

УДК (543.383.2:574.522):574.64

**О. М. Арсан, Л. О. Горбатюк, Т. М. Шаповал,
М. О. Платонов, І. М. Коновець, Ю. М. Ситник,
І. Г. Кукля, М. О. Миронюк, С. П. Бурмістренко,
Ю. І. Мамчич**

РОЛЬ ДОННИХ ВІДКЛАДІВ РІЗНОГО ТИПУ В МІГРАЦІЇ І ТРАНСФОРМАЦІЇ НАФТОПРОДУКТІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ГІДРОБІОНТИВ

Досліджено роль піщаних і мулистих донних відкладів в міграції з води і трансформації сирової нафти та дизельного палива в концентраціях, що відповідають 5, 15 і 30 санітарно-гігієнічним ГДК. Визначено токсичність нафтопродуктів для гіллястовусих ракоподібних залежно від їх концентрації у водному середовищі.

***Ключові слова:** донні відклади, нафтопродукти, міграція, трансформація, водні екосистеми, гідробіонти.*

Донні відклади, як один із компонентів водних екосистем, відіграють важливу роль в їх функціонуванні, зокрема у формуванні гідрохімічного режиму. Вони є не лише акумулятором органічних і мінеральних речовин, а й потенційним джерелом «вторинного» забруднення водойм, зокрема нафтою і продуктами її переробки. З мулу нафтові вуглеводні поступово мігрують у воду, хронічно забруднюючи її [12]. На думку деяких авторів [11], токсичність мулу нейтралізується не раніше ніж через 15—20 років після розливу нафти.

Слід відзначити, що донні відклади дніпровських водосховищ в середньому за рік здатні акумулювати 65—266 тис. т загального, в тому числі 25—136 тис. т органічного, вуглецю [6]. Ступінь акумуляції вуглеводнів у поверхневому мікрокосмі при локальних навантаженнях досягає 13,5—17,6, а в донних відкладах перевищує 1000 [5]. Напрямок цих процесів визначається сорбційними властивостями донних відкладів і гідрохімічним режимом на межі розподілу «донні відклади — вода» [2].

Інформація щодо акумуляції нафтопродуктів донними відкладами у фаховій літературі вельми суперечлива. Одні автори [1, 7] зазначають, що близько 40% нафтопродуктів, що потрапляють у водойми, залишається у вигляді емульсії у воді, стільки ж осідає на дно і 20% утворює на поверхні води

© Арсан О. М., Горбатюк Л. О., Шаповал Т. М., Платонов М. О., Коновець І. М., Ситник Ю. М., Кукля І. Г., Миронюк М. О., Бурмістренко С. П., Мамчич Ю. І., 2010

плівку. За іншими даними, не менш як 30% їх поглинається верхнім шаром донних відкладів. В результаті багаторазове вимивання нафтопродуктів з ґрунту простежується ще тривалий час після зникнення їх з поверхні води [13]. Однак дані з акумуляції нафтопродуктів різними донними відкладами практично відсутні.

З огляду на таку неоднозначну інформацію метою роботи було дослідження ролі донних відкладів різного типу в міграції і трансформації нафтопродуктів (сирої нафти та дизельного палива) у водній екосистемі та визначення їх впливу на гідробіонтів на прикладі гіллястовусих ракоподібних.

Матеріал і методика досліджень. Для дослідів використовували відстояну водопровідну воду. Дослідження проводили в акваріумах, що містили воду (2,5 дм³) і донні відклади (2 кг) двох типів: піщані і мулисті. Температура води становила $18 \pm 2^\circ\text{C}$. Використовували нафтопродукти Битківського нафтового родовища Надвірнянського району Івано-Франківської області, одержані на Надвірнянському нафтопереробному заводі. Нафтопродукти вносили безпосередньо у воду, інтенсивно перемішуючи її для запобігання утворення плівки на поверхні. Початковий вміст як дизельного палива, так і сирої нафти у воді становив 1,5, 4,5 і 9,0 мг/дм³, що відповідає 5, 15 і 30 санітарно-гігієнічним ГДК. У контрольні акваріуми нафтопродукти не додавали.

Через 14 діб, що згідно з дослідженнями [9] є достатнім часом для формування адаптивних механізмів біоти до дії абіотичних чинників водного середовища, у контрольних і дослідних системах визначали вміст нафти і дизельного палива у воді й донних відкладах та каталазну активність донних відкладів за дії різних концентрацій нафтопродуктів.

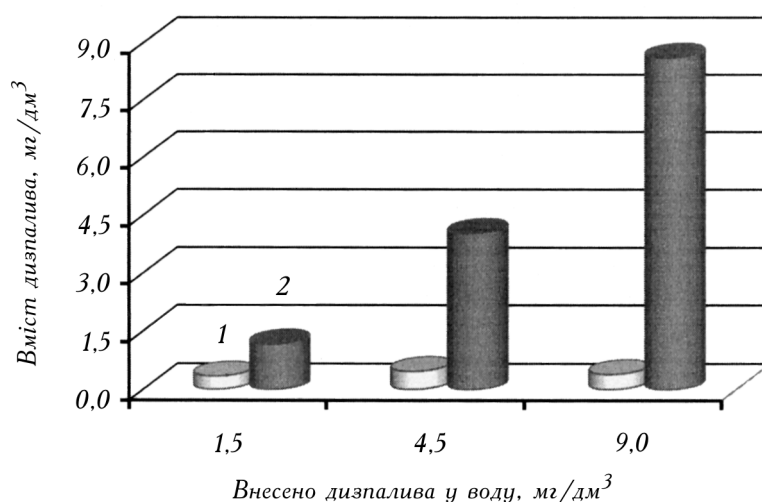
Вміст нафтопродуктів у воді та донних відкладах визначали методом інфрачервоної спектрофотометрії [4], що передбачає екстракцію нафтопродуктів чотирихлористим вуглецем, висушування екстрактів прожареним сульфатом натрію, вилучення полярних сполук оксидом алюмінію та вимірювання оптичної густини екстракту при довжині хвилі 2926 см^{-1} на спектрофотометрі.

Каталазну активність донних відкладів визначали титриметричним методом, враховуючи сумарне, ферментативне і неферментативне розкладання пероксиду водню [8].

Токсичність нафтопродуктів для гідробіонтів досліджували методом біотестування на гіллястовусих ракоподібних *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg [4]. Витяжки з донних відкладів для біотестування готували за методикою, наведеною раніше [10].

Результати досліджень та їх обговорення

В результаті досліджень встановлено, що донні відклади значною мірою можуть акумулювати нафтопродукти з води. Зокрема показано, що піщані



1. Вміст дизельного палива у воді (1) та піщаних донних відкладах (2) після 14 діб дослідів (на рис. 2—6 експозиція та ж сама).

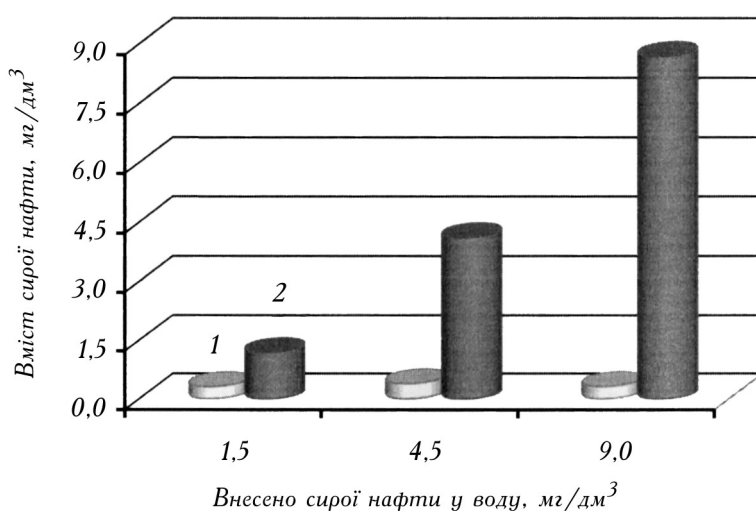
донні відклади через 14 діб з моменту початку дослідів зменшують вміст дизельного палива у воді, що відповідає 5, 15 і 30 санітарно-гігієнічним ГДК, відповідно на 77,40, 80,60 і 95,64% (рис. 1). Отже, зі збільшенням концентрації дизпалива у воді його міграція у піщані донні відклади зростає.

Необхідно зазначити, що аналогічна закономірність спостерігається і в міграції із води в піщані донні відклади сирової нафти (рис. 2). Однак їх здатність акумулювати з води сиру нафту дещо більша при всіх внесених у воду концентраціях, ніж дизельного палива. Так, при початковому вмісті сирової нафти у воді 1,5, 4,5 і 9,0 мг/дм³ під кінець дослідів у піщані донні відклади мігрувало відповідно 79,20, 91,36 і 96,50% нафти.

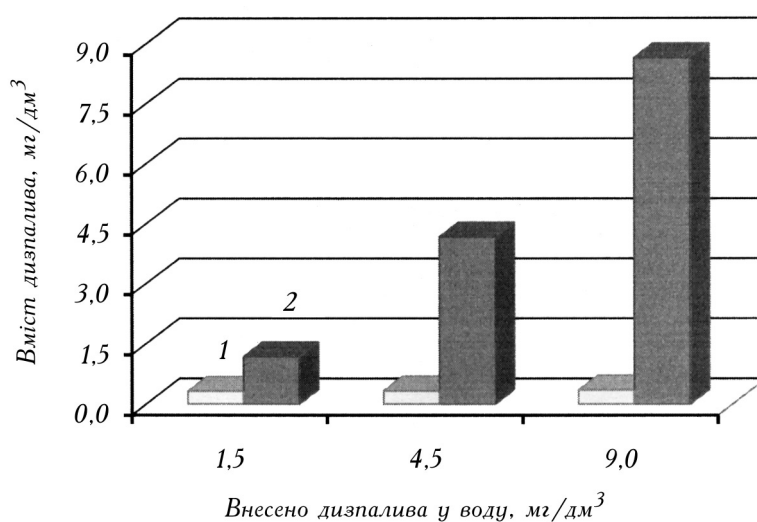
Мулисті донні відклади, як і піщані, також здатні акумулювати досліджувані нафтопродукти з води. Так, при внесенні у воду акваріумів дизельного палива в концентрації 1,5 мг/дм³ (5 ГДК) через 14 діб 78,73% його мігрувало в мулисті донні відклади. Зі зростанням концентрації дизельного палива до 4,5 і 9,0 мг/дм³ його міграція у мулисті донні відклади збільшується відповідно до 92,78 і 96,10% (рис. 3).

Слід зазначити, що мулисті донні відклади, як і піщані, в більшій мірі акумулюють з води сиру нафту, ніж дизельне паливо (рис. 4). Про це свідчить частка її міграції у донні відклади. Передусім це пов'язано з тим, що сира нафта, крім дизельного палива, містить і важкі фракції, які значно швидше осідають на донні відклади.

Від ступеня накопичення дизельного палива і сирової нафти донними відкладами залежить і їх концентрація у воді. Чим більше цих токсичних речовин було зафіксовано в донних відкладах під кінець дослідів, тим меншу їх концентрацію відмічено у воді.



2. Вміст сирої нафти у воді (1) та піщаних донних відкладах (2).

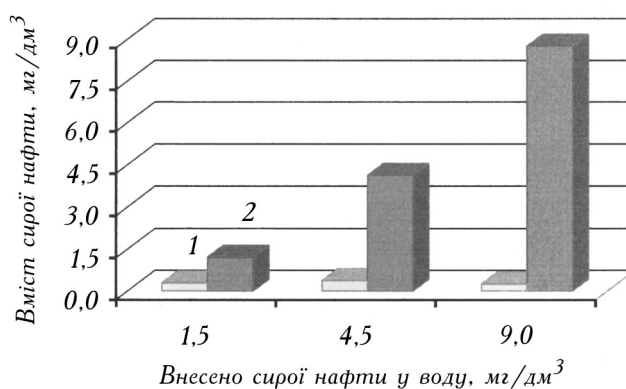


3. Вміст дизпалива у воді (1) та мулистих донних відкладах (2).

Отримані нами результати показали, що мулисті донні відклади акумулюють досліджувані нафтопродукти більш інтенсивно, ніж піщані. Очевидно, таку різницю в накопиченні дизельного палива і сирої нафти з води мулистими і піщаними донними відкладами можна пояснити тим, що мулисті містять більше органічних речовин, ніж піщані, які і можуть зв'язувати нафтопродукти в більшій мірі. Але це питання до теперішнього часу ще не з'ясовано.

Згідно з дослідженнями [3], пісок при прожарюванні втрачає менше 3% маси, пісок замулений — 3—10%, а мул піщанистий — 20—40%. В той же час

іншими авторами [6] показано, що втрати при прожарюванні донних відкладів Київського водосховища становлять 15%. У піщаних мулах верхньої частини цього водосховища втрати при прожарюванні коливаються в межах 5—10%. Органічний вуглець в замулених пісках досягає 0,27—0,70%, а в піщаних мулах — 0,39—1,23%. Звідси



4. Вміст сирої нафти у воді (1) та мулистих донних відкладах (2).

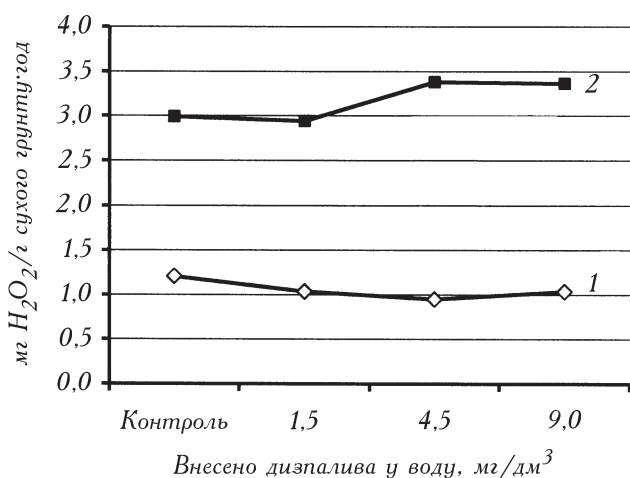
впливає, що в мулистих донних відкладах вміст органічної речовини вищий, ніж у піщаних. Таким чином, міграція нафтопродуктів з води в донні відклади залежить від наявності в них органічної речовини, концентрації цих токсикантів у воді та типу донних відкладів.

Дослідження каталазної активності донних відкладів, яка характеризує окисно-відновлювальну активність бактерій, показало, що вона практично не відрізнялась в піщаних і мулистих донних відкладах за різних концентрацій дизельного палива і сирої нафти у воді порівняно з контролем (рис. 5, 6). Це може вказувати на те, що за таких умов розклад дизельного палива і сирої нафти бактеріями за період проведення дослідження практично не відбувався ні в піщаних, ні в мулистих донних відкладах.

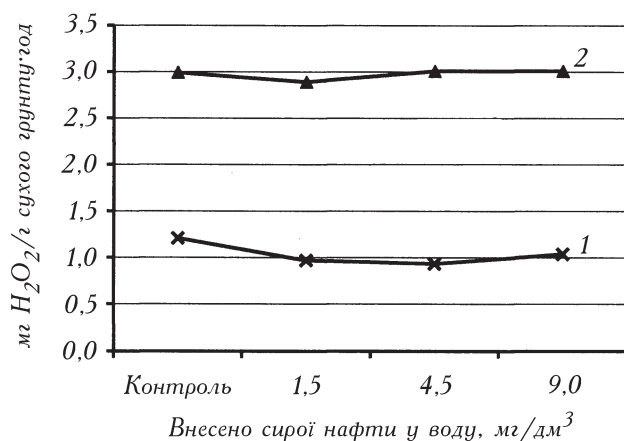
З метою визначення токсичності сирої нафти та дизельного палива для гідробіонтів було проведено дослідження на гіллястостевих ракоподібних *Daphnia magna* Straus і *Ceriodaphnia affinis* Lilljeborg.

Як показали гострі дослідження з *D. magna*, сира нафта викликає 100%-у загибель молоді рачків за досить високих концентрацій (150—200 мг/дм³), але і на порядок менші концентрації (10—20 мг/дм³) також спричиняють 10—20%-у смертність протягом 96 год. Це зумовлено фізичними властивостями нафти, що утворює на поверхні води плівку, до якої прилипають рачки. В більших концентраціях загибель дафній настає як внаслідок сукупної дії механічних пошкоджень, так і більшою мірою через отруєння токсичними компонентами нафти. При малих концентраціях нафти, які здатні утворювати поверхневу плівку, основним чинником, що спричиняє загибель рачків, ймовірно, стає механічна дія нафти. Прилипання дафній до плівки викликає летальні порушення нормальних процесів їх харчування і газообміну, а також пошкодження зовнішніх покривів рачків.

У дослідженнях з *C. affinis* виявлено принципову особливість поведінки цих рачків, яка загалом істотно впливає на їх отруєння нафтопродуктами. Церіодафнії, на відміну від дафній, не прилипають до поверхневої плівки і, таким чином, уникають механічних пошкоджень. В той же час вони вияви-



5. Каталазна активність донних відкладів за дії дизельного палива. Тут і на рис. 6: 1 — пісок; 2 — мул.



6. Каталазна активність донних відкладів за дії сирої нафти.

вилась ембріотоксична дія нафти. Статевозрілі самки закладали яйця у виводкові камери, однак розвиток цих яєць не відбувався, вони гинули і розчинялись, перетворюючись на пінисту масу, яка витікала з камери або скидалась самкою разом з панциром під час линяння. При 40 мг/дм³ на 12-у добу досліджу знайдено лише одного новонародженого рачка; самки, які вижили на цей час (50%), мали яйця у виводкових камерах.

Дослідження дії дизельного палива показали його більшу токсичність для обох видів рачків. Вже концентрація 10 мг/дм³ викликала прилипання до поверхневої плівки і загибель всіх дафній. У *C. affinis* 100%-у загибель за 96 год викликала концентрація дизельного палива 80 мг/дм³, за дії 60 мг/дм³ заги-

лись більш вразливими до розчинених у воді токсичних компонентів нафти. У молоді *C. affinis* 100%-у загибель протягом 96 год відмічено при концентрації сирої нафти 50 мг/дм³, концентрація 20 мг/дм³ виявилась вітальною. LC_{50} сирої нафти для *C. affinis* за 24 год становила 38,3 мг/дм³, за 96 год — 36,4 мг/дм³. Хронічні досліді з *C. affinis* показали, що за дії нафти в концентрації 10 мг/дм³ молодь з'явилась лише на восьму добу, тобто постембріональний розвиток самок майже в два рази перевищував контрольні значення. Можна зробити висновок, що хронічна дія нафти в концентрації 10 мг/дм³ негативно впливає на статеве дозрівання церіодафній, гальмуючи постембріональний розвиток.

При концентрації 20—30 мг/дм³ молодь з'явилась на 12-у добу, кількість молоді була невеликою. Тут проя-

нуло 50% рачків, за дії 20—10 мг/дм³ — 20%. Отже, наші досліді підтвердили, що дизельне паливо утворює більш щільну і токсичну поверхневу плівку.

Вода, відібрана через 14 діб з акваріумів, в які були внесені нафта і дизельне паливо в концентрації 1,5, 4,5 і 9,0 мг/дм³, не виявляла гострої токсичності для *D. magna* і *C. affinis*. Також нетоксичними для гіллястовусих рачків виявились і витяжки з донних відкладів, що були відібрані з дослідних акваріумів.

З огляду на отримані результати досліджень можна прогнозувати, що основна маса нафтопродуктів, яка потраплятиме у водні екосистеми, буде акумульована донними відкладами та зв'язана їх органічними речовинами і не завдаватиме значної шкоди донним гідробіонтам. З плином часу нафтопродукти, акумульовані донними відкладами, будуть розкладатись мікроорганізмами, що призведе до самоочищення води. Однак цей прогноз стосується нафтопродуктів Битківського нафтового родовища Надвірнянського району Івано-Франківської області, одержаних на Надвірнянському нафтопереробному заводі, з якого була взята сира нафта для проведення досліджень.

Щодо інших видів нафти, як було показано в огляді літератури, то вони мають свій, властивий тільки їм склад вуглеводнів і свої особливості міграції між компонентами водної екосистеми. Тому перш ніж прогнозувати розподіл цих видів у гідроекосистемі слід проводити спеціальні дослідження їх міграції і трансформації донними відкладами різного типу подібно до тих досліджень, які проводились нами.

Висновки

Підсумовуючи отримані результати, можна зробити такі висновки.

Міграція нафтопродуктів з води в донні відклади залежить від їх типу. Мулисті донні відклади акумулюють сирі нафту та дизельне паливо більшою мірою, ніж піщані. Зі збільшенням концентрації нафтопродуктів у воді їх міграція у донні відклади зростає.

За дії різних концентрацій сирової нафти та дизельного палива у воді каталазна активність бактерій донних відкладів не змінюється. Це свідчить про те, що мікробіологічна трансформація досліджуваних нафтопродуктів у донних відкладах по закінченні експозиції (14 діб) не відбувається.

Витяжки із донних відкладів, експонованих 14 діб у розчинах нафтопродуктів, що містили 5, 15 і 30 санітарно-гігієнічних ГДК (1,5, 4,5 та 9,0 мг/дм³), не виявляли токсичності для гіллястовусих ракоподібних.

**

Исследована роль песчаных и илистых донных отложений в миграции и трансформации сырой нефти и дизельного топлива в концентрациях, соответствующих 5, 15 и 30 санитарно-гигиеническим ПДК. Определена токсичность нефтепродук-

тов для ветвистоусых ракообразных в зависимости от их концентрации в водной среде.

**

The role of the sandy and silty bottom sediments in migration and transformation of crude oil and diesel fuel in the concentrations 5, 15 and 30 LPC (maximum permissible concentration) was studied. It was estimated that the toxicity oil products for Cladocera depends on their concentration in water.

**

1. Гуськов Г.В., Сайфутдинов М.М. Гигиеническая оценка поверхностного стока с территорий городов и промышленных площадок // Гигиена и санитария. — 1991. — № 9. — С. 56—59.
2. Денисова А.И. Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра, методы его прогнозирования. — Киев: Наук. думка, 1979. — 290 с.
3. Кегрин В.П. Классификация и распространение грунтов Рыбинского водохранилища // Тр. Ин-та биологии водохранилищ. — 1969. — Вып. 1 (4). — С. 25—37.
4. *Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод* / За ред. В.Д. Романенка. — К.: ЛОГОС, 2006. — 408 с.
5. Немировская И.А. Углеводороды пограничных зон Рижского и Финского заливов // Океанология. — 1994. — Т. 34, № 3. — С. 383—390.
6. Новиков Б.И. Донные отложения Днепровских водохранилищ. — Киев: Наук. думка, 1986. — 169 с.
7. Пальчицкий А.М. Каховское водохранилище: современное состояние и возможный эколого-санитарный прогноз // Гигиена и санитария. — 1991. — № 10. — С. 21—27.
8. Старосила Е.В. Деструкция органического вещества и каталазная активность в донных отложениях прудов с экстремальной нагрузкой аллохтонным азотом // Гидробиол. журн. — 2008. — Т. 44, № 4. — С. 67—77.
9. Хлебович В.В. Акклимация животных организмов. — Л.: Наука, 1981. — 135 с.
10. Щербань Э.П., Арсан О.М., Шаповал Т.Н. и др. Методика получения водных вытяжек из донных отложений для их биотестирования // Гидробиол. журн. — 1994. — Т. 30, № 4. — С. 100—111.
11. Burns K.A., Yelle-Simmons L. The Galeta oil spill IV. Relationship between sediment and organism hydrocarbons loads // Estuarine, Coast. and Shelf Sci. — 1994. — Vol. 38, N 4. — P. 397—412.
12. Drei P. Effetti indotti sull'ecosistema marino dagli sversamenti di petrolio // Biol. Ital. — 1997. — Vol. 27, N 2. — P. 8—9.
13. Kuiper J., De Wilde P., Wolf W. Effects of an oil spill in outdoor model tidal flat ecosystems // Mar. Pollut. Bull. — 1984. — Vol. 15, N 3. — P. 102—106.