**Лекція 17**

**Тема: Накопичення забруднюючих речовин в донних відкладеннях**

**1. Небезпека накопичення забруднюючих речовин в донних відкладеннях.**

У донних відкладеннях водних об'єктів накопичуються забруднюючі речовини в значних концентраціях. Оскільки донні відкладення є місцем існування бентосних організмів, то накопичення забруднюючих речовин в донних мулах впливає на всі біологічні ланки водних екосистем. Крім того, донні відкладення служать джерелом вторинного забруднення водойм: навіть припинення скидання забруднюючих речовин, як правило, не приводить до поліпшення санітарного стану водойм внаслідок повернення забруднюючих речовин з донних відкладень назад в воду. Донні мули є цінним добривом, проте, їх забруднення може стати джерелом небезпеки для агроекосистем в цілому і людини, зокрема.

Крім перерахованих вище факторів - джерелом небезпеки для організмів, що мешкають в забруднених водних екосистемах, є бактерії, які перетворюють неорганічні сполуки металів в їх органо-металеві похідні. Наприклад, ртуть перетворюється в метил-ртуть і т.н. Відомо, що органо-металеві похідні за структурою схожі на власні регуляторні молекули організмів (на ферменти, гормони, вітаміни і т.н.). Тому, організми не виводять їх за межі своїх клітин, що призводить до гіпернакопичення органо-металевих похідних і до отруєння організмів. Наприклад, в США більше 35% поверхневих водойм заборонені до риболовлі через накопичення в рибі метил-ртуті. В Японії в затоці Мінамата скидання стічних вод підприємства з виробництва батарейок призвело до накопичення у воді сполук ртуті, які в результаті життєдіяльності бактерій перетворилися в метил-ртуть. Дана сполука накопичилася в рибі, що призвело до отруєння місцевого населення, яке харчується переважно рибою (хвороба Мінамата).

**2. Причини накопичення забруднюючих речовин в донних мулах.**

Донні відкладення внаслідок малих розмірів їх часток - мають величезну сорбційну ємність поглинання: і для металів, і для органічних забруднюючих речовин. Тому, донні відкладення інтенсивно поглинають забруднюючі речовини (важкі метали, радіонукліди, пестициди і т.н.). Високу сорбційну здатність мають як мінеральні глинисті частинки донних мулів, так і органічна речовина, яка активно акумулює на своїх частках забруднюючі речовини (як і грунти). Кількість органічної речовини в донних відкладеннях обчислюється як різниця мас повітряно-сухих донних відкладень до і після прожарювання при температурі +700 0С.

Концентраційна рівновага між водою і донними відкладеннями встановлюється з коефіцієнтом 102 – 103.

Своди = Смулу ㆍ103

Де: Своди – концентрація забруднюючої речовини у воді; Смулу – концентрація забруднюючої речовини у мулі донних відкладень.

При цьому експериментальні дослідження показали, що коефіцієнт прямого переходу іонів металів з води в донні відкладення – є дуже низьким. Забруднюючі речовини на початку накопичуються водними організмами і тільки потім, після їх загибелі, переходять у фракцію донних мулів, де і утримуються силами сорбційної взаємодії.

**3. Швидкість поглинання забруднюючих речовин з води донними мулами.**

Швидкість поглинання забруднюючих речовин з води донними мулами обчислюється за такою формулою:

 Смул = κ ∙ ρ ∙ τ ∙ Свода

Де: Смул - концентрація забруднюючих речовин в донних відкладеннях; Свода - концентрація забруднюючих речовин у воді; κ - коефіцієнт сорбції, тобто коефіцієнт, що відображає швидкість переходу забруднюючих речовин з води в донні відкладення; ρ - поверхнева щільність донних відкладень (для важких металів становить 40 кг/м2; τ - тривалість забруднення водойми (величина τ, як правило, менше 1; але при дуже тривалому забрудненні - цей коефіцієнт наближається до 1).

Серед металів, які найбільш швидко сорбуються, - марганець. Його κ = 5 ∙ 10-5 л/кг∙сек. При концентрації марганцю у воді Своди = 3 мг/л і при тривалості забруднення водойми 50 років τ = 0,64 сек, концентрація марганцю в донних відкладеннях складе:

Смул = 5 ∙ 10-5 л/кг∙сек ∙ 40 кг/м2 ∙ 0,64 сек ∙ 3 мг/л = 0,004 мг/л

Таким чином, проведені розрахунки і лабораторні дослідження показали, що при концентрації іонів марганцю у воді Своди = 3 мг/л за період забруднення водойми рівний 50 років до фракції донних відкладень може перейти приблизно Смул = 0,004 мг/л. Тоді як реальний аналіз донних мулів в конкретній водоймі виявив концентрацію іонів марганцю в донних мулах Смул = 470 мг/л. У чому причина розбіжності в отриманих даних?

Проведені дослідження показали, що швидкість поглинання іонів забруднюючих речовин з води донними відкладеннями є дуже низькою. В основному забруднюючі речовини переносяться з води в донні мули з залишками водних організмів, які є дуже потужними поглиначами забруднюючих речовин (коефіцієнт біологічного поглинання забруднюючих речовин є значно вищим, ніж коефіцієнт сорбції). Крім того, у водоростей дуже велика поверхня поглинання, а за один сезон відмирає багато водоростей. При цьому забруднюючі речовини переходять з відмерлих водоростей до складу донних мулів.

**4. Ступінь техногенного навантаження на водний об'єкт.**

Кількісно ступінь техногенного навантаження на водний об'єкт оцінюється за т.зв. показником накопичення (ПН):

ПН = (Сi – Cф) ∙ 100%

 Сф

Де: ПН - показник накопичення забруднюючих речовин; Сi - концентрація мікроелемента в донних відкладеннях; Сф - фонові значення вмісту даного мікроелемента в донних відкладеннях водних об'єктів, які не експлуатуються в промислових цілях.

У Німеччині ступінь техногенного забруднення річки оцінюється за ступенем насиченості важкими металами глинистої фракції донних відкладень (частки дрібніше 2 мкм). Потім для визначення ступеня забруднення користуються ігло-класами або «індексами геоаккумуляції» (Коломийцев и др., 1997).

**5. Десорбція важких металів і радіонуклідів з фракції донних відкладень.**

Різні важкі метали здатні переходити назад з фракції донних мулів у воду. Причини десорбції важких металів з донних відкладень до води: а) дефіцит кисню у воді; б) зниження показника кислотності води, рН; в) підвищення вмісту у воді розчинених органічних речовин, зокрема - гумінових і фульвокислот, змитих з поверхні суші.

Наприклад, при зниженні значень рН води у водоймі (тобто при закисленні середовища) - починається вихід адсорбованих іонів з донних мулів назад в воду. Такий зворотний перехід іонів до водорозчинної фракції може досягати 50% і вище. Тому, для депонування і утримання важких металів і радіонуклідів в донних відкладеннях - рН води повинна бути не нижче ніж 7-9 одиниць.

Активна сорбція радіонуклідів водною рослинністю спочатку призводить до виведення їх з води, а після відмирання рослинності - до поповнення радіонуклідами донних мулів (тобто, первинною подією є не сорбція іонів з води в донні відкладення, а накопичення радіонуклідів водними організмами і лише після їх відмирання - радіонукліди переходять в донну фракцію). Оскільки життєвий цикл водних організмів - досить короткий, то дана група організмів відіграє значну роль в транспортуванні забруднюючих речовин з води в донні відкладення.

Десорбція іонів металів з придонних мулів в воду - є суттєвим джерелом повторного забруднення поверхневих вод. Так, при десорбції хрому Cr+3 з донних відкладень - його концентрація у воді може перевищувати фонові для даного регіону концентрації в 10-20 разів.

Наприклад, в Керченській протоці (Чорне море) з 1991 р по 1994 р незважаючи на зниження обсягів скидання ґрунтів після днопоглиблювальних робіт - рівень забруднення водних мас ртуттю і свинцем істотно виріс. Одночасно було зареєстровано зниження вмісту зазначених елементів в донних відкладеннях, що свідчить про вторинне забруднення води від донних відкладень. З метою зниження негативного впливу демпінгу (скидання) грунтів днопоглиблювальних робіт на стан екосистем Керченської протоки - район звалища грунту було винесено з 1987 р в предпротокову зону Чорного моря на глибину 50 м в точку з координатами 44051 п.ш. і 36040 с.д.

|  |  |
| --- | --- |
| Отведение грунта с земснарядов: способы и их особенности | Проведення днопоглиблювальних робіт з використанням земснарядів часто супроводжується подальшим скиданням донних мулів до сусідніх акваторій. Існує кілька способів відведення видобутого грунту від земснарядів: 1) відведення пульпи по трубах ґрунтопроводу; 2) викид струменю пульпи; 3) навантаження видобутого грунту на баржу і вивезення за межі акваторії донно-поглиблювальних робіт (за [http://astrakhan-24.ru/news/society/ vzbalamutili\_volgu\_20448](http://astrakhan-24.ru/news/society/%20vzbalamutili_volgu_20448)). |

**6. Динаміка радіонуклідів у водних екосистемах після Чорнобильської аварії.**

Після Чорнобильської аварії потрапляння радіоактивного цезію-137 і стронцію-90 в водойми призвело до накопичення цих радіонуклідів у верхньому шарі донних відкладень. На сьогоднішній день більша частина радіоактивного цезію-137 залишається зв'язаною в шарі донних відкладень, які сформувалися в 1986 році після аварії на Чорнобильській АЕС. Ці відкладення дуже незначним чином обмінюються з придонною водою і майже не переходять до складу сучасної водної рослинності.

Слід відзначити, що у донних мулах цезію-137 в 4-5 разів більше, ніж стронцію-90. Проте, коефіцієнт накопичення у водних рослинах для цезію є значно нижчим, ніж для стронцію (через те, що цезій-137 знаходиться в імобілізованій формі, тоді як стронцій-90 - в обмінній формі, яка є легко доступною для рослин) і становить Кн цезію = 0,05, Кн стронцію = 0,21.

К накопичення = Вміст радіоізотопу в рослині

 Вміст радіоізотопу в мулі

Причиною низької концентрації стронцію у донних відкладеннях є зворотній перехід цих радіонуклідів з придонних мулів назад у воду. Так, через 19 років після Чорнобильської катастрофи вміст радіонуклідів у воді склав: цезію-137 = 0,016 Бк/л; стронцію-90 = 0,045 Бк/л. При цьому слід пам'ятати, що активність стронцію-90 перевищує показник активності цезію-137 в 2,8 рази.

Радіонукліди також накопичують і тварини, які мешкають у водоймах. Так, короп (*Cyprinus carpio*) накопичує більше стронцію, ніж цезію, а товстолобик білий (*Hypophthalmichhys molitrix*) - акумулює обидва радіонукліди однаково.

Досліди по виведенню радіонуклідів зі ставка - охолоджувача АЕС показали, що водорості *Cladophora fracta* і *Potamogeton natans* - накопичують багато радіонуклідів 3Н, 137Cs, 90Sr. Після їх вилучення з водойми - вода очищується, а водорості, які накопичили радіонукліди, підлягають похованню на спеціальних полігонах.



Ставок-охолоджувач Чорнобильської атомної станції - одна з найбільш сильно забруднених радіонуклідами водойм після аварії на АЕС (за http://chornobyl.in.ua/img/river/cooling-pond-chnpp.jpg).

**7. Обчислення запасів донних відкладень.**

Обчислення запасів донних відкладень (М) проводять за наступною формулою:

 М = HㆍS

 ρ

Де: М - запаси донних відкладень, кгㆍм2; Н – товщина шару донних відкладень, м; S - площа пробовідборника, м2; ρ - щільність донних відкладень, кг/м3.

**8. Використання донних відкладень в господарській діяльності людини.**

Перед використанням донних відкладень - проводять хімічний контроль рівня їх забрудненості. Рівень забруднення донних відкладень металами встановлюють за допомогою атомно-абсорбційного аналізу зразків; а рівень забруднення органічними речовинами - за допомогою хроматографії + мас-спектрометрії зразків донних відкладень. Нормативи забруднення донних відкладень залежать від складу донних відкладень (від процентного вмісту в них глинистих частинок і органічної речовини).

Після проведення хімічного аналізу донних відкладень - всі отримані концентрації забруднюючих речовин перераховують на рівень стандартних відкладень, що містять 10% органічної речовини і 25% глинистої фракції (частки, діаметром менше 2 мкм). Спеціальна таблиця дозволяє встановити рівень і клас небезпеки забруднення донних відкладень даною речовиною виходячи з концентрації цієї речовини в донних відкладеннях.

Для кожної забруднюючої речовини встановлено концентрації, які відповідають одному з чотирьох рівнів забруднення донних відкладень. Наприклад, для іонів кадмію:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Забруднююча речовина: | Рівень цільовий: | Граничний рівень: | Перевірочний рівень: | Рівень, який потребує втручання: |  |
| Кадмій | 0,8 мг/кг | 2 мг/кг | 7,5 мг/кг | 12 мг/кг |  |
|  ↔ ↔ ↔ ↔ ↔ І нижче: 0-й клас I-й клас II-й клас III-й клас і вище IV-й клас |

Шляхи подальшого використання донних відкладень визначаються результатами їх хімічного аналізу: чисті донні відкладення 0-го класу забруднення - використовуються для намиву територій під житлове будівництво і для відвалу в водні об'єкти; слабко забруднені донні відкладення 1-го класу – для намиву територій під житлове та промислове будівництво; помірно-забруднені донні відкладення 2-го класу - для намиву під будівництво промислових об'єктів; сильно і небезпечно забруднені донні відкладення 3-го і 4-го класів - підлягають захороненню в спеціально обладнаних відвалах або проходять детоксикацію і після цього використовуються для намиву територій.

Таблиця 1.

|  |
| --- |
|  **Класифікація видобутих донних відкладень**  Клас IV. Небезпечно забруднені відкладення Рівень втручання \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  Клас III. Сильно забруднені відкладення Перевірочний рівень \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  Клас II. Помірно забруднені відкладення Граничний рівень \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  Клас I. Слабкозабруднені відкладення Цільовий рівень \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_  Клас 0. Чисті відкладення  У відповідності з таблицею 1 для визначення чотирьох нормативних рівней концентрації забруднюючих речовин, вказані рівні забруднення донних відкладень розшифровуються наступним чином: Цільовий рівень. Якщо концентрації забруднюючих речовин нище цільового рівня, донні відкладення вважаються чистими. Такі відкладення відносяться до класу 0. Граничний рівень. Концентрації забруднюючих речовин до цього рівня представляють максимально прийнятний ризик як для здоров`я людей, так і для природи. Донні відкладення, концентрації забруднюючих речовин в яких знаходяться між цільовим та граничним рівнями, належать до класу I. Ці відкладення вважаються слабкозабрудненими. Перевірочний рівень. За певних умов забруднюючі речовини в донних відкладеннях, концентрації яких нище цього рівня, можуть чинити негативний вплив на чисте водне середовище. Донні відкладення з концентрацієй забруднюючих речовин між граничним та перевірочним рівнями належать до класу II. Вони вважаються помірно забрудненими. Рівень, який потребує втручання. Якщо концентрація забруднюючих речовин перевищує перевірочний рівень класу II, це вважається показником сильного забруднення донних відкладень. Донні відкладення з концентрацієй забруднюючих речовин між перевірочним рівнем та рівнем, який потребує втручання, належать до класу III. Забрудненість цих відкладень вважається від промірної до сильної. Донні відкладення, концентрація забруднюючих речовин в яких перевищує рівень, що потребує втручання, вважаються небезпечно забрудненими. Вони належать до класу IV. **Можливості використання донних відкладень**:- Донні відкладення класу 0 вважаються чистими. Вони без обмежень можуть використовуватись для намиву територій, відвалу у водні об`єкти та для любих інших цілей. - Донні відкладення класу I можуть використовуватись для намиву територій. В особливих випадках, якщо забруднення донних відкладень не перевищує допустимого рівня, дозволяється їх скидання до водних об`єктів за умови, що не погіршиться якість води. Дозвіл на скидання до водних об`єктів видається в установленому порядку Держспецінспекцієй по охороні моря та суміжних водних шляхів.- Донні відкладення класу II можуть використовуватись для намиву територій під будівництво промислово-комунальних зон, з врахуванням даних обстеження за усім комплексом показників.- Донні відкладення класу III та IV необхідно зберігати лише в спеціально обладнаному відвалі або вони подлягають переробці з виконанням комплексу захисних заходів проти вимивання забруднюючих речовин в навколишнє середовище. При витяганні та складуванні донних відкладень класів III та IV повинна проводитись оцінка впливу на навколишнє середовище, а також довгостроковий моніторинг водних об`єктів, які підлягають очищенню, та відвалів забруднених донних відкладень. Конструювання спеціально обладнаного відвалу донних відкладень III та IV класів, технологія та маршрути транспортування, а також програма долготривалого моніторинга повинні розроблятись в межах робочого проекту та узгоджуватись в установленому порядку в управлінні державної екологічної експертизи. При виконанні доннозаглиблювальних робіт та скиданні грунту з метою захоронення у водні об`єкти в обов`язковому порядку повинен виконуватись еколого-технологіний контроль за узгодженою з Держспецінспекцієй програмою. До слабко та помірно забруднених донних відкладень (класи I та II) при використанні їх для формування територій (після зневоднення та консолідації) застосовуються норми для оцінки забрудненості грунтів.НОРМИ ЯКОСТІ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ ДЛЯ РІЗНИХ РІВНЕЙ ЗАБРУДНЕННЯ Таблиця 2.**Критерії забруднення стандартних донних відкладень за концентраціями забруднюючих речовин в мг/кг сухої ваги**\*\*Стандартні відкладення мають наступний склад: 10% вмісту органічної речовини та 25% вмісту глинистої фракції (частинки діаметром < 2 мкм).--------------------------T--------T----------T-----------T--- ¦ Забруднююча речовина ¦Цільовий ¦Гранич- ¦Перевіроч- ¦Рівень, ¦ ¦ ¦рівень ¦ ний ¦ний ¦що ¦ ¦ ¦ ¦ рівень ¦рівень ¦потребує ¦ ¦ ¦ ¦ ¦ ¦втручання¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Важкі метали ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦Кадмій (Cd) ¦ 0,8 ¦ 2 ¦ 7,5 ¦ 12 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Ртуть (Hg) ¦ 0,3 ¦ 0,5 ¦ 1,6 ¦ 10 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Мідь (Cu) ¦ 35 ¦ 35 ¦ 90 ¦ 190 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Нікель (Ni) ¦ 35 ¦ 35 ¦ 45 ¦ 210 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Свинець (Pb) ¦ 85 ¦ 530 ¦ 530 ¦ 530 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Цинк (Zn) ¦ 140 ¦ 480 ¦ 720 ¦ 720 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Хром (Cr) ¦ 100 ¦ 380 ¦ 380 ¦ 380 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Миш`як (As) ¦ 29 ¦ 55 ¦ 55 ¦ 55 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Органічні галогени (ОГ) ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦ ¦ 0,1 ¦ ¦ 7 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ): ¦ ¦ Нафтален, бензо(а)антрацен, бензо(а)перилен, бензо(а)пірен, ¦ ¦ фенантрен, індено(1.2.3-ц)пірен, антрацен, бензо(к)флюорантен, ¦ ¦ хризен, флюорантен ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦Сума 10 ПАВ ¦ 1 ¦ 1 ¦ 10 ¦ 40 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Речовини, що містять хлор ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦Трихлоретен ¦ 0,001 ¦ ¦ ¦ 60 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гексахлоретан ¦ 0,01 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Дихлорбензол ¦ 0,01 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Трихлорбензол ¦ 0,01 ¦ 0,3 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Тетрахлорбензол ¦ 0,01 ¦ 0,3 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Пентахлорбензол ¦ 0,0025 ¦ 0,3 ¦ 0,3 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гексахлорбензол ¦ 0,0025 ¦ 0,004 ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Бензоли, що містять хлор ¦ ¦ ¦ ¦ 30 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Поліхлорбіфеніли ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦ПХБ-28 ¦ 0,001 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-52 ¦ 0,001 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-101 ¦ 0,004 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-118 ¦ 0,004 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-138 ¦ 0,004 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-153 ¦ 0,004 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ПХБ-180 ¦ 0,004 ¦ 0,004 ¦ 0,03 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Сума 6 ПХБ ¦ 0,02 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Сума 7 ПХБ ¦ ¦ ¦ 0,2 ¦ 1 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Нафтопродукти ¦ 180 ¦ 1000 ¦ 3000 ¦ 5000 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Органічні хлор пестициди ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦Алдрин ¦ 0,0025 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Диелдрин ¦ 0,0005 ¦ 0,02 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Алдрин+Диелдрин ¦ ¦ 0,04 ¦ 0,04 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Ендрин ¦ 0,001 ¦ 0,04 ¦ 0,04 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Дрини ¦ ¦ ¦ ¦ 4 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ДДТ (вкл. ДДД та ДДЕ) ¦ 0,0025 ¦ 0,01 ¦ 0,02 ¦ 4 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦альфа-Ендосульфан ¦ 0,0025 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦альфа-Ендосульфан+сульфат¦ ¦ 0,01 ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦альфа-ГХЦГ ¦ 0,0025 ¦ ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦бета-ГХЦГ ¦ 0,001 ¦ ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦гамма-ГХЦГ (линдан) ¦0,00005 ¦ 0,001 ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ГХЦГ-сполуки ¦ ¦ ¦ ¦ 2 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гептахлор ¦ 0,0025 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гептахлорепоксид ¦ 0,0025 ¦ ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гептахлор+епоксид ¦ ¦ 0,02 ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Хлордан ¦ 0,01 ¦ 0,02 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Гексахлорбутадієн (ГХБ) ¦ 0,0025 ¦ 0,02 ¦ 0,02 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Сума пестицидів + ГХБ ¦ ¦ ¦ 0,1 ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦ Хлорфеноли ¦ +-------------------------T--------T----------T-----------T---------+ ¦Монохлорфенол ¦ 0,0025 ¦ 0,07 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Дихлорфенол ¦ 0,003 ¦ 0,003 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Трихлорфенол ¦ 0,001 ¦ 0,1 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Тетрахлорфенол ¦ 0,001 ¦ 0,09 ¦ ¦ ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Пентахлорфенол ¦ 0,002 ¦ 0,02 ¦ 5 ¦ 5 ¦ +-------------------------+--------+----------+-----------+---------+ ¦Сума хлорфенолів ¦ ¦ ¦ ¦ 10 ¦ L-------------------------+--------+----------+-----------+---------- Таблиця 3.**Критерії забруднення нестандартних донних відкладень\***\*До нестандартних відносяться донні відкладення з вмістом глинистої фракції (< 2 мкм) більше 25% та вмістом органічних речовин до 30%.  -------------------------T--------------------T-------------- ¦ Найменування речовини:¦ Цільовий рівень ¦Рівень втручання ¦ ¦ ¦ (не забруднений), ¦(небезпечно забруд- ¦ ¦ ¦ мг/кг сухої ваги ¦ нені відкладення), ¦ ¦ ¦ ¦ мг/кг сухої ваги ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Кадмій (Cd) ¦ 1,2 ¦ 18,4 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Хром (Cr) ¦ 100 ¦ 380 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Мідь (Cu) ¦ 46,6 ¦ 253 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Свинець (Pb) ¦ 105 ¦ 655 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Ртуть (Hg) ¦ 0,3 ¦ 11,1 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Нікель (Ni) ¦ 35 ¦ 210 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Цинк (Zn) ¦ 170 ¦ 874 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Миш`як (As) ¦ 37 ¦ 70,2 ¦ +------------------------+--------------------+---------------------+ ¦Нафтовуглеводні (НВВ) ¦ 150 ¦ 15000 ¦ L---------------------+--- --------------+-------------------¦ Для перерахунку концентрацій забруднюючих речовин в нестандартних донних відкладеннях на концентрації їх в стандартних донних відкладеннях використовуються методи перерахунку, наведені в п. 5.2.1 (важкі метали та миш`як) і в п. 5.2.2 (нафтові вуглеводні - НВВ). При вмісті органічних речовин в донних відкладеннях більше ніж 30% - приймається 30.   5.2.1. Для перерахунку вмісту важких металів та миш`яку необхідно використовувати наступну формулу:  (a + b x 25 + c x 10) N1 = N x -------------------------------------------------------------------, (a + b x глинисті частинки + c x органіч. речовина) де: N1 - виправлена концентрація; N - виміряна концентрація; (a + b x 25 + c x 10) – поправочний коефіцієнт для приведення концентрації до стандартних донних відкладень; a, b та c - константи, які залежать від типу металів. Таблиця 4.**Константи для виправлення виміряного вмісту для важких металів та миш`яку**  -----------------T----------------T----------------T--------- ¦ Метал ¦ a ¦ b ¦ c ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Цинк (Zn) ¦ 50 ¦ 3 ¦ 1,5 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Мідь (Cu) ¦ 15 ¦ 0,6 ¦ 0,6 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Хром (Cr) ¦ 50 ¦ 2 ¦ 0 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Свинець (Pb) ¦ 50 ¦ 1 ¦ 1 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Кадмій (Cd) ¦ 0,4 ¦ 0,007 ¦ 0,021 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Нікель (Ni) ¦ 10 ¦ 1 ¦ 0 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Ртуть (Hg) ¦ 0,2 ¦ 0,0034 ¦ 0,0017 ¦ +----------------+----------------+----------------+----------------+ ¦Миш`як (As) ¦ 15 ¦ 0,4 ¦ 0,4 ¦ L--------------+--------------+---------------+--------------¦  5.2.2. Метод перерахунку для органічних речовин: 10 N1 = N x -------------------------------, % органічна речовина де: N1 - виправлена концентрація; N - виміряна концентрація; 10 - коефіцієнт виправлення для стандартних донних відкладень; % органіч. речовина - якщо % органічної речовини меньше ніж 2% - то використовується поправочний коефіцієнт 2; а якщо % органічної речовини більше ніж 30% - то використовується поправочний коефіцієнт 30. \*Примітки:(1) Концентрація кожної забруднюючої речовини класифікується після перерахунку у відповідності з вказаними методами на концентрацію в стандартних доних відкладеннях. Клас відкладень визначається за забруднючою речовиною, яка попадає в найвищий клас забруднення.(2) Якщо концентрація не більше ніж двох забруднюючих речовин перевищує рівень на 50% (не більше), то таке перевищення можливо не враховувати. Це положення не поширюється на ПАР. |

**7. Вплив дампінгу грунтів на стан морських екосистем (цитовано за Горун, 2015).**

Дослідження Ф.А. Гейдарова і С.Ю. Кузнєцова на математичній моделі показали, що вплив грунту, що скидається у воду, на гідрохімічний стан морських вод є короткочасним. Проте, результати досліджень реальних водойм дозволили виявити довготривалий хімічний вплив грунтів, що скидаються у водойму, на хімічний склад води. Найбільш істотним виявилося підвищення вмісту фосфатів (в тому числі і в вегетаційний період, коли вони практично відсутні в воді) в придонному шарі всього полігону. Максимальні значення концентрації спостерігалися в центральній частині відвалу і становили 30-53 мкг/дм3. У придонному горизонті максимальна концентрація нафтових вуглеводнів в районі відвалу в окремі періоди була в 2 рази вище їх середнього максимального вмісту за межами дільниці скидів. Щодо важких металів - ефекти довготривалого впливу на водне середовище були зафіксовані тільки по міді і свинцю. Так, наприклад, вміст у воді свинцю в придонному горизонті в центрі відвалу в 4-5 разів перевищував фонові значення, крім того, в межах всього полігону його придонні концентрації майже в два рази перевищували вміст в поверхневому шарі. Зростання концентрацій забруднюючих речовин у воді після скидання призводить до зменшення вмісту розчиненого кисню і в деякій мірі значень pН, збільшення показників біохімічного споживання кисню (БПК), розвитку дефіциту кисню, інколи - до його повного виснаження.

Згадані зміни умов середовища відображаються на стані планктонних і донних біоценозів, які відчувають зазвичай негативний вплив. Вплив скидів на нейстонних гідробіонтів незначний і спостерігається в момент скидання як механічна дія. У разі утворення поверхневої плівки при скиданні матеріалів, забруднених нафтою, поверхнево-активними і іншими речовинами, знижується газообмін на межі повітря-вода. Це призводить до загибелі личинок безхребетних тварин, ікри, личинок і мальків риб, а також викликає збільшення чисельності нафтоокилюючих мікроорганізмів. Вплив дампінгу на планктон пов'язаний в основному з надходженням до води великої кількості зважених речовин, біогенних і органічних речовин. Вплив на фітопланктон характеризується зниженням загального числа видів (в 2-5 разів). У районах днопоглиблення, а також на мілководних відвалах (при різкому і тривалому зниженні прозорості води) чисельність і біомаса істотно знижуються - у 2-7 разів (на відміну від глибоководних ділянок дампінгу грунту, де часто спостерігається «ефект добрива»).

При тривалому проведенні днопоглиблювальних робіт може порушуватися сезонна динаміка біомаси. Чисельність фітопланктону може залишатися високою за рахунок переважання нових домінуючих видів. В цілому в районі днопоглиблення, а також на мілководних відвалах грунту відбувається зниження функціональної активності фітопланктону, а в глибоководних районах відвалу грунту - стимуляція спільноти надходженням в воду біогенних речовин з грунтом, що скидається. У зоні підвищеної каламутності, незалежно від характеру робіт, завжди відбувається скорочення числа видів зоопланктону всіх таксономічних груп (до 45-60% від вихідного). Основні втрати припадають на частку седиментаторів і фільтраторів, максимально - на безпанцирних коловерток (роди *Synchaeta, Polyarthra, Conochilus*) і дещо менше - дрібних кладоцер (з родів *Bosmina, Chydorus, Daphnia*). Найбільш стійкими до впливу підвищеної каламутності води є копеподи. Відповідно, в співтоваристві скорочується частка «мирних» форм і зростає частка «хижаків». У складі планктону короткочасно з'являються придонні форми. Одночасно збільшується середній розмір особини співтовариства. Відбувається порушення сезонного ходу динаміки чисельності та біомаси співтовариства.

В районі днопоглиблення чисельність і біомаса зоопланктону знижуються, в порівнянні з вихідними, в кратності від двох до кількох десятків, а в деяких випадках - і сотень разів. Найбільшою мірою це проявляється в осінній період на тлі природного сезонного зниження кількісних показників спільноти. Вплив скидів на бентосні організми виражений сильніше, оскільки вони тривалий час перебувають в тісному контакті зі скинутими грунтами. Згідно робіт, що проводилися на звалищах грунту в Чорному морі, при регулярних і часто повторюваних скидах незабрудненого грунту іншого гранулометричного складу, ніж донні відкладення оточуючих акваторій, відбувається швидка перебудова донного біоценозу відповідно до характеру нового біотопу і можуть з'являтися домінуючі види. Так, домінування 1-2 видів організмів спостерігалося на звалищах грунту в Чорному морі. На звалищі грунту Одеського порту в біоценозі переважав молюск *Муа arenaria*, біомаса якого досягала 640 г/м2 (на три порядки більше, ніж за межами відвалу). На Іллічівському звалищі починали домінувати мідії. Їх біомаса за межами відвалу коливалася від 0,3 до 13 г/м2, а на відвалі досягала 2500 г/м2.

|  |  |
| --- | --- |
| http://www.zoofirma.ru/images/knigi/0979/0832.jpgМолюск *Муа arenaria* переважає в біоценозі на звалищі грунту Одеського порту (за <http://www.zoofirma.ru/knigi/gidrobiologija/9484-peschanaja-rakushka-mua-arenaria.html>). | https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3a/Mytilus_edulis-Nl.jpgМідії переважали на звалищі грунту Іллічівського порту (за https://yandex. fr/images/search?img\_url). |

Вплив скидання грунту на донні біоценози може бути і більш значним, що призводить до повного зникнення видів зі складу біоценозу. Так, в Чорному морі кількість видів на відвалі ґрунту Одеського порту зменшилася з 49 до 23, в Іллічівському районі - з 48 до 28 і в Григор'ївському - з 34 до 21. Дія скидів на донні біоценози зачіпає не тільки склад співтовариства в результаті зміни фізичних характеристик вихідного субстрату, але може обумовлювати і токсичні ефекти. Найменш небезпечним є скидання чистих грунтів, які збігаються за своїм характером з тими, на які вони зсипаються. В цьому випадку відбувається тільки засипання тварин, що живуть в даному районі. При цьому гинуть як усі прикріплені, так і дрібні малорухливі форми.

При скиданні грунтів, що відрізняються за своїми фізичними характеристиками від того, на який їх зсипають, відновлення донної фауни ускладнюється. На новому субстраті вже не можуть оселитися місцеві форми, і реколонізація здійснюється завдяки осіданню пелагічних личинок інших видів тварин, принесених течіями з прилеглих районів, де є подібний тип ґрунту, і в якійсь мірі внаслідок міграції дорослих особин. Це призводить до зміни видового складу донного співтовариства. Зміна видової структури і зміна домінуючих форм донних біоценозів тягнуть за собою скорочення величин чисельності та біомаси. Згубний вплив на донні співтовариства має високий вміст зважених речовин, що виникає при дампінгу. Особливо чутливими до зважених речовин є дрібні організми; навіть при концентрації 44 мг/дм3 на 10% скорочується швидкість росту молоді двостулкових молюсків. Лабораторні експерименти показали, що при концентрації зважених речовин близько 100 мг/дм3 скорочується ступінь виживання личинок оселедця.

Дампінг грунту завдає великої шкоди іхтіофауні, включаючи промислову, здійснюючи на неї як прямий, так і не прямий згубний вплив. Прямий вплив має короткочасний характер і виражається в ушкодженні зябер риб зваженими частинками грунту, в збідненні складу і зниженні чисельності іхтіопланктону, погіршенні якості водного середовища в зоні підвищеної каламутності. Останнє полягає в знищенні запасів кормової бази, руйнуванні нерестовищ і скороченні нагульних площ. Великі обсяги скидання і кількості зваженої речовини, що при цьому утворюється, впливають далеко за межами відведеної для цих цілей площ дна. Таким чином, донні співтовариства відчувають тривалий хронічний вплив, який призводить до деградації біоценозу, що виражається в збідненості видового складу, а також часто в зниженні чисельності і біомаси організмів, зміні вікової структури популяцій. Наслідки скидання грунту на планктонні організми носять короткочасний характер і пов'язані із зоною короткоперіодного впливу (цитовано за Горун, 2015).

**8. Очищення донних відкладень від забруднюючих речовин.**

Очищення поверхневих вод від забруднюючих речовин часто не дає бажаного результату через повторний перехід забруднюючих речовин з донних мулів в воду. Тому, крім очищення поверхневих вод - необхідно проводити очистку також і донних відкладень. Методи очищення донних мулів від забруднюючих речовин: а) за допомогою земснаряду відбирають донні мули, які потім або очищають від забруднюючих речовин, або ховають на спеціальних полігонах; б) проводять біоремедіацію донних мулів: або підселюють організми, які забезпечують деструкцію забруднюючих речовин певного типу, або - підселюють організми-гіпернакопичувачі відповідних речовин (після періоду зростання і накопичення токсинів - дані організми ховають на спеціальних полігонах). Наприклад, після Чорнобильської аварії в водоймах накопичилися радіонукліди цезію та стронцію. Підсаджування в такі водойми водоростей-гіпернакопичувачів радіонуклідів - *Cladophora fracta* і *Potamogeton natans* - дозволило в значній мірі очистити водойми від радіоактивного цезію і стронцію.

|  |  |
| --- | --- |
| https://razottoli.files.wordpress.com/2011/12/cladophora-in-mid-tidal-pool-bailey-island-april-20-2010-3.jpgВодорость кладофора (*Cladophora fracta*) - гіпернакопичувач радіонуклідів (за <https://ru.wikipedia.org/wiki/>). | Рдест плавающийВодорость рдест плаваючий (*Potamogeton natans*) - гіпернакопичувач радіонуклідів (за <https://ru.wikipedia.org/wiki/>). |

Тривало забруднені екосистеми мають сформовані співтовариства мікроорганізмів для деструкції органічних забруднюючих речовин в складі донних відкладень. Так, в донних відкладеннях затоки Орхус-Бугг (недалеко від Данії) дослідниками було знайдено екосистему з бактерій - приповерхневих і глибинних мешканців донних мулів, які спільними зусиллями руйнували органічні речовини донних відкладень: бактерії, які були виявлені в глибині цих відкладень - без доступу кисню окисляли сірководень, що виділився при руйнуванні органічних речовин, при цьому вивільнені електрони по спеціальних відростках-піліях надходили до бактерій в вищерозташовані шари донних відкладень (т.т. до бактерій, які мали доступ до кисню); при цьому відбувалася реакція: 4е- + 4Н+ + О2 → 2Н2О.



Зразок досліджених вченими донних відкладень з затоки Орхус-Бугг (за http://novostey.com/science/news207116.html).

**Контрольні питання:**

1. Гідрологічні геохімічні бар’єри.

2. Швидкість переходу забруднюючих речовин з води в донні відкладення. Вплив аквальної біоти

 на швидкість означеного переходу.

3. Умови зворотнього руху забруднюючих речовин з донних відкладень у воду.

4. Методи очищення донних відкладень від забруднюючих речовин.

5. Санітарно-гігієнічні нормативи оцінки рівня небезпеки донних відкладень.

6. Можливі шляхи використання донних відкладень, забруднених хімічними речовинами.

**Література:**

1. Горун В.В. Оптимизация дампинга грунтов на украинской части шельфа Чёрного моря. Диссертация на соискание научной степени кандидата географических наук. Одеса, 2015. 281 с.

2. Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. 2011 г. <http://www.bestpravo.ru/leningradskaya/ew-pravo/y6p.htm>.

3. Чекренев С.А. Исследование донных отложений поверхностных водоемов и обезвреживание их от тяжелых металлов. Диссерт. http://www.dissercat.com/content/issledovanie-donnykh-otlozhenii-poverkhnostnykh-vodoemov-i-obezvrezhivanie-ikh-ot-tyazhelykh

4. Клёнкин А.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Темердашев З.А. Обоснование обобщающего показателя качества экологического состояния донных отложений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. - № 8. Т. 73. – С. 11 - 14.

5. Коломийцев Н.В., Щербаков А.О., Мюллер Г. Методика исследования загрязнения рек Московского региона тяжёлыми металллами. В зб. «Жизнь Земли». № 30. М.: МГУ, 1997. - С. 164 -171.

6. Ларина Н.С., Шелпакова Н.А., Ларин С.И., Дунаева А.П. Оценка химико-экологического состояния водоёмов по результатам анализа вод и донных отложений // Успехи современного естествознания. – 2008. – № 7 – стр. 56-58.

7. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость. ГОСТ 17.1.5.01-80.