

УДК 504.455:549.766.2:543.31

**В. П. Антонович¹, И. И. Желтвай¹, К. К. Цымбалюк², Д. В. Большой³,
Е. Г. Пыхтева³, Н. А. Чивирева¹, И. В. Стоянова¹, О. И. Желтвай¹**

¹Физико-химический институт им. А.В.Богатского НАН Украины
Люстдорфская дорога, 86, г. Одесса, 65080, Украина

²Украинский научный центр экологии моря

³Укр.НИИ медицины транспорта

e-mail: antonovichvp@ukr.net

РЕЗУЛЬТАТЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА В ПЕРИОД ЕГО ЗАПОЛНЕНИЯ ВОДОЙ ОДЕССКОГО ЗАЛИВА (ДЕКАБРЬ 2014 Г.- МАРТ 2015 Г.)

Magna et veritas, et praevalebit.

Нет ничего превыше истины, и она восторжествует.

В рамках гидрохимического мониторинга Куяльницкого лимана в начальный период его заполнения водой Одесского залива (декабрь 2014 г.- май 2015 г.) проведен химический анализ проб морской воды, рапы и пелоидов лимана на содержания ряда приоритетных экотоксикантов: ионов токсичных элементов, полициклических ароматических углеводородов, некоторых пестицидов. Показано, что содержания практически всех неорганических и органических загрязнителей в рапе Куяльницкого лимана выше, чем в морской воде, поэтому ее поступление в лиман не приводит к увеличению в нем концентраций основных экотоксикантов. Установлено, что с наполнением морской водой Куяльницкого лимана вероятность образования в рапе труднорастворимого сульфата кальция (гипса) резко уменьшается. Результаты проведенных исследований подтверждают предварительный вывод, сделанный на основании модельных экспериментов в 2013 году, об экологической безопасности (в химическом плане) наполнения лимана морской водой.

Ключевые слова: Куяльницкий лиман, вода Черного моря, рапа, пелоиды, неорганические и органические токсиканты, гипс.

Неконтролируемое использование питающих Куяльник рек для ирригации, добыча песка на его склонах, а также неблагоприятные климатические условия в последние годы привели к катастрофическому высыханию лимана, грозящему превратить уникальный лечебный водоем в соляную пустыню. Проблема спасения Куяльницкого лимана широко обсуждалась в научных кругах и интенсивно дискутировалась в Интернет-сообществе. Как один из самых быстрых, дешевых и экологически безопасных методов спасения был выбран вариант, предусматривающий наполнение Куяльника водами Черного моря. Противники этого проекта приводят недостаточно аргументированные доводы и полностью игнорируют тот факт, что в прошлом веке для восстановления уровня и солености воды Куяльницкий лиман дважды (в 1906 и 1926 гг.) наполнялся морской водой по специально прорытому каналу без каких-либо негативных последствий [1]. Высказывались опасения, что в результате поступления в лиман морской воды произойдет повышение концентраций неорганических и органических токсикантов в рапе и пелоидах (грязях) лимана, а также реализуется возможность образо-

вания малорастворимого сульфата кальция (гипса). Это были доводы из разряда «*Argumentum ad ignorantium*» (доводы, рассчитанные на неосведомленность собеседника), которые приводили к нелепым выводам (*ad absurdum*). Поводом для таких опасений служило предположение о том, что Черное море существенно более антропогенно нагруженный водоем по сравнению с Куяльницким лиманом, поскольку в научно-технической литературе практически отсутствовали данные о содержаниях в рапе и пелоидах лимана ксенобиотиков органической природы [2]. Справедливости ради надо отметить систематические исследования сотрудников Физико-химического института защиты окружающей среды и человека МОН Украины и НАН Украины, направленные на определение некоторых «тяжелых металлов» в объектах Куяльницкого лимана [3-7].

Второе опасение химического характера (о гипсовании лимана при поступлении в него морской воды) просто противоречит азам теории ионных равновесий и образования труднорастворимых соединений.

В 2013 году сотрудники УкрНИИ медицинской реабилитации и курортологии, Института морской биологии НАН Украины и Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины выполнили исследования по, соответственно, бальнеологическому, гидробиологическому и химическому обоснованию безопасности наполнения обмелевшего Куяльницкого лимана морской водой. В результате проведенных модельных экспериментов впервые была установлена большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой. Кроме того, расчетными и модельными экспериментами было однозначно показано, что при смешивании рапы лимана с морской водой вероятность образования гипса резко уменьшается [2]. Примерно такие же прогнозные оценки были получены и другими специалистами [8-9]. Существенно, что предварительные заключения гидробиологов и бальнеологов констатировали отсутствие отрицательного влияния морской воды на гидробионты лимана и лечебные свойства его грязей. На основании полученных результатов был сделан комплексный вывод об экологической безопасности наполнения Куяльницкого лимана водой Черного моря.

В декабре 2014 г. был введен в строй трубопровод, по которому морская вода начала поступать в лиман. Планируется в течение трех лет (в холодные периоды года при температуре морской воды менее 8°C, когда биологические процессы в море сведены к минимуму) закачать в лиман до 45 млн. м³ морской воды и поднять уровень Куяльника на 1,2 м. Гидрологи подсчитали, что к началу апреля 2015 г в Куяльник закачали примерно 6 млн. м³ морской воды со средней минерализацией 13 г/л. Дожди, снег, подземные пресноводные источники в этом году привнесли в лиман порядка 4 млн. м³ воды. В итоге уровень воды в Куяльницком лимане поднялся в среднем на 30 см, а общий запас воды ориентировочно составляет на сегодня 25 млн.м³.

План работ по мониторингу Куяльницкого лимана в период его наполнения морской водой (начиная с декабря 2014 г.), составленный Одесским государственным экологическим университетом, предусматривал выполнение в 2015 году гидрофизических, гидрологических и гидрохимических измерений, гидробиологических, микробиологических и бальнеологических исследований. В рамках этого плана сотрудниками ФХИ им. А.В.Богатского НАН Украины с привлечением современной измерительной аппаратуры и специалистов УкрНЦЭМ и УкрНИИ медицины транспорта, проведены определения приоритетных экотоксикантов (ионов токсичных

элементов, полиаренов нефтяного происхождения, наиболее распространенных пестицидов) в пробах морской воды, рапы и пелоидов Куяльницкого лимана.

Цель данной статьи состояла в обобщении и систематизации полученных экспериментальных данных, подтверждении (или опровержении) предварительных заключений о химической безопасности наполнения Куяльницкого лимана водой Одесского залива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы объектов мониторинга отобраны 22.12.2014г (№1), 28.01.2015г (№2), 27.02.2015г (№3), 23.03.2015г (№4) и 26.05.2015г (№5) сотрудниками Института биологии моря НАН Украины (А1 – вблизи трубы, по которой морская вода поступала в лиман, А2 – далее от трубы, А3 – в точке, наиболее удаленной от трубы).

На основании установленных содержаний некоторых «тяжелых металлов», полиаренов, хлорированных пестицидов и полихлорированных бифенилов в воде и донных отложениях Одесского залива, рапе и пелоидах Куяльницкого лимана констатируется большая загрязненность приоритетными токсикантами рапы лимана по сравнению с морской водой [2]. Здесь явно проявляется общая тенденция, согласно которой, чем более мелководным и закрытым является водоем, тем больше в нем накапливается вредных веществ. Например, суммарные концентрации полициклических ароматических углеводородов (полиаренов) в воде Азовского моря существенно выше, чем Черного, и периодически превышают критический уровень, при котором проявляются негативные эффекты – от нарушения поведенческих и физиолого-биохимических функций до появления злокачественных новообразований у взрослых рыб и особенно личинок [10].

Значения предельно допустимых концентраций (ПДК) определяемых компонентов в различных объектах окружающей среды взяты из нормативной документации, обзоров и справочников последних лет [11-15]. Подробности методик анализа морской воды, рапы и пелоидов лимана представлены в нашей ранней статье [2].

«Тяжелые металлы» в морской воде и рапе лимана

Определение ионов металлов-токсикантов (Hg, Pb, Cr, Fe, Zn, As, Cu, Cd) проводили методом атомной абсорбции (прибор ААС-800 “Varian”) с электротермической атомизацией в графитовой печи GTA-100. Поскольку прямое определение элементного состава атомно-абсорбционным методом в указанных объектах невозможно (из-за низких концентраций определяемых элементов, а также из-за высокого солевого фона, мешающего анализу), измерения содержаний элементов осуществляли в соответствии с [16].

Методика предусматривает стадию экстракции четырёххлористым углеродом определяемых элементов в форме диэтилдитиокарбаматных комплексов с последующей реэкстракцией в водную фазу, что устраняет влияние солевой матрицы, обеспечивает стократное концентрирование аналитов и позволяет проводить определение методом градуировочного графика, а не методом добавок. Кроме того, концентрирование определяемых элементов повышает чувствительность и надёжность измерений.

Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
 Результаты определения токсичных элементов в морской воде
 и рапе лимана в I-ом квартале 2015 г.

Элемент	ПДК в морской воде, мкг/л	Найдено в морской воде, мкг/л					Найдено в рапе лимана, мкг/л									
		22.12. 2014	28.01.2015		27.02. 2015	23.03 2015	22.12. 2014	28.01.2015			27.02.2015			23.03.2015		
			№ 1	№ 2				А1	А2	А3	А1	А2	А3	А1	А2	А3
Hg	0,1	0,045	0,037	0,071	0,042	0,045	0,091	0,049	0,054	0,088	0,044	0,039	0,052	0,045	0,044	
Cd	1,0	0,016	0,003	0,005	0,001	0,016	0,116	0,013	0,003	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	
Pb	10,0	1,29	0,04	0,56	0,035	1,29	1,78	0,16	0,14	0,05	0,05	0,03	1,16	0,83	0,83	
Cr	5,0	0,25	0,42	0,44	0,28	0,25	0,29	0,43	0,40	0,39	0,34	0,30	0,17	0,17	0,15	
As	10	0,01	0,02	2,02	0,01	0,01	0,55	0,04	0,03	0,25	0,08	0,01	0,04	0,77	0,62	
Fe	50	4,9	3,4	9,8	9,5	4,9	23,9	1,7	13,9	19,1	8,7	4,4	9,5	25,9	18,9	
Cu	5	1,7	0,9	1,3	1,1	1,7	2,7	1,1	2,1	0,6	0,7	1,3	3,4	3,8	4,8	
Zn	50	0,67	1,62	4,89	3,60	0,67	3,36	1,94	3,34	4,20	0,60	-	0,70	1,14	0,53	

Таблица 2

Результаты определения полиаренов в морской воде и рапе Куяльницкого лимана в I-ом квартале 2015 г.

Полиарен	ПДК, нг/л	Найдено в морской воде, нг/л				Найдено в рапе Куяльница, нг/л											
		22.12. 2014	28.01.2015		23.03. 2015	22.12. 2014	28.01.2015			27.02.2015			23.03.2015				
			№ 1	№ 2			А1	А2	А1	А2	А3	А1	А2	А3			
Нафталин	100	10,1	7,9	27,9	11,2	27,9	≤1,0	≤1,0	2,0	≤1,0	≤1,0	22,8	16,8	25,5	11,2	15,6	18,5
Аценафтилен		1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	2,0	≤1,0	≤1,0	2,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Аценафтен		1,9	1,3	1,4	1,2	2,1	1,6	1,5	2,1	1,6	1,5	1,8	1,3	1,7	1,2	1,2	1,7
Флуорен		12,7	10,2	14,3	12,2	15,3	13,2	10,9	15,3	13,2	10,9	17,2	23,2	25,7	12,2	15,5	19,1
Фенантрин	20	10,1	12,1	15,1	9,1	26,1	16,2	13,9	26,1	16,2	13,9	12,3	14,3	27,5	9,1	11,1	9,2
Антрацен	20	0,9	3,9	7,9	2,5	21,2	6,9	7,5	21,2	6,9	7,5	7,2	2,8	8,1	2,5	5,6	5,9
Флуорантен	6	5,1	4,3	12,4	3,1	32,4	22,5	16,8	32,4	22,5	16,8	11,9	19,7	22,1	3,1	6,7	11,5
Пирен		4,7	4,9	10,9	4,2	20,9	12,5	10,9	20,9	12,5	10,9	11,5	17,8	15,2	4,2	5,2	15,5
Бенза(а)антрацен	3	14,2	10,3	19,9	6,1	20,5	18,6	17,8	20,5	18,6	17,8	22,3	21,8	13,1	6,1	7,5	8,2
Хризен	3	14,4	11,5	14,6	8,5	45,2	15,8	15,2	45,2	15,8	15,2	22,5	15,1	15,9	8,5	9,1	10,1
Бенз(в)флуорантен		<1,0	≤1,0	≤1,0	<1,0	<1,0	1,1	1,2	<1,0	1,1	1,2	1,2	1,4	1,1	≤1,0	1,1	≤1,0
Бенз(к)флуорантен	3	<1,0	≤1,0	1,1	<1,0	5,4	1,4	1,1	<1,0	1,4	1,1	<1,0	1,5	<1,0	≤1,0	≤1,0	1,4
Бенз(а)пирен	3	<1,0	≤1,0	1,2	1,2	1,4	≤1,0	1,1	1,4	≤1,0	1,1	3,1	1,9	1,2	1,2	1,3	1,4
Индено(1,2,3-св)пирен		<1,0	≤1,0	≤1,0	1,8	3,4	1,3	1,2	3,4	1,3	1,2	1,1	1,4	1,1	1,8	1,2	2,1
Дибенз(а, h)антрацен		1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	1,2	1,2	1,4	1,2	1,2	1,4	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0
Бензо(ghi)перилен		<1,0	≤1,0	≤1,0	<1,0	<1,0	1,1	≤1,0	<1,0	1,1	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0	≤1,0

Из этих данных следует, что в морской воде и рапе лимана содержания ионов токсичных элементов не превышают значения их ПДК (для морской воды). Полученные результаты указывают на более высокие концентрации практически всех «тяжелых» металлов в рапе лимана по сравнению с водой Одесского залива, а также на уменьшение их содержаний в рапе по мере ее разбавления морской водой.

Полиарены в морской воде и рапе лимана

Полициклические ароматические углеводороды (полиарены, ПАУ) определяли хромато-масс-спектрометрически на приборе Agilent7890A/5975C [17].

В настоящее время в объектах окружающей среды идентифицировано более двухсот ПАУ. Из них Техническим комитетом Международной организации по стандартизации (ИСО ТК/147) в качестве приоритетных определены 16 (табл. 2).

За исключением «тяжелых» полиаренов (фенантрена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена) нефтяного происхождения содержания ПАУ (суперэкоотоксикантов) в воде Черного моря и рапе Куяльницкого лимана не превышают их ПДК. Эта констатация относится и к бенз(а)пирену (в России сегодня это единственный нормируемый полиарен). Как и в случае «тяжелых металлов», содержания практически всех суперэкоотоксикантов выше в рапе, чем в морской воде. В положительном плане необходимо отметить уменьшение концентраций полиаренов в рапе по мере ее разбавления запускаемой морской водой.

Необходимо учитывать, что содержание углеводородов в поверхностном слое (пограничной зоне вода – атмосфера), толщиной 200-300 мкм, значительно превышает их концентрации в поверхностных водах. Это обусловлено как структурными особенностями молекул воды, так и малой растворимостью в воде гидрофобных углеводородов.

Нельзя сбрасывать со счетов и релаксационные процессы, которые проходят в этом слое быстрее, чем в поверхностных водах. Скорость разложения органических соединений здесь выше, чем в толще воды. Свободный доступ кислорода, ультрафиолетового облучения, постоянный приток биогенных элементов, взвешенных и растворенных веществ, большая численность и разнообразие бактерий создает экологический фон, наиболее благоприятный для окисления органических соединений. Углеводороды антропогенного происхождения в морской воде разрушаются микроорганизмами с максимальной скоростью именно в поверхностном микрослое. Здесь же наиболее интенсивно происходит и их испарение.

Другой геохимический барьер, где происходит резкое изменение концентрации и состава углеводородов, – область смешения вод различной плотности. Согласно представлениям Лисицына [18] эта область (маргинальный фильтр) состоит из трех основных частей: гравитационного, физико-химического и биологического. В гравитационной зоне из-за подпружинивания морской воды концентрированной рапой происходит осаждение песчано-олевритовых фракций. Она характеризуется высокой мутностью вод и нарушенным фотосинтезом. В физико-химической зоне происходит захват коллоидов и растворенных соединений (флокуляция и коагуляция). После осаждения различных соединений вода просветляется, развивается фитопланктон и возникает следующая – биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ). По некоторым данным, в области маргинального фильтра может осаждаться более 80 % алифатических углеводородов.

Пестициды в морской воде и рапе лимана

Хлорированные пестициды определяли методом газожидкостной хроматографии (прибор Mega-2 HRGC 8560 «Fisons Inst.») с электронно-захватным детектором. Результаты приведены в табл. 3.

Из представленных данных необходимо отметить превышение ПДК только для линдана, концентрация которого в рапе снижается с разбавлением морской водой. Повышенные содержания в рапе лимана некоторых полиаренов, линдана (наиболее широко применяемого в сельском хозяйстве пестицида) можно объяснить значительной антропогенной нагрузкой на акваторию Куяльницкого лимана.

В ходе подготовки статьи к печати были получены дополнительные результаты по определению перечисленных выше токсикантов в пробах рапы, отобранных 26.05.2015 года после окончания процедуры наполнения лимана морской водой в 2015 г. и установления диффузного равновесия (табл. 4).

Таблица 3

**Результаты определения пестицидов в морской воде и рапе
Куяльницкого лимана в I-ом квартале 2015 г.**

Пестицид	ПДК, нг/л	Найдено в морской воде, нг/л					Найдено в рапе лимана, нг/л								
		22.12. 2014	28.01. 2015		27.02. 2015	23.03. 2015	22.12. 2014	28.01.2015		27.02.2015			23.03.2015		
			№ 1	№ 2				A1	A2	A1	A2	A3	A1	A2	A3
α-ГХЦГ		0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,2	0,1	≤0,1	0,12	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,9	0,5	0,4
ГХБ	100	0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,5	0,1	0,12	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,7	0,4	0,6
β-ГХЦГ		≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,3	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,8	0,2	0,3
Линдан	0,2	0,4	≤0,1	≤0,1	≤0,1	0,1	0,5	0,2	0,5	≤0,1	0,4	0,4	0,2	0,1	0,2
Гептах- лор		0,9	0,2	0,2	0,2	≤0,1	2,1	0,4	0,8	0,6	0,2	≤0,1	1,3	1,5	0,1
Альдрин	10	0,1	0,2	0,1	≤0,1	≤0,1	0,9	0,3	0,3	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1	≤0,1
ДДЕ		0,1	0,1	0,2	0,9	0,2	0,4	0,9	1,2	1,2	2,5	1,1	0,8	1,1	0,5
ДДД		0,1	0,3	0,1	1,9	0,3	0,1	0,2	0,3	0,9	4,9	0,9	0,9	1,3	0,2
ДДТ	25	0,1	≤0,1	≤0,1	1,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,6	3,5	1,2	0,7	1,7	0,3

Таблица 4
 Результаты определения токсичных веществ в рапе Куяльницкого лимана (проба от 26 мая 2015 г.)

Токсиканты	ПДК, мкг/л	А1	А2	А3	Токсиканты	ПДК, мг/л	А1	А2	А3	
Тяжелые металлы	Hg	0,1	0,034	0,039	0,044	Нафталин	100	22,3	19,3	24,5
	Cd	1,0	0,003	0,058	0,003	Аленафтилен		≤1,0	≤1,0	≤1,0
	Pb	10,0	0,052	0,024	0,066	Аленафген		1,5	1,1	1,5
	Cr	5,0	0,21	0,22	0,20	Флуорен		10,2	11,2	15,2
	As	10	0,043	0,018	0,10	Фенантрен	20	15,2	12,3	15,2
	Fe	50	20,3	2,9	2,0	Антрацен	20	2,1	5,1	3,1
	Cu	5	1,64	1,44	0,98	Флуорантен	6	3,9	4,5	15,5
	Zn	50	0,3	0,3	1,0	Пирен		4,9	3,2	22,2
	α-ГХЦГ		0,3	0,4	0,5	Хризен	3	6,1	2,6	15,5
	ГХБ	100	0,9	0,6	0,7	Бенз(в)флуоранген		≤1,0	≤1,0	≤1,0
Пестициды	β-ГХЦГ		1,3	1,1	0,8	Бенз(к)флуоранген	3	≤1,0	≤1,0	1,4
	Линдан	0,2	1,9	0,6	0,4	Бенз(а)пирен	3	≤1,0	2,4	≤1,0
	Гептахлор		15,7	25,9	19,3	Индено(1,2,3-сд)пирен		1,1	1,6	1,4
	Альдрин	10	≤0,1	≤0,1	≤0,1	Дибенз(а,в)антрацен		≤1,0	≤1,0	≤1,0
	ДДЕ		0,8	1,3	1,5	Бензо(г,и)перилен		≤1,0	1,1	≤1,0
	ДДД		1,5	2,4	1,8	Бенз(а)антрацен	3	4,3	3,6	4,1
	ДДТ	25	0,9	1,6	2,1					

Сравнивая эти результаты с данными табл. 1-3, можно заметить тенденцию к «усреднению» результатов, полученных в разных точках отбора проб (А1-А3). Такое выравнивание может быть следствием перемешивания поступившей морской воды с рапой лимана, что приводит к стабилизации концентраций по всему объему водоема.

Приоритетные токсиканты в пелоидах

С позиций возможного загрязнения и накопления токсичных веществ при контакте с морской водой пелоиды являются более консервативной системой по сравнению с рапой. Для обнаружения достоверных изменений концентраций токсикантов в лечебных гязях нужны длительные и систематические наблюдения. Учитывая, что в лечебном плане пелоиды Куяльницкого лимана являются наиболее значимым компонентом, представляется важным оценить хотя бы общую картину их загрязнения основными токсикантами.

При анализе пелоидов их предварительно высушивали [11, 17]. Содержания ионов токсичных элементов определяли атомно-абсорбционным методом после их экстракции 6М HNO₃ в течение двух недель при комнатной температуре. Результаты анализа приведены в табл. 5

Как следует из данных табл. 5, за исключением некоторых полиаренов, содержание основных токсикантов в пелоидах Куяльницкого лимана не превышает норм ПДК для донных отложений и удовлетворительно согласуется с данными других авторов [3, 9].

Изменение содержания солей и выпадение гипса

Характер изменения солёности рапы и содержания в ней ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻ можно проследить по результатам анализа проб от 23.03.2015 г (табл. 6). Во всех точках отбора проб наблюдается существенное опреснение рапы (примерно на 25 %). Наибольшее снижение солёности (до 223 г/л) произошло в точке поступления морской воды в лиман (проба А1). По мере удаления от трубы солёность возрастает в результате недостаточного перемешивания поступающей морской воды и рапы лимана.

Таблица 6
Результаты определения солёности и произведения активных концентраций ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻ в рапе Куяльницкого лимана (пробы от 23.03.2015)

Проба	Плотность, г/мл	Солёность, г/л	Ионы Ca ²⁺		Ионы SO ₄ ²⁻	
			С, моль/л	Активность, моль/л	С, моль/л	Активность, моль/л
Рапа до разбавления	1,185	360	0,04	0,01000	0,098	0,01135
Рапа А3	1,143	274	0,026	0,00825	0,079	0,00908
Рапа А2	1,141	261	0,031	0,00799	0,075	0,00862
Рапа А1	1,122	223	0,032	0,00670	0,065	0,00753
Морская вода	1,007	18	0,006	0,00165	0,015	0,00172

Таблица 5
 Результаты определения токсичных веществ в пелоидах Куяльницкого лимана
 (проба от 27.02.2015 г.)

Токсиканты	ПДК, мг/кг (мкг/ кг)	А1	А2	А3	Токсиканты	ПДК, мкг/ кг	А1	А2	А3	
										Токсиканты
Тяжелые металлы	Hg	0,3	0,023	0,033	0,038	Нафталин	15	12,9	22,5	34,7
	Cd	0,8	0,046	0,094	0,210	Аценафтилен	-	2,1	1,9	4,2
	Pb	85	0,29	0,45	0,60	Аценафтен	-	2,1	3,4	7,2
	Cr	100	0,77	0,84	0,98	Флуорен	-	27,1	29,1	14,9
	As	29	5,6	3,1	4,3	Фенантрен	45	78,9	68,9	112,1
	Fe	-	103,5	84,7	594,8	Антрацен	50	10,1	11,5	14,6
	Cu	35	6,8	6,3	8,0	Флуорантен	15	23,7	42,5	47,8
	Zn	140	9,4	9,7	14,7	Пирен	-	12,9	24,3	19,8
	α-ГХЦГ	(2,5)	≤0,1	≤0,1	≤0,1	Хризен	20	15,9	23,8	29,9
	ГХБ	(2,5)	≤0,1	≤0,1	≤0,1	Бенз(в)флуорантен	-	1,9	3,8	4,5
Пестициды	β-ГХЦГ	(1,0)	≤0,1	0,3	≤0,1	Бенз(к)флуорантен	25	11,2	7,2	14,5
	Линдан	-	0,2	0,3	0,3	Бенз(а)пирен	25	3,7	2,9	4,5
	Гептахлор	(2,5)	0,6	1,2	1,3	Индено(1,2,3-сd)пирен	-	2,1	1,8	3,8
	Альдрин	(2,5)	≤0,1	≤0,1	≤0,1	Дибенз(а, h)антрацен	-	1,4	1,2	1,8
	ДДЕ	(2,5)	0,5	1,9	5,1	Бензо(ghi)перилен	20	1,1	1,2	1,3
	ДДД	(2,5)	1,1	2,8	4,1	Бенз(а)антрацен	20	19,1	22,3	25,6
	ДДТ	(2,50)	0,9	0,8	1,7					

В результате разбавления рапы Куяльникова морской водой в точках отбора проб существенно понизилась концентрации всех ионов, в том числе кальция и сульфата (табл. 6), что привело к значительному снижению их активности и общей ионной силы раствора. Известно, что для образования и выпадения в осадок гипса необходимо, чтобы ионное произведение активностей (ИП) $[Ca^{2+}]$ и $[SO_4^{2-}]$ было сопоставимо или больше произведения растворимости (ПР) $CaSO_4$.

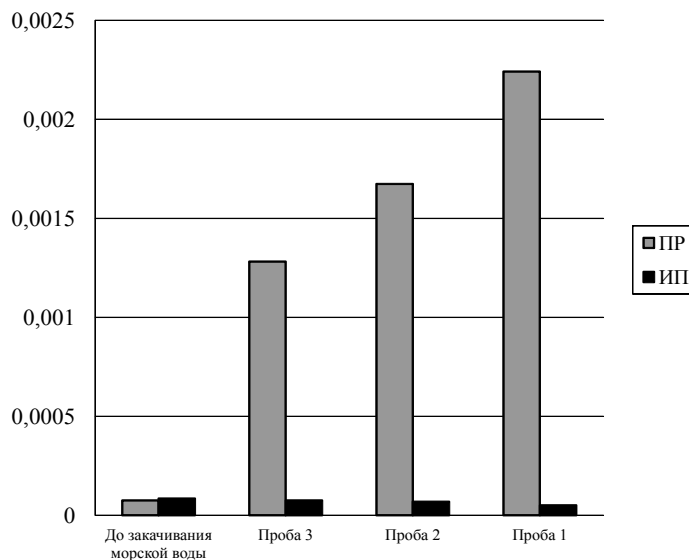


Рис. Сопоставление ионного произведения $[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$ (ИП) с произведением растворимости $CaSO_4$ (ПР) в пробах и неразбавленной рапе.

На рисунке приведено сравнение этих двух величин. Если для неразбавленной рапы эти значения практически совпадают (высокая вероятность выпадения гипса), то по мере разбавления рапы морской водой разница между ними увеличивается (в основном за счет резкого возрастания ПР). По мере поступления новых порций морской воды эта разница будет увеличиваться, как это и предсказано модельными экспериментами [2].

Таким образом, на основании полученных результатов можно констатировать, что поступление морской воды в Куяльницкий лиман не приводит к его загрязнению, увеличению в нем концентраций основных экотоксикантов, исключает выпадение осадка гипса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгурт М.Ш. Гидрология и перспективы реконструкции природных ресурсов Одесских лиманов. – К.: Наук. думка, 1974. – 224 с.
2. Антонович В.П., Желтвай И.И., Чивирева Н.А., Стоянова И.В., Желтвай О.И., Стоянов А.О., Цымбалюк К.К. Обоснование безопасности наполнения обмелевшего Куяльницкого лимана морской водой. Химические аспекты // Вісник ОНУ. Химія. – 2013. – Т. 18, № 3. – С. 16-27. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.\(47\).31089](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.(47).31089)

3. Шихалева Г.Н., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И., Кирюшкина А.Н., Кузьмина И.С. Пространственно-временное распределение тяжелых металлов в донных отложениях южной части Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т. 52, № 4.- С.59-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\)43819](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52)43819)
4. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Тенденция накопления тяжелых металлов в компонентах окружающей среды курортного комплекса «Куяльник-Лузановка». // Зб. допов. та наук. статей «Екологія міст та рекреаційних зон». Одеса. «ІНВАЦ». 2009. – С.210-215
5. Шихалева Г.Н., Эннан А.А., Бабинец С.К., Чурсина О.Д. Миграция и аккумуляция свинца в водной экосистеме Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2009. – Т.14, № 11. -С.81-91
6. Шихалева Г.Н., Эннан А.А., Чурсина О.Д., Шихалеев И.И. Динамика гидрохимических показателей состояния поверхностных вод бассейна Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т.16, № 14. – С.55-62. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2011.13.38099>
7. Эннан А.А., Шихалева Г.Н., Шихалеев И.И., Чурсина О.Д., Кирюшкина А.Н. Эколого-геохимическая оценка экосистемы Куяльницкого лимана. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т.17, № 3 – С.62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31946](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31946)
8. Адобовский В.В., Богатова Ю.И. Особенности современного гидролого-гидрохимического режима Куяльницкого лимана и прогнозная оценка его составляющих в условиях возможного пополнения водоема морскими и пресными водами. // Укр. гидрохимич. журн. – 2013. – № 13. – С. 127-137.
9. Нікіпелова О.М. Результаты оцінки впливу морської води на систему ропа-пелоїди Куяльницького лиману при її моделюванні. // Вісник ОНУ. Хімія. – 2014. – Т.19, № 4. -С.40-46. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43816).
10. Дейниченко Н. В. Роль полициклических ароматических углеводородов в экологии водных объектов Азовского бассейна // Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 2000. – 21 с.
11. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор). // Методы и объекты хим.анализа. – 2013. – Т.8, № 2. – С.40-52.
12. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопед. справочник. Госстандарт России. М.: ЗАО «ОСТ АК-ВА». Черноголовка. 2000.
13. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Наказ Міністерства охорони здоров'я України від 12 травня 2010 року № 400.
14. Hamilton D.J., Ambrus A., Dieterle R.M., Felsot A.S., Harris C.A., Holland P.T., Katayama A., Kurihara N., Linders J., Unsworth J., Wong S.S. **Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report)** // Pure Appl. Chem., – 2003. – V. 75, № 8. – P. 1123–1155. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200375081123>.
15. Саксонов М.Н., Абалаков А.Д., Данько Л.В. и др. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы. Учебное пособие. Иркутск. 2007. 114 с.
16. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92.
17. Цымбалюк К.К., Деньга Ю.М., Антонович В.П. Определение полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях Черного моря методом хромато-масс-спектрометрии. // Укр. хим. ж. – 2009. – Т. 75, № 5. – С. 45-49.
18. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов. // Океанология. – 1994. – Т. 34, № 5. – С. 735-747.

Стаття надійшла до редакції 17.08.15

В. П. Антонович¹, І. І. Желтвай¹, К. К. Цимбалюк², Д. В. Большой³,

О. Г. Пихтєєва³, Н. О. Чивірьова¹, І. В. Стоянова¹, О. І. Желтвай¹

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського НАН України

Люстдорфська дорога, 86, г. Одеса, 65080, Україна

²Український науковий центр екології моря

³Укр.НДІ медицини транспорту

e-mail: antonovichvp@ukr.net

РЕЗУЛЬТАТИ ГІДРОХІМІЧНОГО МОНІТОРИНГУ КУЯЛЬНИЦЬКОГО ЛИМАНУ В ПЕРІОД ЙОГО ЗАПОВНЕННЯ ВОДОЮ ОДЕСЬКОЇ ЗАТОКИ (ГРУДЕНЬ 2014 Р.- БЕРЕЗЕНЬ 2015 Р.)

У рамках гіdroхімічного моніторингу Куяльницького лиману в початковий період його заповнення водою Одеської затоки (грудень 2014 р – травень 2015 р.) проведений хімічний аналіз проб морської води, ропа та пелоїдів лиману на вміст ряду пріоритетних екоотоксикантів: іонів токсичних елементів, поліциклічних ароматичних вуглеводнів, деяких пестицидів. Показано, що вміст практично всіх неорганічних та органічних забруднювачів у ропі Куяльницького лиману вище, ніж у морській воді, тому її надходження в лиман не приводить до збільшення в ньому концентрацій основних екоотоксикантів. Встановлено, що з надходженням морської води в Куяльницький лиман вірогідність утворення у ропі важкорозчинного сульфату кальцію (гіпсу) різко зменшується. Результати проведених досліджень підтверджують попередній висновок, зроблений на основі модельних дослідів, про екологічну безпеку (в хімічному плані) наповнення лиману морською водою.

Ключові слова: Куяльницький лиман, вода Чорного моря, ропа, пелоїди, неорганічні та органічні токсиканти, гіпс,

V. P. Antonovich¹, I. I. Zselvay¹, K. K. Tsybalyuk², D. V. Bolshoy³,

E. G. Pykhteeva³, N. A. Chivireva¹, I. V. Stoyanova¹, O. I. Zselvay¹

¹A.V.Bogatsky Physico-Chemical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lustdorfskaya doroga. 86, Odessa. 65080. Ukraine

²Ukrainian Scientific Center of Sea Ecology

³Ukr.NII Transport Medicine

e-mail: antonovichvp@ukr.net

THE RESULTS OF KUYALNIC ESTUARY HYDROCHEMICAL MONITORING DURING ITS FILLING WITH ODESSA GOLF WATER (DECEMBER 2014 – MARCH 2015)

As part of hydrochemical monitoring of Kuyalnic estuary in the initial period of its filling by the Odessa Bay water (December 2014 – May 2015) chemical analysis of samples of sea water, brine, and estuary peloids on the content of a number of basic toxicants: toxic element ions, aromatic polycyclic hydrocarbons, certain pesticides was carried out. It is shown that contents of practically all inorganic and organic contaminants in Kuyalnic estuary brine are higher than in sea water, so its flowing into the estuary does not lead to an increasing of the basic toxicants content. It was found that with filling of Kuyalnic estuary by sea water the probability of precipitation of the hard soluble calcium sulfate (gypsum) is sharply reduced. The results obtained confirm the preliminary conclusions (based on the model experiments) about the ecological safety (chemical terms) of the estuary filling by sea water.

Keywords: Kuyalnic estuary, Black Sea water, brine, peloids, inorganic and organic toxicants, gypsum

REFERENCES

1. ROSENGURT M.Sh. *Hydrology and the prospects of the reconstruction of natural resources of the Odessa estuaries*. K. Nauk. Dumka, 1974, 224p.
2. Antonovich V.P., Zheltvay I.I., Chivireva N.A., Stoyanova I.V., Zheltvay O.I., Stoyanov A.O., Tsymbalyuk K.K. *The Ground of the ecological safety of the became shallow Kuyalnik estuary filling by the Black Sea water. Chemical aspects*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2013, vol.18, no 3. pp. 16-27. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.\(47\).31089](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2013.(47).31089)
3. Shykhalyeyeva G.N., Chursina O.D., Shykhalyeyev I.I., Kiryushkina A.N., Kuzmina I.S. *Area – time distribution of heavy metals in the sedimentations of the south part of the Kuyalnik estuary*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol. 19, no 4, pp. 59-69. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\)43819](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52)43819)
4. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Babinets S.K., Chursina O.D. *The Tendencies of accumulation of heavy metals in the components of environmental media of the «Kuyalnik-Luzanovka» resort*. Collection of reports and scientific papers «Ecology of urban and recreational areas». Odessa, «Invats». 2009.
5. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Babinets S.K., Chursina O.D. *Migration and accumulation of lead in aquatic ecosystem of the Kuyalnik estuary*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2009, vol.14, no 11, pp. 81-91.
6. Shykhalyeyeva G.N., Ennan A.A., Shykhalyeyev I.I., Chursina O.D. *Dynamics of changes in hydrochemical characteristics of Kuyalnik estuary surface waters*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2011, vol.16, no 13, pp. 54-61. <http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2011.13.38099>
7. Ennan A.A., Shykhalyeyeva G.N., Shykhalyeyev I.I., Chursina O.D., Kiryushkina A.N. *Ecological and geochemical estimation of the of Kuyalnik estuary ecosystem*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol.17, no 3, pp. 62-71. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31946](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31946)
8. Adobovsky V.V., Bogatova Yu.I. *Peculiarities of the modern hydrological and hydrochemical regime of Kuyalnik estuary and predictive estimation of its components under conditions of its replenishment with sea and fresh waters*. Ukr. hydrometeorol. J., 2013, no 13, pp.127-137.
9. Nikipelova E.M. *The results of estimation of the seawater influence on the brine-peloid sistem of the Kuyalnik estuary under condition of this system modeling*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2014, vol.19, no4, pp.40-46. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4\(52\).43816](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2014.4(52).43816)
10. Deynichenko V.V. *The role of the polycyclic aromatic hydrocarbons in ecology of water objects of the Azov basin*. Cand.chem.sci.diss.thesis. Rostov-Don, 2000, 21 p.
11. Tsymbaliuk K.K., Denga Yu.M., Antonovich V.P. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environmental objects. The review*. Methods and objects of chemical analysis, 2013, vol. 8, no 2, pp. 40-52.
12. Fomin G.S. *Water. Control of chemical, bacterial and radiation safety according to international standarts*. Encyclopedic Reference Book . State Standart of Russia. M.:»OST AK-BA». Chernogolovka. 2000
13. *State sanitary standards and regulatorions «Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption»*. Order of the Ministry of Health of Ukraine from May 12, 2010, pp. 400.
14. Hamilton D.J., Ambrus A., Dieterle R.M., Felsot A.S., Harris C.A., Holland P.T., Katayama A., Kurihara N., Linders J., Unsworth J., Wong S.S. *Regulatory limits for pesticide residues in water (IUPAC Technical Report)* Pure Appl. Chem., 2003, vol. 75, no 8, pp. 1123–1155. <http://dx.doi.org/10.1351/pac200375081123>
15. Saksonov M.N., Abalakov A.D., Danko L.V. and others. *Ecological monitoring of oil –gas industry. Physico-chemical and biological methods*. Irkutsk, 2007, 114 p.
16. *Textbook of the Sea waters chemical analysis*. RD 52.10.243-92
17. Tsymbaliuk K.K., Denga Yu.M., Antonovich V.P. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Black Sea bottomset deposits by chromatography-mass spectrometry*. Ukrainian Chemistry J, 2009, vol. 75, no 5, pp. 45-49.
18. Lisitzin A.P. *A marginal filter of the oceans*. Oceanology, 1994, vol. 34, no 5, pp. 735-747.