6.32–6.37).

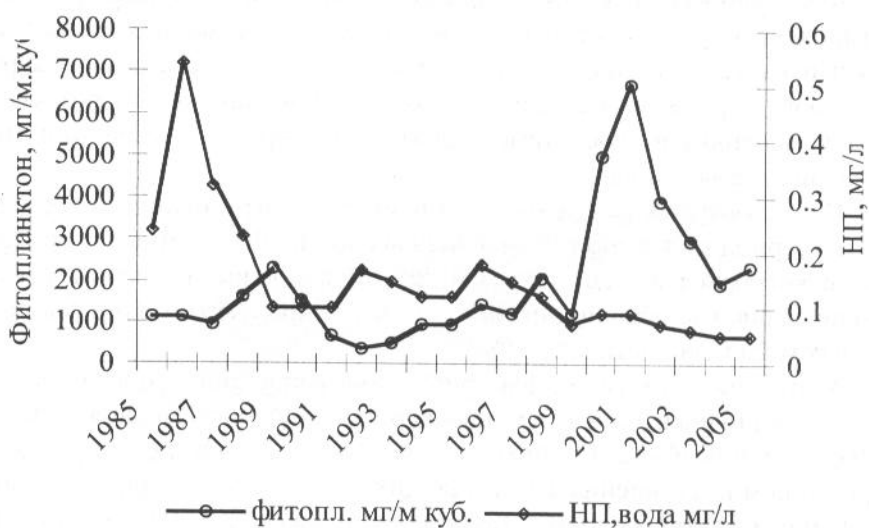


Рис. 6.32. Динамика нефтяного загрязнения воды и биомассы фитопланктона Азовского моря в период 1985–2005 гг.

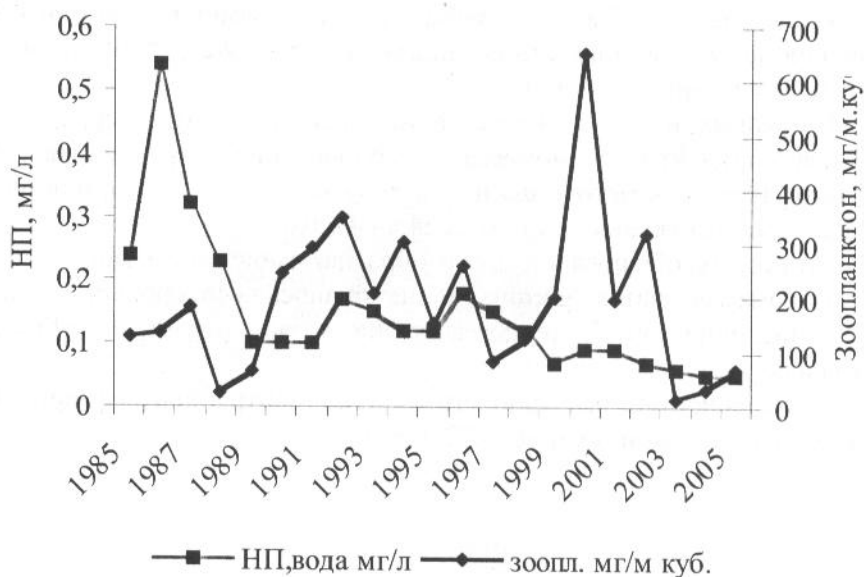


Рис. 6.33. Динамика нефтяного загрязнения воды и биомассы зоопланктона Азовского моря в период 1985–2005 гг.

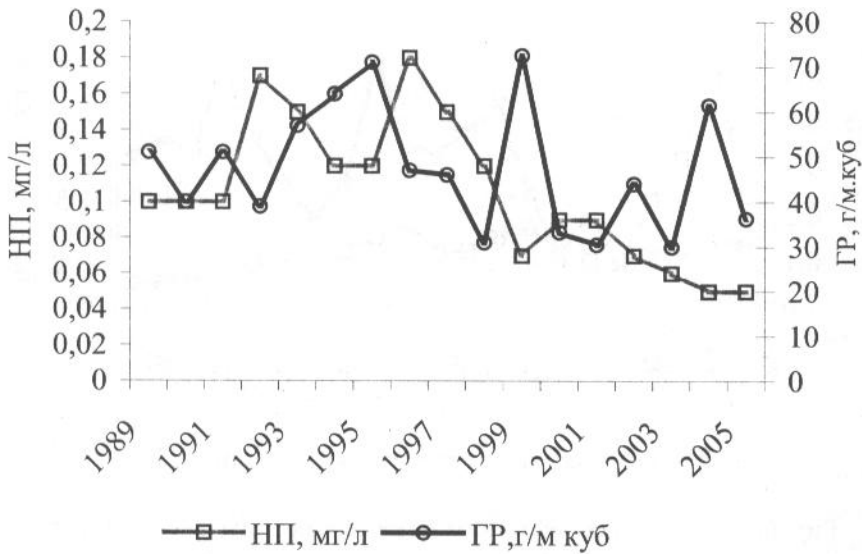


Рис. 6.34 Динамика нефтяного загрязнения воды и биомассы гребневика Азовского моря в период 1989–2005 гг.

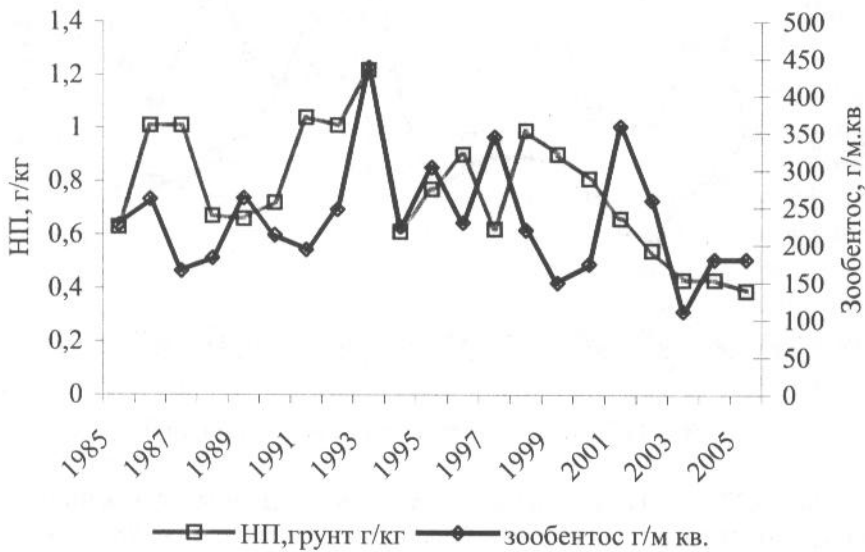


Рис. 6.35. Динамика нефтяного загрязнения воды и биомассы зообентоса Азовского моря в период 1985–2005 гг.

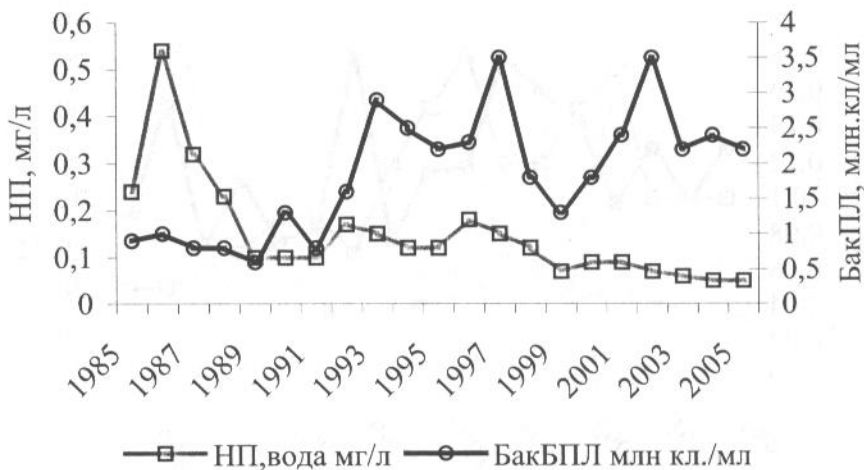


Рис. 6.36. Динамика нефтяного загрязнения воды и численности бактериопланктона Азовского моря в период 1985–2005 гг.

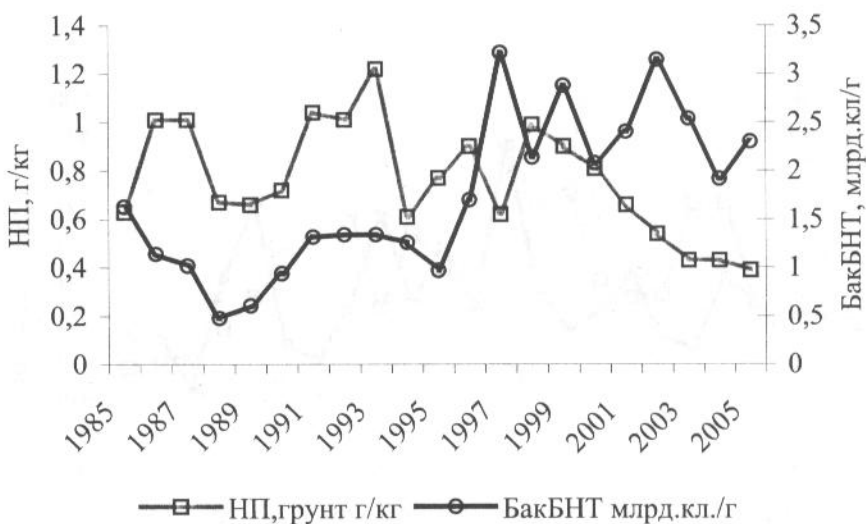


Рис. 6.37. Динамика нефтяного загрязнения донных отложений и численности бактериобентоса Азовского моря в период 1985–2005 гг.

Уменьшение загрязненности Азовского моря в связи с увеличением биомассы фитопланктона может быть обусловлено интенсификацией химического окисления нефтепродуктов за счет увеличения содержания кислорода, пересыщение которым постоянно фиксируется в верхних и средних горизонтах водной толщи в летние периоды последних лет.

Значительное увеличение в последние годы биомасс бактериопланктона и бактериобентоса, которые утилизируют как уже накопившиеся, так и вновь поступающие токсиканты, также способствует общему снижению уровня загрязненности моря.

Доказательством доминирования биологического механизма в самоочищении экосистемы моря может быть тот факт, что в 2000–2003 гг. преобладающими в комплексном загрязнении того или иного района были нефтепродукты (доля НП составляла до 78%), а к 2005 г. доля нефтепродуктов упала – до 27%. При этом вклад ХОП вырос примерно в 2 раза. Естественно, это не связано с тем, что в море стало поступать в 2 раза больше пестицидов. Просто микроорганизмы в первую очередь используют легко подверженные процессам деградации нефтепродукты, уменьшая их долю в общей загрязненности и тем самым искусственно увеличивая процентное содержание ХОП.

Для сезонной динамики загрязненности по комплексу токсикантов, как и в случае загрязненности водных масс, более высокое содержание токсикантов характерно в весенний период, когда с тальми водами с прибрежных территорий в море смываются все накопившиеся в зимний период загрязняющие вещества. При этом количественно преобладает нефтяное загрязнение, на долю которого приходится до 49% (рис. 6.38). Доля пестицидного загрязнения в комплексной загрязненности моря составляет от 10% до 33%, загрязнения тяжелыми металлами – 18–28%. При этом тяжелых металлов больше в Темрюкском, Бердянском, Таганрогском заливах, пестицидов – в районе Ясенского залива.

В летний период наиболее высокий уровень загрязнения был отмечен в районе, начинающемся от Темрюкского залива и доходящим почти до центра моря. Здесь преобладает пестицидное загрязнение (до 41%). При этом зонами с умеренным уровнем содержания токсических веществ остаются – почти все северное побережье моря, Таганрогский залив, юго-восточная и северо-западная часть собственно моря.

В осенние периоды чаще загрязнены Таганрогский и Ясенский заливы, район Керченского предпроливья, а также западная часть моря. Высокий – 3-й уровень загрязненности отмечен в восточной части Таганрогского залива.

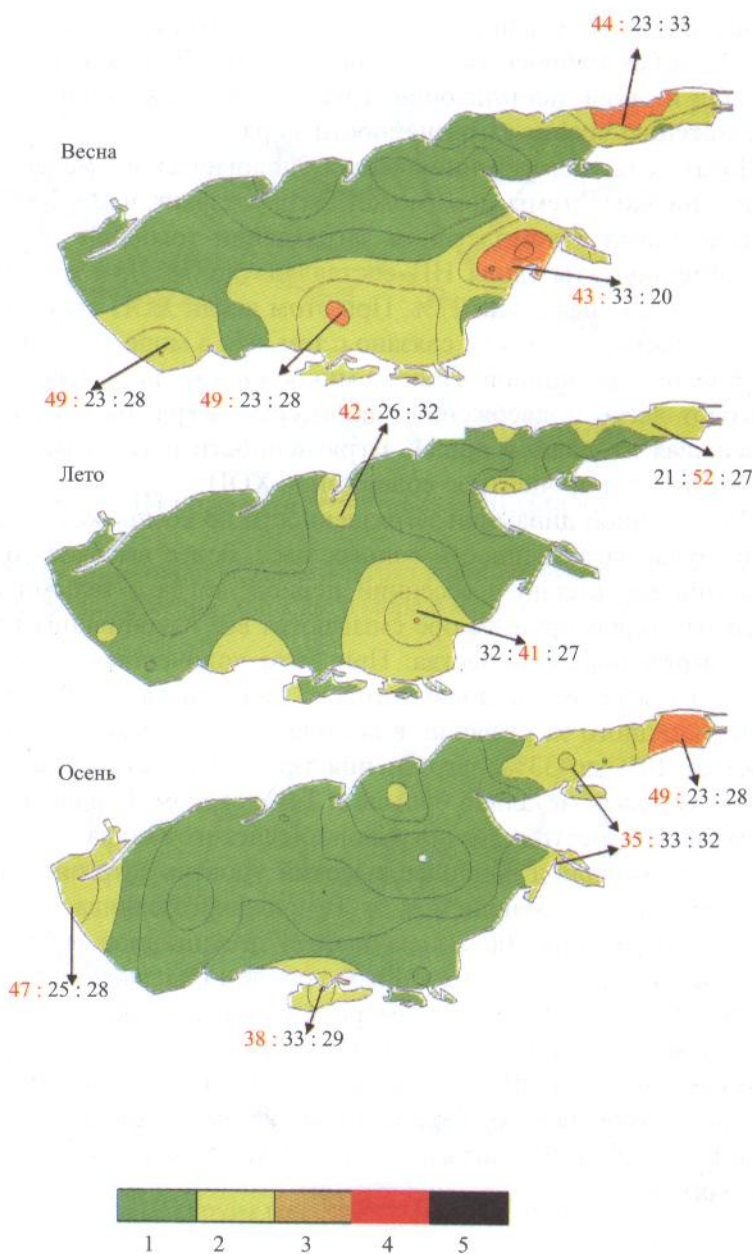


Рис. 6.38. Районы Азовского моря с различным уровнем загрязненности донных отложений в различные сезоны 2000–2006 гг.

Усредняя за 7 лет наблюдений (2000–2006 гг.) все значения ИЗД, были выделены зоны экологического риска в Азовском море, в которых интенсивность поступления всех приоритетных токсикантов всегда выше среднего по морю, а значит живые организмы, находящиеся в этих районах, подвергаются наиболее повышенной опасности (рис. 6.39).

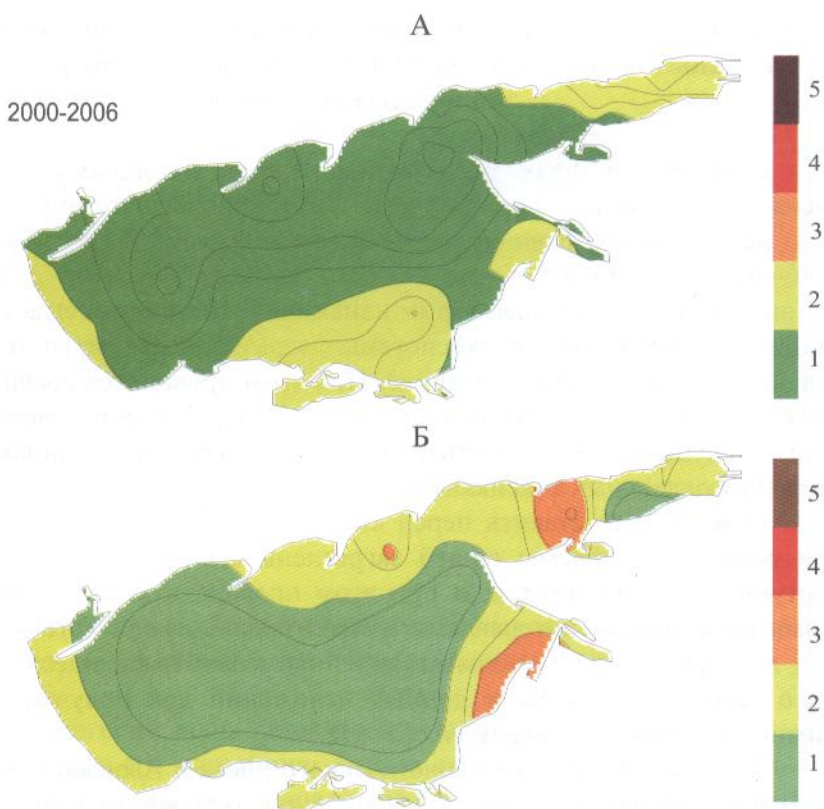


Рис. 6.39. Зоны поступления токсикантов в Азовское море по интегрированным данным: А – загрязненности донных отложений; Б – загрязненности воды

К таким зонам, прежде всего, относится практически все побережье Азовского моря. Наиболее обширная зона расположена в западном районе моря. В этом районе довольно активно ведутся буровые работы по разведке и добыче углеводородного сырья. В нем, как, впрочем, и в других районах, преобладает нефтяное загрязнение. Но еще более это актуально для северной части Азовского моря. Именно здесь на Украинской территории расположены многочисленные промышленные предприятия. Тем не менее, судя по усредненной карте комплексной загрязненности донных отложений, особых поступлений токсикантов здесь не наблюдается. Это может быть связано с разреженностью сетки стандартных мониторинговых станций вдоль побережья (на схеме они представлены звездочками).

Совместное использование двух интегральных характеристик загрязненности экосистемы – ИЗД для донных отложений и КЗВ для воды, которое представлено в следующем разделе, позволили получить более полную картину экологически неблагополучных районов моря.

6.6. Обобщенный анализ комплексной загрязненности воды и донных отложений Азовского моря и выявление районов экологического риска

Совместный анализ загрязненности воды и донных отложений – очень сложная задача, поскольку это физически абсолютно разные объекты исследования. Концентрации обнаруживаемых в них токсикантов отличаются на порядки, для каждого из этих объектов существует принципиально различная нормативная база. Поэтому всегда при описании состояния водной экосистемы загрязненность воды и донных осадков рассматривается отдельно. При этом проводится сравнение абсолютных величин загрязненности различных районов изучаемого объекта в текущий момент времени или анализ временной динамики содержания отдельных токсикантов.

Однако если ставить перед собой задачу комплексного подхода при решении проблемы общей загрязненности и выявления районов поступления поллютантов, и при этом оперировать достаточно большими временными интервалами и значительным количеством первичных данных, то можно попытаться использовать имеющиеся результаты о загрязнении воды и донных отложений для получения общей картины состояния изучаемого объекта.

Для локализации зон экологического риска в Азовском море в современный период был использован прием, описанный в предыдущих разделах этой главы. Если попытаться сравнить визуализированные данные о загрязненности воды и донных отложений, то очевидна корреляция между ними, несмотря на различия изучаемых сред (рис. 6.39).

Повышенное содержание поллютантов в воде и донных отложениях отмечено на юге моря в районах Керченского полуострова и Темрюкского залива (рис. 6.40). Это связано, вероятно, с активным судоходством в этом районе, наличием перевалочной базы для танкерного флота, а также влиянием стока р. Кубань.

Активно поступают токсиканты и с западного побережья Азовского моря. Помимо активной сельскохозяйственной деятельности в Крыму, это и район поиска и добычи нефтегазового сырья.

К зоне экологического риска можно отнести и северную часть Азовского моря – от Обиточной косы и до Таганрогского залива. Интересно, что вследствие недостаточного числа станций наблюдений в этом районе локализовать эти неблагоприятные области позволил комплексный анализ загрязненности воды. Если бы мы ограничились только данными по загрязненности донных осадков, эти места были бы упущены из виду, хотя здесь функционируют химические и металлургические гиганты г. Мариуполя и Бердянска.

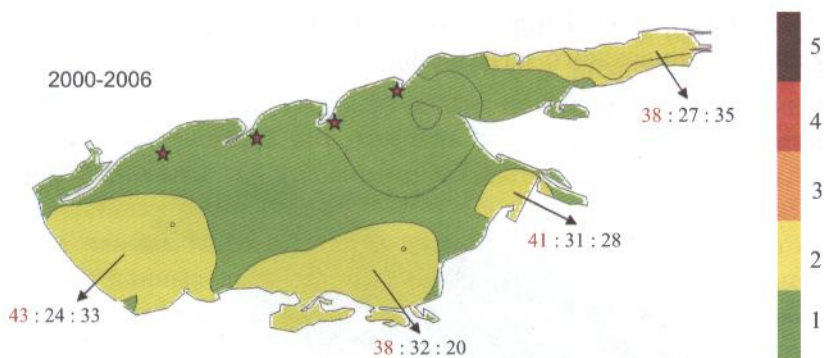


Рис. 6.40. Зоны повышенного уровня комплексного загрязнения в Азовском море на современном этапе

В Таганрогский залив поллютанты поступают отовсюду, поэтому практически всю его акваторию можно отнести к зоне повышенной экологической опасности. Внушает тревогу и экологическая ситуация на восточном побережье Азовского моря, особенно в районе Ясенского залива (рис. 6.40).

Прием сравнения степени комплексной загрязненности воды и донных осадков использован и при изучении сезонной динамики загрязнения (рис. 6.41).

Весной токсиканты начинают накапливаться в донных отложениях южной части Азовского моря. Это связано с тем, что здесь почти всегда зимой отсутствует ледовый покров, а значит практически весь сезон, за исключением особо суровых зим, продолжается судоходство. Кроме того, в течение всей зимы значительные количества токсических веществ попадают в этот район с атмосферными осадками. Вещества, накопившиеся в течение зимы на ледовой поверхности в северной части моря, при таянии льда с учетом векторной схемы течений по [4] будут из взвешенного состояния переходить на донную поверхность в областях, обозначенных желтым цветом на рисунке 6.41. В то же время в апреле, когда проводится первая мониторинговая съемка, основные источники поступления поллютантов находятся на северном побережье моря, в местах работы промышленных предприятий Украины. Кроме того, из-за более позднего таяния снежного покрова на северное побережье, в отличие от южного, и в апреле продолжают поступать токсиканты с поверхностным стоком. Естественно, с талыми водами р. Дон в

больших количествах загрязнение поступает в Таганрогский залив. Река Кубань вносит свой вклад в загрязнение моря раньше, чем Дон. Поэтому донные осадки Темрюкского залива свидетельствуют о повышенном уровне комплексного загрязнения.

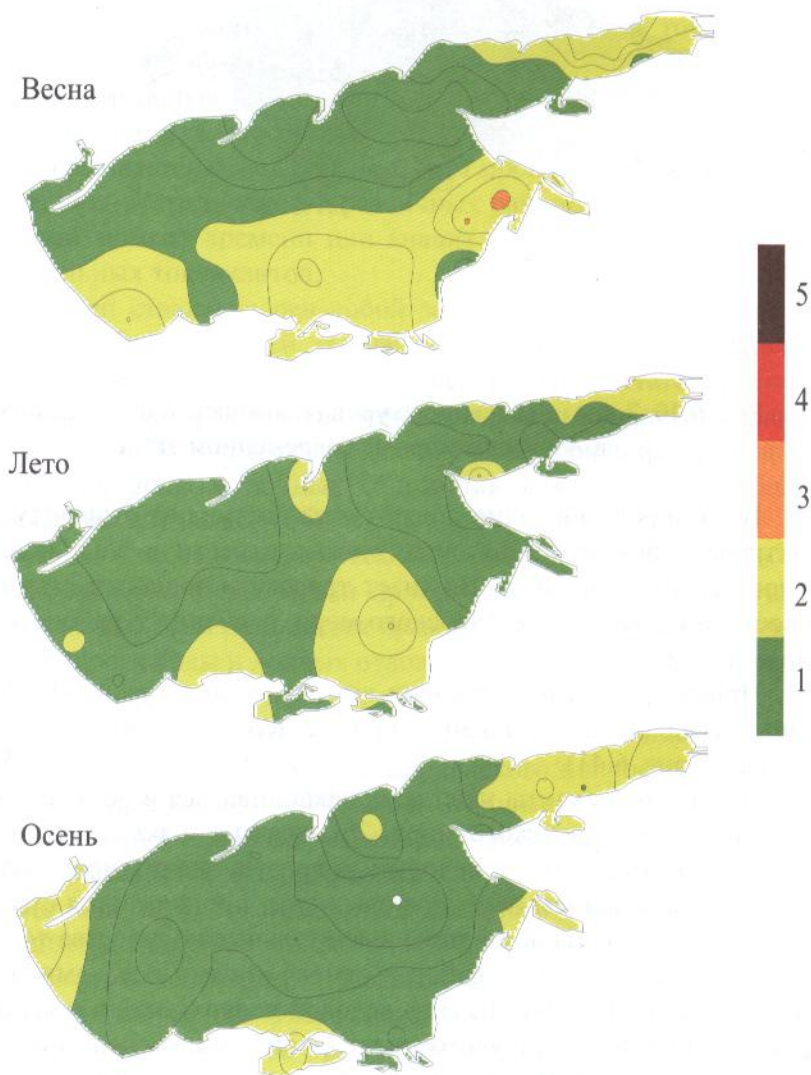


Рис. 6.41. Сезонная динамика загрязненности Азовского моря по комплексу приоритетных токсикантов

К лету, с увеличением температуры воды активизируется деятельность основных «переработчиков» и «аккумуляторов» токсикантов в Азовском море – фитопланктона, бактериопланктона и бактериобентоса, и общий уровень загрязненности становится ниже. На карте 6.41 это проявляется в том, что географическое положение загрязненных областей остается тем же, а вот площадь этих районов существенно уменьшается. Основные же количества поллютантов продолжают поступать с северного побережья.

Осенью наибольшее содержание приоритетных токсикантов обнаруживается в донных отложениях Таганрогского залива. Загрязнены также северо-западная часть моря в районе острова Бирючий и Арабатской стрелки, а также донные отложения в районе Керченского предпроливья. Последнее может быть следствием водообмена между Азовским и Черным морями.

Таким образом наиболее опасная экологическая обстановка отмечается весной. В это время практически вся акватория моря подвержена комплексному токсическому воздействию. Летом при активизации процессов самоочищения состояние качества экосистемы моря можно характеризовать как наименее «загрязненное». Осенью иногда процессы самоочищения продолжаются (при сохранении высоких температур). В холодный период года интенсивность процессов самоочищения снижается, а в теплый – ситуация повторяется вновь, и если при этом выявляется новый район повышенного загрязнения, то это без сомнения – результат антропогенного вмешательства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилевский Н. Я. Описание рыболовства в Черном и Азовском морях // Исследования о состоянии рыболовства в России. – СПб., 1871. – Т. VIII. – 316 с.
2. Воловик С. П. Основные черты преобразований экосистемы Азовского моря в связи с развитием народного хозяйства в его бассейне // Вопросы ихтиологии. – 1986. – Вып. 1. – Т. 26. – С. 39–47.
3. Справочное издание проекта «Моря СССР». Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. – Т. V. Азовское море. – 1991. – 237 с.
4. Книпович Н. М. Работы Азовской научно-промысловой экспедиции в 1922–1924 гг. (предварительный отчет) // Тр. Азово-Черномор. научно-промысл. экспед. – 1926. – Вып. 1. – С. 3–64.
5. Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод СССР. – М.: Пищепромиздат, 1938. – 510 с.
6. Сичак М. К. Гидрологический режим Азовского моря в 1951–1957 гг. и его влияние на некоторые химические и биологические процессы // Тр. АзНИИРХ. – 1960. – Вып. 1. – С. 115–143.
7. Гаргона Ю. И., Катунин Д. Н., Чебанов М. С. Рыбохозяйственные и гидроэкологические аспекты нормирования преобразований стока рек в бассейнах южных морей России // Сб. науч. тр. АзНИИРХ. – Ростов н/Д: Молот, 1997. – С. 131–140.
8. Гаргона Ю. И. Влияние климатических факторов на крупномасштабную изменчивость элементов водного баланса, солености и отдельных компонентов биоресурсов Азовского и Черного морей // Сб. научн. тр. АзНИИРХ (1996–1997 гг.). – Ростов н/Д, 1998. – С. 7–23.
9. Зайков Б. Д. Водный баланс в бассейне р. Дон // Исследования рек СССР. – Вып. 8. – Л., 1938. – С. 19–32.
10. Бронфман А. М., Дубинина В. Г., Макарова Г. Д. Гидрологические и гидрохимические основы продуктивности Азовского моря. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 288 с.
11. Бронфман А. М., Хлебников Е. П. Азовское море. Основы реконструкции. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – 272 с.
12. Куропаткин А. П. Изменение солености и вертикальной устойчивости вод Азовского моря в современных условиях // Сб. науч. тр. АзНИИРХ (1996–1997). – Ростов н/Д, 1998. – С. 23–30.
13. Книпович Н. М. Гидрологические исследования в Азовском море // Тр. Азово-Черномор. научно-промысл. экспед. – Вып. 5. – М., 1932. – С. 3–97.

14. *Фоменко И. Ф., Жукова С. В., Лутынская Л. А.* Пространственно-временная изменчивость прозрачности Азовского моря // Основные проблемы рыбного хоз-ва и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. науч. тр. (2004–2005 гг.). – Ростов н/Д: Медиа-Пресс, 2006. – С. 63–69.
15. *Дацко В. Г.* Ориентировочный баланс органического вещества в Азовском море // Тр. АзЧерНИРО. – Керчь, 1955. – Вып. 16. – С. 191–199.
16. *Шеломов Н. К., Федосов М. В.* О круговороте органического вещества в водоемах // Тр. АзНИИРХ. – 1961. – С. 190–201.
17. *Спичак М. К., Шеломов И. И.* О причинах колебаний первичной продуктивности Азовского моря // Первичная продукция морей и внутренних водоемов. – Минск, 1961. – С. 67–71.
18. *Алдакимова А. Я.* Современное состояние кормовой базы рыб Азовского моря и предстоящие ее изменения в связи с водохозяйственными мероприятиями // Рыбохозяйственные исследования Азовского моря: Тр. АзНИИРХ. – Ростов н/Д, 1972. – Вып. 10. – С. 52–67.
19. *Александрова З. В., Семенов А. Д., Ромова М. Г., Баскакова Т. Е.* Режим кислорода и содержание биогенных веществ Азовского моря в многолетнем аспекте // Основные проблемы рыб. хоз-ва и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. науч. тр. (1991–1997 гг.). – Ростов н/Д, 1998. – С. 34–48.
20. *Александрова З. В.* Влияние донных отложений на режим кислорода и содержание биогенных веществ в Азовском море: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. – Ростов н/Д, 1980. – 23 с.
21. *Воловик С. П.* Национальное сообщение по проблеме биоразнообразия водных экосистем Азово-Черноморского бассейна (экономическая зона Российской Федерации). – Ростов н/Д, 1995. – 435 с.
22. *Цурикова А. П., Шульгина Е. Ф.* Гидрохимия Азовского моря. – Л.: Гидрометеиздат, 1964. – 258 с.
23. Экологический вестник Дона «О состоянии окружающей среды и природных ресурсов Ростовской области в 2004 году». – Ростов н/Д, 2005. – 297 с.
24. Качество поверхностных вод Российской Федерации – Ежегодник 2003. – СПб.: Гидрометеиздат, 2005. – 425 с.
25. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Ростовской области в 2004 году» // Экологическая газета Дона. – Ростов н/Д, 2005. – № 4–8. – 36 с.
26. *Миляев В. Б., Кузнецов В. К.* Оценка взаимовлияния между государствами при трансграничном атмосферном переносе загрязняющих веществ // Мониторинг безопасной жизнедеятельности. – 1995. – № 3. – С. 5–8.
27. *Кормак Д.* Борьба с загрязнением нефтью и химическими веществами. – М.: Транспорт, 1989. – 367 с.

28. *Израэль Ю. А., Цыбань А. В.* Антропогенная экология океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 528 с.
29. GESAMP. Impact of oil and related chemical and wastes on the marine environment // GESAMP Reports and Studies. – № 50. – London: IMO, 1993. – 180 p.
30. Перечень предельно-допустимых концентраций и ориентировочно безопасных уровней воздействия вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М., 1995. – 220 с.
31. Oil in the Sea. Inputs, Fates and Effect. Washington D.C.: NAS. 1985. – 600 p.
32. *Neff J. M.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fates and biological effects. – London: Applied Science Publ. Ltd, 1979. – 262 p.
33. *Eisenreich S. J., Hollad G. J., Johnson T. C., Evans J.* Polychlorinated biphenyl and other microcontaminant – sediment interactions in lake superior // *Condam and Sediments*. – Vol. 1. – Annual Arbor, Mich., 1980. – P. 67–94.
34. *Smith F. E.* Report of the study of critical environmental problems, work group on ecological effects // In: *Man's Impact in the Global Environment*. Cambridge, 1970. – P. 114–166.
35. *Бобовникова Ц. И., Вирченко Е. П., Малахов С. Г.* Оценка некоторых элементов глобального баланса хлорорганических пестицидов в природных средах // Комплексный глобальный мониторинг загрязнения окружающей среды: Труды 2-го Междунар. симпозиума. СССР. – Тбилиси, 12–17 октября 1981. – Вып. 3. – С. 100–102.
36. *Poriman J. E.* The bioaccumulation and effect of organochlorine pesticides in marine animals // *Pres. Royal Soc.* – 1974. – V. 13. – № 1086. – P. 189.
37. *Барбье М.* Введение в химическую экологию. – М.: Мир, 1978. – 153 с.
38. *Перевозников М. А., Богданова Е. А.* Тяжелые металлы в пресноводных экосистемах. – СПб.: ГОСНИОРХ, 1999. – 228 с.
39. *Кораблина И. В., Кленкин А. А., Короткова Л. И., Павленко Л. Ф., Геворкян Ж. В.* Атмосферная составляющая загрязнения Азовского моря: Матер. 6 междунар. конгр. «Экватек-2004». – 2004. – Ч. 1. – С. 11–12.
40. *Волошин В. П.* Охрана морской среды – Л.: Судостроение, 1987. – 208 с.
41. *Христенко С. И.* Загрязнение вод Мирового океана углеводородами, поступающими из атмосферы, при морских перевозках // *Морской транспорт. Сер. Предотвращение загрязнения морской среды*. – М., 1978. – Вып. 2. – С. 14–21.
42. *Юдицкий Ф. Л.* Защита окружающей среды при эксплуатации судов. – Л.: Судостроение, 1978. – 160 с.

43. Корнакова И. Г., Кленкин А. А., Конев Ю. А., Елецкий Б. Д., Каталевский Н. И., Павленко Л. Ф. Новый подход к оценке загрязненности донных отложений Азовского моря // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2005. – № 4. – С. 45–53.

44. Семенов А. Д., Долженко Л. С., Добровицкий А. Д., Павленко Л. Ф., Александрова З. В., Кишкинова Т. С., Каталевский Н. И. Дноуглубительные работы – источник антропогенного загрязнения морских экосистем: Тез. докл. на 2-й Всесоюз. конф. по рыбохозяйств. токсикологии. – СПб., 1991. – Т. 2. – С. 158–159.

45. Хрусталеv Ю. П., Ивлиева О. В. Проблемы антропогенной морской седиментологии (на примере Азовского моря). – Ростов н/Д: Gefest, 1999. – 196 с.

46. Семенов А. Д., Долженко Л. С., Добровицкий А. Д., Кишкинова Т. С., Павленко Л. Ф., Каталевский Н. И. Проблемы охраны водных экосистем при гидромеханизированных работах и дампинге // Матер. Всесоюз. конф. – Ростов н/Д, 1991. – С. 3–7.

47. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. – 2007. – Т. 73. – № 2. – С. 31–35.

48. РД 52.24.309-2004. Методические указания. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Росгидромета. – СПб.: Гидрометеoиздат, 2004. – 67 с.

49. Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред. С. Г. Орадовского – Л.: Гидрометеoиздат, 1977. – 208 с.

50. Павленко Л. Ф., Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Лопатина Л. Н. Смолистые компоненты нефти в природных водах // Гидрохим. материалы, 1978. – Т. 74. – С. 18–23.

51. Павленко Л. Ф. Определение нефтепродуктов в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ростов н/Д: ГХИ, 1982. – 28 с.

52. Simard R. G., Hasegawa J., Bandaruk W., Headindton C. E. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water // Anal. Chem., 1951. – № 23. – P. 1384–1389.

53. Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф., Сойер В. Г., Шейченко Н. В. Комбинированный спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов // Тез. докл. XXVIII Всесоюз. гидрохим. совещ. 15–17 мая 1984, Новочеркасск. – Л.: Гидрометеoиздат, 1984. – С. 15–16.

54. Павленко Л. Ф., Дейниченко Н. В., Анохина Н. С., Клименко Т. Л., Кленкин А. А. Бесстандартный метод определения нефтепродуктов на основе измерений поглощения в ИК- и УФ-областях спектра // Аналитика России – 2004: Всерос. конф. по аналитической химии. – М., 2004. – С. 329.

55. Пат. RU 2187106, C1, 7 G 01 N 33/12. Способ определения полициклических ароматических углеводородов в биологических объектах / Л. Ф. Павленко, Н. В. Дейниченко, Л. В. Харченко, А. Д. Семенов. – №2000129656/13; заявлено 27.11.2000; Опубл. 10.08.2002. – Бюл. № 22.
56. *Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф.* Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. – Справочник в 2-х т. – Агропромиздат, 1992. – 187 с.
57. РД 52.24.309-2004. Методические указания. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Росгидромета. – СПб.: Гидрометеиздат, 2004. – 67 с.
58. *Патин С. А.* Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. – М.: Пищепромиздат, 1979. – 305 с.
59. *Миронов О. Г.* Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 128 с.
60. *Миронов О. Г., Миловидова Н. Ю., Щекатурина Т. Л.* Биологические аспекты нефтяного загрязнения морской среды. – Киев: Наукова думка, 1988. – 248 с.
61. *Миронов О. Г.* Нефтяное загрязнение и жизнь моря. – Киев: Наукова думка, 1973. – 87 с.
62. *Нельсон-Смит А.* Нефть и экология моря. – М.: Прогресс, 1977. – 301 с.
63. *Гасанов Т. Ш., Алиев Д. М., Бабаева Р. Ф.* Влияние разной концентрации нефти на содержание биогенных аминов в головном мозге белуги // Осетровое хозяйство водоемов СССР. – Астрахань, 1989. – С. 59–60.
64. *Рустамов Э. К.* Особенности цитологических сдвигов в нейронах головного мозга осетровых рыб под воздействием сырой нефти // Тез. докл. I Междун. конф. по проблеме Каспийского моря. – Баку, 1991. – С. 66–67.
65. *Обухов Д. К., Крючков В. И.* Исследование влияния нефтяного загрязнения на развитие ЦНС молоди стерляди *Acipenser ruthenus* L. // Сб. матер. Междунар. семинара «Охрана водных биоресурсов в условиях интенсивного освоения нефтегазовых месторождений на шельфе и внутренних водных объектах Российской Федерации». – М.: Экономика и информатика, 2000. – С. 165–170.
66. *Крючков В. И., Пономаренко В. В., Маршин В. Г.* Двигательная активность молоди белуги и южнокаспийского осетра при действии нефти // Всесоюз. школа-семинар «Актуальные вопросы локализации первичноводных позвоночных». – Карадаг, 1990. – С. 25–27.
67. *Михайлова Л. В.* Действие водорастворимой фракции усть-балыкской нефти на ранний онтогенез стерляди // Гидробиол. журн. – 1991. – № 3. – С. 77–86.

68. *Петров И. И., Журавлева Н. Г.* Нефть и экология Баренцева моря. Действие нефти на эмбриональное развитие баренцево-морских рыб // Экологическая ситуация и охрана флоры и фауны Баренцева моря. – Апатиты: ММБИ, 1991. – С. 90–93.

69. *Правдюрин С. А.* Влияние аварийных разливов нефти в морских акваториях на молодь кефалевых // Актуальные вопросы экологии и охраны природы экосистемы Черноморского побережья: Сб. матер. науч.-практич. конференции. Ч. 1. – Краснодар, 1991. – С. 149–151.

70. *Обухов Д. К., Крючков В. И.* Количественное нейроморфологическое исследование влияния факторов нефтяного загрязнения на развитие ЦНС молоди стерляди // 8-я научн. конф. по экологии, физиологии и биохимии рыб. – Петрозаводск, 1992. – С. 23–24.

71. *Павлов Д. С., Касумян А. О.* Сенсорные основы пищевого поведения рыб // Вопросы ихтиологии. – 1990. – Т. 30. – Вып. 5. – С. 720–732.

72. *Гиреев Н. М.* Динамика изменения величины двигательной активности и интенсивности питания молоди осетровых и карповых рыб под влиянием нефти и нефтепродуктов // Изв. АН АзССР. Сер. биол. наук. – 1982. – № 5. – С. 95–100.

73. *Аббасов Р. Ю., Джабаров М. И., Мусаев С. М., Бабаева Р. Ф.* Влияние различных концентраций дизельного топлива на эмбриональный период развития рыб. // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конференции по рыбохозяйственной токсикологии. – СПб., 1991. – Т. 1. – С. 3–4.

74. *Чихачев А. С., Кузина В. Ф., Шишкина И. В.* Исследование генотоксического действия некоторых групп загрязнителей водоемов // Тез. докл. на 2 Всесоюз. конференции по рыбной токсикологии. – СПб., 1991. – Т. 2. – С. 260–261.

75. *Мазманиди Н. Д.* О симптоматологии отравления гидробионтов нефтью // Рыбное хозяйство. – 1974. – № 9. – С. 28–29.

76. *Falk-Petersen I. B., Kjørsvik E.* Acute toxicity tests of the effects of oils and dispersant on marine fish embryos and larvae. A review // Sarsia, 1987. – Vol. 72. – № 3–4. – P. 411–413.

77. *Borseth J. F., Jorgensen.* Effect of statford crude oil on eggs of plaice. *Pleuronectes platessa*. J. // Sarsia, 1987. – Vol. 72. – № 3–4. – P. 409–410.

78. *Serigstad B.* Effect of oil-exposure on the oxigen up-take of cod eggs and larvac. // Sarsia, 1987. – Vol. 72. – № 3–4. – P. 400–403.

79. *Джабаров М. И., Бабаева Р. Ф., Гасанова Г. Ш.* Влияние различных концентраций сырой нефти на физиолого-биохимические показатели рыб // Тез. докл. 1-й Междунар. конференции по проблемам Каспийского моря. – Баку: Элм, 1991. – С. 31–32.

80. Дохолян В. К., Шлейфер Г. С., Ахмедова Т. П. Влияние растворенных нефтепродуктов на жизнедеятельность некоторых видов рыб Каспийского моря // Вопросы ихтиологии. – 1980. – Т. 20. – № 4. – С. 733–738.

81. Рустамов Э. К., Касимов Р. Ю. Изменения в некоторых структурах промежуточного мозга осетровых рыб под воздействием сырой нефти // Осетровое хозяйство водоемов СССР: Краткие тез. науч. докл. к предстоящему Всесоюз. совещанию. Ч. 1. – Астрахань, 1989. – С. 284–285.

82. Патин С. А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: ВНИРО, 1997. – 349 с.

83. Гераскин П. П., Катунин Д. Н. Рыба и нефть Каспийского моря // Рыбное хозяйство. – 1996. – № 4. – С. 46–47.

84. Lackhart W. L., Methner D. A., Murray D. A., Muir D. C. Hydrocarbon-induced Stress in Fish from Northern Canada // Rapp. et proc. verb. reun. Cons. int. explor. mer., 1989. – 188. – P. 248–256.

85. Khan R. A. Parasitism in marine fish after chronic exposure to petroleum-hydrocarbons in the laboratory and to the Exxon Valdez oil-spill // Bull. Environ. Contam. And toxicol. – 1990. – Vol. 44. – № 5. – P. 759–763.

86. Jacobsson A., Neuman E. Fish recruitment around a petrochemical address in the North sea // Mar. pollut. Bull. – 1991. – Vol. 22. – № 6. – P. 269–272.

87. Ogata M., Miyake G., Fujisawa K., Ogura T., Aramaki M. Only smell and oil components in fish flesh reared in seawater containing heavy oil // Oil and Chem. pollut. – 1987. – V. 3. – № 5. – P. 329–341.

88. Al-Saad H. T. Distribution and Sources of aliphatic hydrocarbons in fish from the Arabian Gulf // Mar. pollut. Bull. – 1990. – V. 21. – № 3. – P. 155–157.

89. Heras H., Ackman R. G., Macpherson E. J. 1992. Tainting of Atlantic salmon (*Salmo salar*) by petroleum hydrocarbons during a short-term exposure // Mar. pollut. Bull. – 24. – № 6. – P. 310–315.

90. Onwumere B. B., Oladimeji A. A. Accumulation of metals and histopathology in *Oreochromis niloticus* exposed to treated NNPC Kaduna (Nigeria) petroleum refinery effluent // Ecotoxicol and environ. Safety. – 1990. – T. 19. – P. 123–134.

91. Грановский С. И. К изменению донной продуктивности прибрежных зон Каспия под влиянием нефтяного загрязнения // Токсикология загрязняемых водоемов. – М.: Наука, 1973. – С. 8–14.

92. Касымов А. Г. Изменение биологической продуктивности Каспийского моря под влиянием промышленного загрязнения // Токсикология загрязняемых водоемов. – М.: Наука, 1973. – С. 5–15.

93. Лебедев Е. М. Некоторые биологические последствия загрязнения морей нефтепродуктами // Токсикология загрязняемых водоемов. – М.: Наука, 1973. – С. 18–23.

94. *Строганов Н. С.* О механизме действия нефти и ее производных на водные организмы // Токсикология загрязняемых водоемов. – М.: Наука, 1973. – С. 189–199.

95. *Платтура В. П.* Изучение влияния некоторых углеводородов нефтяного происхождения на бактериальную продукцию в прибрежных водах Рижского залива // Экспериментальная водная токсикология. – Рига, 1981. – Т. 26. – С. 59–67.

96. *Blumer M., Sousa G.* Hydrocarbon Pollution of Edible Shellfish by an Oil Spill // *Mar. Biol.* – 1970. – № 5. – P. 195–202.

97. *Blackman R. A.* Effects of Sunken Oil on the Feeding of Place on Brown Shrimps and Other Bentos // *Copenhagen, Int. Council. Explor. Sea, C. M.* – 1974. – № 24. – P. 7–9.

98. *Chander G.* The Oil Industry and the Environment // *Petroleum Rev.* – 1974. – № 28. – P. 22–27.

99. *Addy J., Baker J., Dioks B., Hainworth S., Levell D.* Ecological effects of marine oil pollution // *Proceedings of the Workshop «Petroleum hydrocarbons in the marine environment».* – Aberdeen, 1975. – P. 23–34.

100. *Bridie O. L.* Formation, prevention and breaking of sea water in crude oil emulsions chocolate mousse // *Mar. Pollut. Bull.* – 1980. – Vol. № 11, 12. – P. 343–348.

101. *Twardus E. M.* A study to evaluate the combustibility and other physical and chemical properties of aged oils and emulsions. – Directorate, Environ. Protec. Service, Environ. Canada, Ottawa, Ontario, 1980. – 17 p.

102. *Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф.* Закономерности трансформации состава нефтепродуктов в водоемах и методология их контроля // Тез докл. 2-го Междунар Симпозиума по геохимии природных вод. – Ростов н/Д, 1982. – С. 223–224.

103. *Baker J. M., Clark R. B., Kingston P. F., Jenkins R. H.* Natural recovery of cold water marine environments after an oil spill. – A paper presented at the Thirteenth Annual Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, 1990. – 111 p.

104. *Copin G., Barbier M.* Substances organiques dissoutes dans l'eau de mer. Premiers resultats de leur fractionnement // *Cah. oceanogr.* – 1971. – 23. – Vol. 5. – P. 455–464.

105. *Handa N.* The distribution of the dissolved and the particulate carbohydrates in the Kuroshio and its adjacent areas // *J. Oceanogr. Soc. Japan.* – 1967. – № 3. – P. 75–87.

106. *Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф.* Содержание и критерии идентификации естественных углеводородов в поверхностных водах // *Гидрохимические материалы.* – 1977. – Т. 66. – С. 96–103.

107. *Smith P. V.* Studies on origin petroleum: occurrences of hydrocarbons in recent sediments // *Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol.* – 1954. – Vol. 38. – P. 347–355.

108. *Вассоевич Н. Б.* Вопросы образования нефти // Тр. ВМИТРИ, 1958. – 128 с.
109. *Смирнов Б. А.* Углеводороды современных морских осадков и их возможная связь с углеводородным составом рассеянного ОВ и нефтей // V Всемирный семинар «Органическое вещество современных ископаемых осадков»: Тез. докл. – Изд-во МГУ, 1976. – С. 3–5.
110. *Бордовский О. К.* Основные черты химического состава органического вещества донных осадков морских и океанских бассейнов // Океанология. – 1974. – Т. 14. – С. 488–496.
111. *Вихренко Н. М.* Изучение органического вещества осадков Атлантического океана люминесцентным методом // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 131. – № 2. – С. 16–32.
112. *Морозова-Водяницкая Н. В.* Фитопланктон Черного моря // Труды Севастопольской биостанции АН СССР. – М.–Л. – 1948. – Т. 6. – С. 12–17.
113. *Clark R. C., Blumer M.* Distribution of paraffins in marine organisms and sediments // Limnol. and Oceanogr. – 1967. – V. 12. – № 1. – P. 73.
114. *Bray E. E., Evans E. D.* Hydrocarbons in nonreservoir-rock source beds // Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geol. – 1965. – V. 49. – № 3. – P. 14–17.
115. *Cooper K. E., Bray E. E.* A postulated role of fatty acids in petroleum formation // Geochim. and Cosmochim. Acta. – 1963. – V. 27. – № 11. – P. 1113.
116. *Arlington G., Scott P. M., Belsky T., Burlingame A. L., Calvin M.* Hydrocarbons in biological origin from a one – billion – year – old sediments // Science. 1964. – V. 145. – № 3629. – P. 263.
117. *Granwell P. A.* Chain-length distribution of relation to post – glacial environmental change // Fresh wat. Biol. – 1973. – 3. – P. 259–265.
118. *Giger W., Reinhardt M., C. Schaffner. and Stumm W.* Petroleum – derived and indigenous hydrocarbons in recent sediments of Lake Zug, Switzerland // Environ. Sci. and Tech. – 1974. – 8. – P. 454–455.
119. *Бирштехер Э.* Нефтяная микробиология. – Л.: Гостоптехиздат, 1957. – 314 с.
120. *Abelson Ph. H.* Organic geochemistry and the formation of petroleum products // 6 World Petroleum Congress, Frankfurt/Maine. – 1963. – P. 13–25.
121. *Шиманский В. К., Богомолов А. И.* Геохимические закономерности в составе легких углеводородов нефти и пути их преобразования // Генезис нефти и газа: Сборник. – М.: Недра, 1967. – С. 19–28.
122. *Шишенина Е. П., Попова Н. В., Чернова Т. Г., Телкова М. С., Морозова Р. В.* К геохимии углеводородов органического вещества современных осадков // Геохимия, 1974. – № 8. – С. 12–19.

123. *Giger W. and C. Schaffner*. Aliphatic, olefinic, and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake // Submitted to *Advances in Organic Geochemistry*. – 1975. – P. 15–21.
124. *Thust I. M.* Hydrocarbon geochemistry of Black Sea // *Black Sea – Geology, Chemistry and Biology*, Tulsa. – Oklahoma, 1974. – P. 23–31.
125. *Tissier M., Cudin J. L.* Characteristics of naturally occurring and pollutant hydrocarbons in marine sediments // *Proceedings of the Jonit Conference on the Prevention and Control of oil spills*. American Petroleum Institute. – Washington, 1973. – P. 205–214.
126. *Giger W., Blumer M.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: Isolation and characterization by chromatography, visible, ultraviolet and mass spectrometry // *Anal. Chem.* – 1974. – 46. – P. 1663–1671.
127. *Youngblood W. W. and Blumer M.* Alkanes and alkenes in marine behthie algae // *Mar. Biol.* – 1973. – 21. – P. 163–172.
128. *Blumer M. and Youngblood W. W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments // *Science*. – 1975. – 188. – P. 53–55.
129. *Blumer M., Mullin M. M., Thomas D. W.* Pristane in zooplankton // *Science*. – 1964. – 140. – P. 794–798.
130. *Ehrhardt M., Blumer M.* The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography // *Environ. Pollut.* – 1972. – V. 3. – P. 179–194.
131. *Adlard E. R., Creaser L. F., Matthews P. H. D.* Identification of hydrocarbons pollutants on seas and beaches by gas chromatography // *Anal. Chem.* – 1972. – V. 44. – № 1. – P. 64–73.
132. *Farrington J. W., Teal J. M., Oniunn J. G., Wade T., Burns K.* Intercalibration of analyses of recently biosynthesized hydrocarbons and petroleum hydrocarbons in marine lipids // *Bull. Environ. – Contam. fnd Toxicol.* – 1973. – Vol. 10. – № 3. – P. 129–136.
133. *Matsumoto G.* Comparative study on organic constituents in pollution and unpolluted inland aquatic environments. 4. Indicators of hydrocarbons pollution for waters // *J. Water Res.* – 1982. – V. 16. – № 11. – P. 1521–1527.
134. *Бродский Е. С., Лукашенко И. М., Калинин Г. А., Савчук С. А.* Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии // *ЖАХ*. – 2002. – Т. 57. – № 6. – С. 592–596.
135. *Скрыпник Г. В.* Опыт использования критериев идентификации происхождения углеводородов в воде и донных отложениях Азовского моря // *Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. науч. трудов (2002–2003 гг.)*. – Ростов н/Д: Эверест, 2004. – С. 394–397.

136. *Немировская И. А.* Углеводороды воды, взвеси и донных осадков Охотского моря (распределение, формы миграции, генезис) // Комплексные исследования экосистемы Охотского моря. – М.: Изд-во ВНИРО, 1997. – С. 172–179.
137. *Немировская И. А., Аникиев В. В., Теобальд Н., Раве А.* Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // ЖАХ. – 1997. – Т. 52. – № 4. – С. 392–396.
138. *Немировская И. А., Бреховских В. Ф., Казмирук В. Д.* Алифатические и полиароматические углеводороды в донных осадках устьевого взморья р. Волги // Водные ресурсы. – 2006. – Т. 33. – № 3. – С. 300–310.
139. *Пересыпкин В. И., Романкевич Е. А., Александров А. В.* Исследование состава органического вещества донных отложений Норвежского моря // Океанология. – 2004. – Т. 44. – № 6. – С. 854–869.
140. *Студеникина Е. И., Алдакимова А. Я., Губина Г. С.* Фитопланктон Азовского моря в условиях антропогенных воздействий. – Ростов н/Д: Эверест, 1999. – 175 с.
141. *Студеникина Е. И., Толоконникова Л. И., Воловик С. П.* Микробиологические процессы в Азовском море в условиях антропогенного воздействия. – М.: ФГУП «Нацрыбресурсы», 2002. – 168 с.
142. *Хрусталеv Ю. П., Мирзоян З. А.* Трофические аспекты трансформации и осаждения седиментационного материала (на примере Азовского моря) // Биоседиментация в морях и океанах. – М., 1983. – С. 70–72.
143. *Беляева А. Н.* Элементы преобразования липидов в океане: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – М., 1974. – 28 с.
144. *Бараишков Г. В.* Химия водорослей. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 142 с.
145. *Clark H., Mazur A.* The lipids of diatoms // J.Biol.Chem. – 1941. – P. 41–50.
146. *Дацко В. Г.* Органическое вещество в водах южных морей СССР. – Изд-во АН СССР, 1959. – 271 с.
147. *Zobell O. E.* The role of bacteria in the formation and transformation of petroleum hydrocarbons // Science. – 1945. – P. 103–108.
148. *Сорокин Ю. И.* Роль микрогетеротрофов в функционировании морских экосистем // Успехи современной биологии. – 1982. – Т. 93. – Вып 2. – С. 236–252
149. *Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 224 с.
150. *Слепян Э. И.* Трансформирующие элементы и соединения в биосфере и растениях // В кн.: Изучение загрязнения окружающей природной среды и его влияние на биосферу. – Л.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 54–58.

151. *Rice S. D.* Effects of oil on fish // Petroleum effects in the Arctic environment. London. – 1985. – P. 157–185.

152. GESAMP. Review of potentially harmful substances: carcinogens // GESAMP Reports and Studies. – № 46. – Geneva: WHO. – 1991. – 57 p.

153. *Addison R. F.* Detecting the effects of marine pollution // Science Review. Dartmouth, Nova Scotia. – 1992. – P. 9–12

154. ICES. Report of the joint meeting of the Working Group on marine sediments in relation to pollution and the Working Group on biological effects of contaminants. // International Council for the Exploration of the Sea. – ICES. – 1994. – 19 p.

155. GESAMP. Biological indicators and their use the measurement of the condition of the marine environment // GESAMP Reports and Studies. – № 55. – UNEP. – 1995. – 56 p.

156. Экология и рак / А. И. Быкорез, Б. Л. Рубенчик, Э. И. Слепнян. – Киев: Наукова думка, 1985. – 256 с.

157. *Курсо У. Э., Стом Д. И., Белых Л. И., Ирха Н. И.* Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере. – Таллин: Валгус, 1988. – 271 с.

158. *Суздорф А. Р., Морозов С. В., Кузубова Л. И., Анишич Н. Н., Анишич А. Г.* Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – № 2. – С. 511–540.

159. *Лембик Ж. Л.* О некоторых природных факторах деструкции – бенз(а)пирена в пресноводных водоемах // Канцерогенные вещества в окружающей среде. – М.: Гидрометеиздат, 1979. – С. 56–60.

160. *Беляев И. И., Ракушина Е. П., Грачева М. П., Литвинов Ю. А., Байковский В. В., Лембик Ж. Л.* Циркуляция полициклических ароматических углеводородов в среде, окружающей предприятия органического синтеза // Канцерогенные вещества в окружающей среде. – М.: Гидрометеиздат. – 1979. – С. 19–22.

161. *Скрыпник Г. В.* Характеристика загрязнения полиаренами водных объектов Азово-Черноморского бассейна на современном этапе // Основные проблемы рыб. хоз. и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сборник. – Ростов н/Д, 2006. – С. 463–471.

162. *Петрова В. И., Куршева А. В., Батова Г. И., Короткова Т. А.* Полициклические ароматические углеводороды в донных осадках Кандакшского залива (Белое море) // Экология северных территорий России. Проблемы, прогноз, ситуации, пути развития, решения. – Архангельск: ИЭПС, УрО РАН, 2002. – Т. 2. – С. 480–485.

163. *Чернова Т. Г.* Углеводородные ассоциации в экосистеме Черного моря // Океанология. – 1993. – Т. 33. – № 1. – С. 79–85.

164. *Немировская И. А.* Углеводороды в экосистеме Белого моря // *Океанология*. – 2005. – Т. 45. – № 5. – С. 678–688.
165. *Wakeham G. G., Schaffner G., Giger W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis // *Geochim. cosmochim. acta*. – 1980. – V. 44. – № 3. – P. 415–427.
166. *Тинсли И.* Поведение химических загрязнителей в окружающей среде (пер. с англ.). – М.: Мир, 1992. – 281 с.
167. *Владимиров А. М., Ляхин Ю. И., Матвеев Л. Т.* Охрана окружающей среды. – Л.: Гидрометеоиздат, 1991. – 422 с.
168. *Орлова И. Г.* Хлорированные углеводороды в морских экосистемах. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. – 106 с.
169. *Tuncer Gaye, Karaka Turan, Balkas Turgut I., Gok~Ecaay Celal F., Aygnn Sezer, Yurteri Coskun, Tuncel Guardal.* Land-based concentrations and annual loads to the Black Sea // *Mar. Pollut. Bull.* – 1998. – 36. – № 6. – P. 409–423.
170. *Iwata H., Tanabe S., Sakai N.* Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania, and their implications for global distributions from lower latitudes // *Environ. Pollut.* – 1994. – V. 85. – P. 15–33.
171. *Guruge K. S., Tanabe S.* Contamination by persistent organochlorines and butyltin compounds in the west coast of Sri Lanka Mar // *Pollut. Bull.* – 2001. – V. 42. – P. 179–186.
172. *Ленова Л. И., Ступина В. В.* Водоросли в доочистке сточных вод. – Киев: Наукова думка, 1990. – 183 с.
173. *Дьяченко В.Ф., Клисенко М.А., Кофанов В.И.* Полихлорированные бифенилы в водной среде и их биологическая опасность // *Гидробиологический журнал*. – 1976. – Т. 12. – № 4. – С. 180–208.
174. *Корпакова И. Г., Воловик С. П.* Антидотная терапия водных экосистем. – Ростов н/Д: Логос, 2001. – 330 с.
175. *Кордо Б. А., Зенкевич Г. А., Бунка И. Э.* Изучение влияния линдана на выживаемость и интенсивность потребления кислорода copeподами Рижского залива // *Эксперим. водная токсикология (Рига)*. – 1982. – № 8. – С. 156–165.
176. *Roosts O. O.* Проблемы исследования полей фоновых концентраций полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов в воде Балтийского моря в период 1974–1984 гг. // *Мониторинг фон. загр. прир. среды*. – 1989. – № 5. – С. 253–262.
177. *Lay J. P., Muller A., Reichl L., Lang R., Korte F.* Effects of g-BHC (lindans) on zooplankton under outdoor conditions // *J. Chemosphere*. – 1987. – № 7. – P. 1527–1538.
178. *Srivastava Anii K., M'ishra Gagadish.* Effects of lindane on carbohydrate metabolism and on blood chloride in the Indian catfish Het-

eroneustes fossilis (Bloh.) // Acta hydrobiol. – 1982. – 24. – № 2. – P. 175–181.

179. Дятлов С. Е. Влияние некоторых пестицидов на черноморских бычков и их клеточные культуры: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Одесса, 1980. – 24 с.

180. Cossarini-Dunier M. Effect of the pesticides atrazine and lindane and manganese on cellular immunity of carp. *uypri-nus carpio* // J. Fish.Biol. – 1967. – 31. – Suppl. A. – P. 67–73.

181. Crawford R. B., Guarino A. M. Effect of environmental toxicants on development of a teleost embryo // Environ.Pathol. Toxicol. and Oncol. – 1985. – V. 6. – № 2. – P. 185–194.

182. Roxados M. V., Aldegunde M. A., Andes M. D. Preliminary studies on the acute effect of lindan on brain *Oncorhynelis mikiss* // Aquat. Toxicol. – 1991. – V.19. – № 1. – P. 33–40.

183. Мензорова Н. И., Рассказов В. А. Применение ДНКазы морского ежа *Strongylocentrotus intermedius* в качестве биотеста загрязнения морской воды различными токсикантами. // Биология моря. – 1999. – 25. – № 1. – С. 60–65.

184. Ласкорин Б.Н., Лукьяненко В.И. Влияние антропогенного загрязнения на качество воды и осетровых рыб Каспийского моря // Тез. докл. на 2-й Всесоюз. конф. по рыбохозяйств. токсикологии. – СПб., 1991. – Т. 2. – С. 9–10.

185. Лепилина И. Н., Романов А. А. Отклонения в развитии предличинок осетровых // Вестн. Астрахан. гос. техн. ун-та рыб. х-ва. – 1997. – С. 75–78.

186. Прокопенко В. А., Житенева Л. Д., Сокольская Н. П. и др. Токсичность карбофоса для некоторых гидробионтов // Гидробиол. журн. – 1976. – Т. 12. – № 5. – С. 47–52.

187. Гусева С. С., Данильченко О. П., Корпакова И. Г. Реакция карпа *Cyprinus carpio* L. в разные периоды онтогенеза на действие фосфорорганических соединений // Биол. науки. – № 1. – 1988. – С. 53–58.

188. Корниенко Г. Г., Кожин А. А., Воловик С. П., Макаров Э. В. Экологические аспекты биологии репродукции. – Ростов н/Д: Эверест, 1998. – 238 с.

189. Браше Ж. Биологическая эмбриология. – М.: Ин. лит-ра, 1961. – 326 с.

190. Желябовская С. М. Количественная динамика нуклеиновых кислот и белка в раннем онтогенезе осетровых рыб // Биологические основы индустриального осетроводства: Тр. ВНИРО. – М., 1991. – С. 124–134.

191. El-Gendy K. S., Aly N. M., El-Sebae A. H. Effects of edifenphos and glyphosate on the immune response and protein biosynthesis of boliti fish (*Tilapia nilotica*) // J. Environ. Sci. and Health. B. – 1998. – 33. – № 2. – P. 135–149.

192. *Verma G. P., Panigrahi Pranamita.* Effects of agrofен on blood parameters of *Oreochromis mossambica* (Peters) // Proc. Nat. Acad. Sci., India. B. – 1998. – 68, № 1. – P. 29–36.
193. *Корпакова И. Г.* Влияние О- и N-гетероциклических соединений на резистентность карпа в токсической среде: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Киев, 1991. – 17 с.
194. *Микряков В. Р., Балабанова Л. В., Заботкина Е. А.* и др. Реакция иммунной системы на загрязнение воды токсикантами и закисление среды. – М.: Наука, 2001. – 126 с.
195. *Hamed R. R., Elawa Sh. E.* Evaluation of detoxification enzyme levels in Egyptian catfish *Clarias lazera*, exposed to dimethoate // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 1999. – 63. – № 6. – P. 789–794.
196. *Pawert M., Muller E., Triebkorn R.* Ultrastructural changes in fish gills as biomarker to assess small stream pollution // Tissue and Cell. – 1998. – 30. – № 6. – P. 617–626.
197. *Ezratty V.L.* Hypothese des perturbateurs endocrines: Sensationnalisme ou science? // Energ. sante. – 1998. – 9. № 2. – P. 167–176.
198. *Кисельман М. Л., Левина И. Л.* Сравнительная оценка воздействия азоловых пестицидов на ихтиофауну // Токсик. вестн. – 2001. – № 3. – С. 6–10.
199. *Uner N., Ozean Orue E., Canli V., Sevgiler Y.* Effects of cypermethrin on antioxidant enzyme activities and lipid peroxidation in liver and kidney of the freshwater fish, *Oreochromis nilotic* and *Cyprinus carpio* (L.) // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 2001. – 67. – № 5. – P. 657–664.
200. *Phillip G. H., Rajasree B. H.* Action of cypermethrin on tissue transamination during nitrogen metabolism in *Cyprinus carpio* // Ecotoxicol. and Environ. Safety. – 1996. – 34. – № 2. – P. 174–179.
201. *Москвичев Д. В.* Токсикометрические параметры пиретроидов для ихтиофауны Азовского бассейна // Биомониторинг и рациональное использование морских и пресноводных гидробионтов: Тез. докл. конф. молодых ученых. – Владивосток: ТИПРО-центр. – 1999. – С. 163–164.
202. *Корпакова И. Г.* Влияние О- и N-гетероциклических соединений на резистентность карпа в токсической среде // Основн. пробл. рыбного хозяйства и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского басс.: Сб. научн. тр. АЗНИИРХа. – Ростов н/Д, 1996. – С. 61–66.
203. *Simon L. M., Laszlo K., Rotorman M., Vertesi A., Bagi K., Nemcsok J.* Effects of synthetic pyrethroids and methidation on activities of some digestive enzymes in carp (*Cyprinus carpio* L.) // J. Environ. Sci. and Health. B. – 1999. – 34. – № 5. – С. 819–828.
204. *Корпакова И. Г.* Реакция гидробионтов на действие пестицидов разных классов. // Основн. пробл. рыбного хозяйства и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. науч. тр. АЗНИИРХа. – Ростов н/Д, 1998. – С. 490–501.

205. Корпакова И. Г., Белова Л. В., Виноградов А. Ю., Цыбульский И. Е., Бакаева Е. Н. и др. Результаты оценки многофакторной нагрузки на биоту рыбохозяйственных водоемов // Основн. пробл. рыбного хозяйства и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. научн. тр. АзНИИРХа. – Ростов н/Д, 2002. – С. 122–132.

206. Виноградов М. Е., Симонов А. И. Изменение экосистемы Черного моря // Пленарные доклады. III съезд советских океанологов «Основные проблемы исследования Мирового океана». – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – С. 61–76.

207. Сухопаров И. А. Содержание токсических веществ в грунте, воде и гидробионтах и динамика гибели осетровых на Нижней Волге в 1988–1989 гг. // Тез. докл. 2-й Всерос. конф. по рыбохоз. тосикол. – Т. 2. – СПб. – 1991. – С. 201–203.

208. Сухопарова В. П., Соколов О. А., Тюрюканова Г. К. и др. Хлорорганические соединения и тяжелые металлы в рыбе Верхнеокского бассейна // Экология. – 1994. – № 1. – С. 35–42.

209. Макаров Э. В., Стивак Э. Г., Аксенова Е. И., Идрисова Н. Х., Цыбульский И. Е., Пальчикова Е. И., Солнцев И. А., Скрыпник Г. В., Цема Н. И. Влияние смеси хлорорганических пестицидов и тяжелых металлов на функционально-структурные характеристики ранней молоди осетра Азовского бассейна // Состояние и перспективы научно-практических разработок в области марикультуры России. – М.: Изд-во ВНИРО, 1996. – С. 193–196.

210. Мороз И. Е. Накопление хлорорганических пестицидов в органах осетровых рыб и степень проявления токсического воздействия на разных стадиях их онтогенеза // АН СССР, ин-т биол. внутр. вод. – Рыбинск, 1990. – С. 62–69.

211. Головин А. М., Кириченко И. Г., Галутва О. А., Конищева Е. Н., Курлапова Л. Д. Физиолого-биохимический статус Волго-Каспийских осетровых в норме и при расслоении мышечной ткани (кумулятивный политоксикоз) // АН СССР, ин-т биол. внутр. вод. – Рыбинск, 1990. – С. 52–54.

212. Fisher S. W. Changes in the toxicity of three pesticides as a function of environmental pH and t°C // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 1991. – Vol. 46. – № 2. – P. 197–202.

213. Мельников Н. Н., Новожилов С. П., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений. – М.: Химия, 1995. – 575 с.

214. Потапов А. И., Щицкова А. П., Ракитский В. Н. Гигиена и токсикология пестицидов на современном этапе // Гигиена и санитария. – 2002. – № 2. – С. 33–35.

215. *Короткова Л. И., Коропенко Е. О., Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Ли О. А.* Газохроматографическая идентификация пестицидов в природных водах // Матер. и тез. докл. III регион. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии». – Пермский университет. – Пермь, 2004. – С. 162.
216. *Катаскова С. И.* Экспресс-оценка функционального состояния гидробионтов Азовского бассейна при пестицидном загрязнении // Основн. пробл. рыбного хоз-ва и охраны рыбохоз. водоемов Азово-Черноморского басс.: Сб. науч. трудов (2002–2003 гг.) – Ростов н/Д: Эверест, 2004. – С. 363–378.
217. *Белоусова М. Я., Авгуль Т. В., Сафронова Р. С.* и др. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. – М.: Наука, 1987. – 104 с.
218. *Мельников Н. Н.* Химия и технология пестицидов. – М.: Химия, 1974. – 765 с.
219. *Крылов И. О., Жаковская З. А., Хлебникова Н. С.* и др. Химико-экологическая экспертиза последствий аварийного выброса из шламонакопителя Сяньского ЦБК // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. 4-й Всерос. конф. «ЭКОАНАЛИТИКА-2000», Краснодар, 17–23 сент., 2000. – Краснодар, 2000. – С. 44–45.
220. *Мамонов А. А., Мамонова Е. А., Тарасова Е. Н.* Полихлорированные бифенилы (ПХБ) в экосистеме озера Байкал: источники распределение в природных средах. // Современные проблемы водной токсикологии: Всерос. конф. 19–21 ноября 2002 г. – Борок, 2002. – С. 20.
221. *Ровинский Ф. Я., Афанасьев М. И.* Фоновое содержание ХОП, ПХБ и ПАУ в природных средах (по мировым данным). – МГУ, 1983. – С. 51–81.
222. *Goldberg E. D.* The health of the oceans // The UNESCO Press. – Paris, 1976. – P. 53–54.
223. *Анохин Ю. А.* Глобальный баланс ДДТ в биосфере // Обзор. Загрязнение и охрана окружающей среды. – Обнинск: ВНИИГМИ – МЦД, 1978. – 39 с.
224. *Harvey G. R., Steinhauer W. G., Teal J. M.* Polychlorobiphenyls in North Atlantic ocean water // Science. – 1973. – № 180. – P. 643–644.
225. *Burus R. A., Villeneuve J. P.* Chlorinated hydrocarbon in the open Mediterranean ecosystem and implications for massbalance calculation // Mar. Chem. – 1987. – № 20. – P. 337–359.
226. *Anhoff M. and Josefsson B.* PCB in sediment from the Swedish Westcoast, north of Gothenburg // Bull. Environ. Contam. and Toxicol. – 1974. – 13, № 2. – P. 303–309.
227. *Козловская В. И., Герман А. В.* Полихлорированные бифенилы и полиароматические углеводороды в экосистеме Рыбинского водохранилища // Водные ресурсы. – 1977. – Т. 24. – № 5. – С. 563–569.

228. Дьяченко В. Ф., Клисенко М. А., Кофанов В. И. Полихлорированные бифенилы в водной среде и их биологическая опасность // Гидробиологический журнал. – 1976. – Т. 12. – № 4. – С. 180–208.
229. McDowell Judith E., Lancaster Bruce A., Leavitt Dale F. et al. The effects of lipophilic organic contaminants on reproductive physiology and disease processes in marine bivalve mollusks // Limnol. and Oceanogr. – 1999. – 44, № 3, Pt 2. – P. 903–909.
230. Nirnmo D. R., Hansen D. J., Cnoch J. A. et al. Toxicity of Arochlor 1254 and its physiological activity in several estuarine organisms // Arch. Environ. Contam. and Toxicol. – 1975. – V. 3. – № 1. – P. 31–34.
231. Johanssen N., Jensen S., Oisson M. PSB-indications of effects on fish // Proceeding PSB Conference. – Stockholm, Sweden, 1970. – P. 59–64.
232. Джонсон Г. Е. Остаточные количества токсических органических веществ в рыбе // Влияние загрязняющих веществ на гидробионтов и экосистемы водоемов. – Л., 1979. – С. 114–120.
233. Skouras Anders, Broeg Katja, Dizer Halim et al. The use of innate immune responses as biomarkers in a programme of integrated biological effects monitoring on flounder from the southern North Sea // Helgol. Mar. Res. – 2003. – 57, № 3–4. – P. 190–198.
234. Герман А. В. Применение гепатосоматического индекса рыб в целях биоиндикации и биомониторинга // 2-й съезд токсикологов. Москва, 10–13 ноября, 2003. Тез. докладов. – М., 2003. – С. 75–76.
235. Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Короткова Л. И. Загрязнение Темрюкско-Ахтарского участка Азовского моря хлорорганическими соединениями // Наука Кубани. – 2005. – № 1. – С. 94–97.
236. Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Павленко Л. Ф., Короткова Л. И., Кораблина И. В. Накопление токсикантов в гидробионтах Азовского моря // Наука Кубани. – 2005. – № 1. – С. 73–77.
237. Химия окружающей среды – М.: Химия, 1982. – 672 с.
238. Герлах С. А. Загрязнение морей. Диагноз и терапия. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 269 с.
239. Кравцов В. А., Гордеев В. В., Пашикина В. И. Растворенные формы тяжелых металлов в промышленных рыбах Южной Атлантики // Труды ВНИРО. – 1974. – Т. 100. – С. 45–50.
240. Морозов Н. П., Тихомирова А. А., Ткаченко В. Н. Переходные и тяжелые металлы в промышленных рыбах Южной Атлантики // Труды ВНИРО. – 1974. – Т. 100. – С. 51–55.
241. Дюндик О. Б., Казаринова Т. Ф., Таран О. В. Токсичность тяжелых металлов и их аккумуляция в рыбах. – Иркутск: Иркутский ун-т, 1985. – 18 с.
242. Золотухина Е. Ю., Гавриленко Е. Е., Бурдин К. С. Тяжелые металлы в водных растениях. Аккумуляция и токсичность // Науч. докл. высш. шк. биол. науки. – 1989. – № 9. – С. 93–106.

243. U.S. Environmental Protection Agency. Guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants: proposed regulations // Federal Register. – 1979. – P. 575–579.

244. Мур Д., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. – М.: Мир, 1987. – 288 с.

245. Cui Keduo, Lin Yumli, Hou Lanying. Влияние тяжелых металлов на развитие и выживаемость личинок морских рыб // Хойян юй хучжао. Oceanol. et Limnol. Sin. – 1987. – 18, № 12. – P. 138–144.

246. Сейсума З. К. Комбинированное влияние тяжёлых металлов на морской зоопланктон в эксперименте in situ // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. – Вып. 3 – С. 54–62.

247. Заботкина Е. А., Ланирова Т. Б. Влияние тяжелых металлов на иммунофизиологический статус рыб // Успехи современной биологии. – 2003. – Т. 123. – № 4. – С. 401–408.

248. Козлова С. И. Ртуть в гидробионтах р. Дунай // Тез. докл. Всесоюз. симпозиума «Ртуть в реках и водоемах». – Новосибирск, 1990. – С. 44.

249. Комаровский Ф. Л. Бионакопление ртути в органах и тканях рыб Каневского водохранилища // Всесоюз. симпозиум «Ртуть в реках и водоемах». – Новороссийск, 1990. – С. 52–54.

250. Андрумайтис Г. П., Сейсума З. К., Куликова И. Р. Цинк, свинец, марганец, кадмий и ртуть в гидробионтах Балтийского моря // Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы: Тр. III Международ. симпозиума. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – Т. 3 – С. 162–171.

251. Зайцева Н. Л. Миграция ртути и накопление ее биотой пресноводных экосистем // Тез. докладов Всесоюз. симпозиума «Ртуть в реках и водоемах». – Новосибирск, 1990. – С. 127.

252. Виноградов А. П. Избранные труды. Геохимия океана. – М.: Наука, 1989. – 220 с.

253. Кленкин А. А., Короткова Л. И. Экоаналитические исследования загрязнения Азовского моря стойкими хлорорганическими пестицидами // Экология и промышленность России. – 2007. – № 1. – С. 34–38.

254. Арчаков А. И., Давыдов Д. Р., Карякин А. В. Цитохром Р-450: проблемы экологии и токсикологии // Экологическая химия водной среды. – М.: Институт химической физики АН СССР, 1988. – С. 152–155.

255. Зубкова Н. Н. Закономерности накопления микроэлементов и металлов в органах и тканях карповых рыб // Сб науч статей «Академику Л. С. Бергу – 125 лет». Экол. о-во «БИОТІСА». – Бендеры, 2001. – С. 69–73.

256. Эйхлер В. Яды в нашей пище. – М., 1993. – 188 с.

257. *Subramanian B. R., Tanade S., Hidaka H., Tatsukawa R.* DDTs and PCB isomers and congeners in Antarctic fish // *Achives of Environ. Contam. Toxicol.* – 1983. – V. 12. – P. 621–623.

258. *Брагинский Л. П., Комаровский Ф. Я., Мережко А. И.* Персистентные пестициды в экологии пресных вод. – Киев: Наукова думка, 1979. – 140 с.

259. *Ващенко М. А., Сяпина И. Г., Жадан П. М.* ДДТ и гексахлорциклогексан в донных осадках и печени камбалы из Амурского залива (залив Петра Великого, Японское море) // *Экология.* – 2005. – № 1. – С. 64–68.

260. *Черняев Ж. А., Стрекозов Б. П.* Сиговые рыбы – биоиндикаторы хлорорганических пестицидов // *Экотоксикол. и охрана природы: Тез. док. респуб. семин., Юрмала, 16–18 февр. 1988.* – Рига, 1988. – С. 208–210.

261. *Дудкин С. И., Корниенко Г. Г.* Физиолого-биохимические параметры бычков как биомаркеры экологической обстановки в юго-восточной части Азовского моря // *Наука Кубани.* – 2005. – № 1. – С. 58–64.

262. *Кленкин А. А.* Об актуальности мониторинга хлорорганических соединений в промысловых рыбах Азовского моря // *Экология и промышленность России.* – Москва, июль 2007. – С. 34–37.

263. *Farrington J. W., Tripp B. W.* International mussel watch // *Oceanus.* – 1993. – Vol.36. – № 2. – P. 62–66.

264. *Ameijeires A. H., Gandara J. S., Hernandez J. L., Lozano J. S.* Classification of the coastal waters of Galicia (NW Spain) on the basis of total aliphatic hydrocarbon concentrations in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) // *Mar.Pollut.Bull.* – 1994. – Vol. 28. – № 6. – P. 396–398.

265. *Кавун В. Я.* Микроэлементный состав мягких тканей двустворчатых моллюсков *Masoma Lukini* и *M. Calcarea* их бухты Кратерной (остров Ушишир, Курильские острова) // *Биология моря.* – 1999. – Т. 25. – № 5. – С. 409–412.

266. *Ларин А. А.* Влияние нефтяного загрязнения на биохимические показатели *Mytilus Galloprovincialis* // *Матер. междунар. науч. конф.* – Саранск: Изд-во МГУ, 2007. – С. 100–101.

267. *Эрнестова Л. С., Власова Г. В., Семенова И. В.* Комплексные показатели для экологического нормирования антропогенного воздействия на природные водные объекты // *Метеорология и гидрология.* – 1990. – № 9. – С. 106–116.

268. *Воронцов А. М.* Обобщенные показатели загрязненности в системе индексов качества природных сред: проблемы и перспективы // *Тез. докл. V Всерос. конф. по анализу объектов окруж. среды «Экоаналитика-2003».* – СПб.: Росаналит, 2003. – С. 14–15.

269. Булгаков Н. Г. Индикация состояния природных экосистем и нормирование факторов окружающей среды. Обзор существующих подходов // Успехи современной биологии. – 2002. – Т. 122. – № 2. – С. 115–135.
270. Бурдин К. С. Основы биологического мониторинга. – М.: Изд-во МГУ, 1985. – 158 с.
271. Дятлов С. Е. Роль и место биотестирования в комплексном мониторинге загрязнения морской среды // Экология моря. – 2000. – Вып. 51. – С. 83–87.
272. Никаноров А. М. Гидрохимия. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – С. 374–383.
273. Wilson J. G. Evaluation of estuarine quality status at system level using the Biological Quality Index and the Pollution Load Index // Biology and Environment: Proceed. of the Royal Irish Academy, 2003. – 103В, № 2. – P. 49–57.
274. Региональный норматив «Предельно допустимый уровень (ПДУ) содержания нефти и нефтепродуктов в донных отложениях поверхностных водных объектов на территории Ханты-Мансийского автономного округа – Югры» (утв. постановлением Правительства ХМАО от 10 ноября 2004 г. № 441-п. – 15 с.
275. Уварова В. И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ, 1989. – Вып. 305. – С. 23–33.
276. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга / Рег. норматив, разработ. в рамках российско-голландского сотрудничества по программе PSO 95/RF/3/1. – СПб., 1996. – 20 с.
277. Хрусталеv Ю. П. Закономерности осадконакопления во внутриконтинентальных морях аридной зоны. – Л.: Наука, 1989. – 261 с.
278. Хрусталеv Ю. П. Основные проблемы геохимии седиментогенеза в Азовском море. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 1999. – 247 с.
279. Шнюков Е. Ф., Ж Орловский Г. Н., Усенко В. П., Григорьев А. В., Годиевич В. А. Геология Азовского моря. – Киев: Наукова Думка, 1974. – 248 с.
280. Лисицын А. П., Безруков П. Л. Классификация осадков современных морских водоемов // Геологические исследования в дальневосточных морях: Тр. Ин-та океанологии. – 1960. – Т. 32. – С. 3–14.
281. Александров А. Н. Донные отложения Азовского моря // Океанология. – 1964. – Т. 4. – Вып. 5. – С. 856–866.
282. Håkanson L. An ecological risk index for aquatic pollution control – a sedimentological approach // Water Res. – 1980. – V. 14. – P. 975–1001.

283. *Осадчая Т. С., Алёмов С. В., Шадрина Т. В.* Экологическое качество донных осадков Севастопольской бухты: ретроспектива и современное состояние // *Экология моря*. – 2004. – Вып. 66. – С. 12–20.

284. *Кравченко У. В., Бибичков Ф. Г.* Нефтепродукты в современных морских отложениях как экологический фактор при дампинге // *Гос. проектно-изыскат. ин-т и НИИ мор. транспорта*. – М., 1988. Деп. в В/О «Мортехинформреклама» 17.10.88, № 917 – мф 88.

285. *Беспалова Л. А.* Экологическая диагностика и оценка устойчивости ландшафтной структуры Азовского моря. – Ростов н/Д: ЦВВР, 2006. – 271 с.

286. *Хрусталеv Ю. П., Воловик С. П., Беспалова Л. А., Ивлиева О. В.* Техногенный материал в донных отложениях Азовского моря // *Доклады АН*, 1998. – Т. 363. – № 6. – С. 802–804.

287. *Ивлиева О. В.* Техногенный седиментогенез в Азовском море: Автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. – Ростов н/Д, 2007. – 48 с.

288. *Беспалова Л. А.* Экологическая диагностика и оценка устойчивости ландшафтной структуры Азовского моря: Автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. – СПб, 2007. – 33 с.

289. Гребневик *Mnemiopsis leidyi* (A. Agassiz) в Азовском и Черном морях: биология и последствия вселения / Под науч. ред. д-ра биол. наук, проф. С. П. Воловика. – Ростов н/Д: БКИ, 2000. – 500 с.

Анатолий Анатольевич КЛЁНКИН
Ирина Григорьевна КОРПАКОВА
Лилия Фёдоровна ПАВЛЕНКО
Зауаль Ахлоович ТЕМЕРДАШЕВ

ЭКОСИСТЕМА АЗОВСКОГО МОРЯ: АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

80-летию ФГУП «АзНИИРХ» посвящается

Подписано в печать 24.12.2007. Формат 70×100¹/₁₆.
Бумага Maestro. Печать трафаретная.
Уч.-изд.л. 26,88. Усл. печ. л. 26,12. Тираж 500 экз.
Заказ № 7324.

Тираж изготовлен в типографии ООО «Просвещение-Юг»
350059, г. Краснодар, ул. Селезнева, 2.