

УДК 543.3:535.379

**В.В. Гончарук<sup>1</sup>, В.Б. Лапшин<sup>2</sup>, А.О. Самсони-Тодоров<sup>1</sup>,  
В.Ф. Коваленко<sup>1</sup>, А.Л. Морозова<sup>3</sup>, К.О. Зарицкий<sup>1</sup>,  
А.В. Сыроешкин<sup>2</sup>**

**КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ МОРСКОЙ  
ВОДЫ В АКВАТОРИИ КАРАДАГСКОГО ПРИРОДНОГО  
ЗАПОВЕДНИКА**

<sup>1</sup>Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

<sup>2</sup>Федеральное государственное учреждение "Институт  
прикладной геофизики им. Е.К.  
Федорова", г. Москва, Россия;

<sup>3</sup>Карадагский природный заповедник НАН Украины, г. Феодосия

*Проведена комплексная оценка токсичности морской воды в акватории Карадагского природного заповедника. Характеристика аэрозолей морской поверхности, результаты биотестирования с помощью ракообразных *Artemia salina* L. глубинных и поверхностных проб морской воды, а также их химические параметры хорошо согласовались и указывали на антропогенное загрязнение исследуемой акватории. Изученные количество и размер аэрозолей в атмосфере, непосредственно на побережье, при помощи приборов Кластер<sup>®</sup>-1 позволили определить степень загрязнения морской воды.*

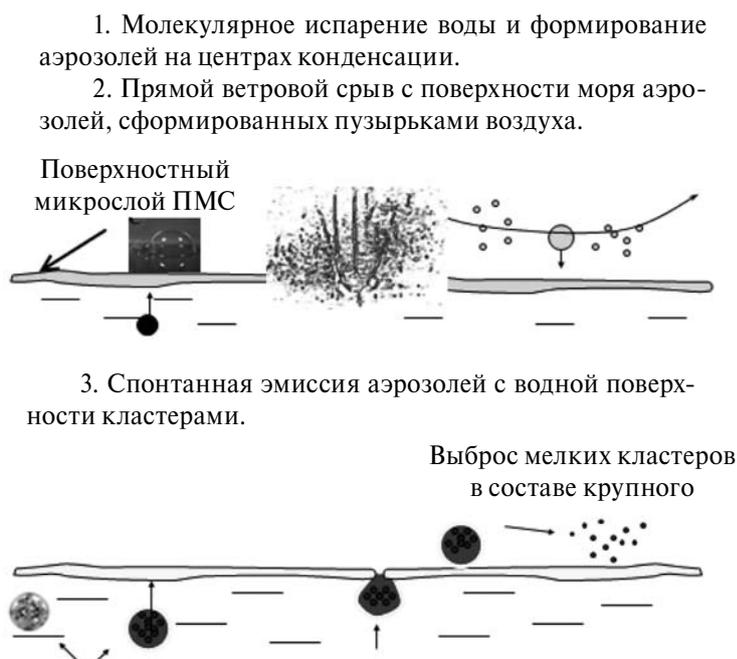
**Ключевые слова:** антропогенное загрязнение, механизм спонтанной генерации (эмиссии) аэрозолей, результаты биотестирования, степень загрязнения морской воды.

**Введение.** Аэрозольные частицы субмикронного и микронного размеров присутствуют в широком диапазоне концентраций в тропосфере, включая приземный и приземный слои [1 – 3]. В той или иной географической области могут существовать частицы различного состава и структуры. Над морскими акваториями преобладает аэрозоль морского происхождения, над аридными зонами в основном присут-

© В.В. Гончарук, В.Б. Лапшин, А.О. Самсони-Тодоров, В.Ф. Коваленко, А.Л. Морозова, К.О. Зарицкий, А.В. Сыроешкин, 2013

*ISSN 0204–3556. Химия и технология воды, 2013, т.35, №3*

ствуют терригенные частицы [4, 5]. Аэрозоли с морской поверхности воды могут образовываться разными путями: от прямого ветрового срыва капель с волнующейся поверхности моря до диспергирования водной поверхности при разрушении пузырьков и за счет спонтанной эмиссии аэрозолей с водной поверхности гигантскими гетерогенными кластерами (рис. 1).



*Рис. 1. Механизм спонтанной генерации аэрозолей с водной поверхности, невозмущенной внешним механическим воздействием.*

Чаще существуют несколько параллельно протекающих процессов генерации аэрозольных частиц; тот или иной процесс может вносить относительно больший вклад в формирование аэрозолей при определенных гидрометеорологических условиях. В свою очередь, аэрозольные частицы непосредственно связывают дисперсный и химический составы морской воды, характерной для данной акватории. Образование морского аэрозоля — это естественный процесс, протекающий постоянно, независимо от географического положения и характеристик акватории.

Состав аэрозоля прибрежных районов эпиконтинентальных морей, в частности Черного моря, намного зависит от территориальных источников загрязнения, расположенных очень близко, и смены розы

ветров, которая может полностью изменить элементные профили. Даже при доминантном вкладе морского источника, влияние речных и городских сточных вод приводит к варьированию содержания химических элементов в аэрозоле в пределах двух порядков в течение синоптического периода [6–8]. Влияние на состав приводного аэрозоля оказывают не только естественные морские процессы, но и деятельность городских и портовых хозяйств. Техногенные элементы попадают в объемную морскую воду и включаются в процессы выноса морскими аэрозолями в надводный слой атмосферы.

В регионах с повышенными антропогенной нагрузкой на акватории и уровнями выбросов бытовых отходов, отходов производств, сточных вод, аварийных сбросов токсических веществ возрастает концентрация загрязняющих веществ в водной среде на границах раздела фаз (дно, поверхностный микрослой). Морской аэрозоль, переносимый воздушными потоками, при определенных гидрометеорологических условиях может являться вторичным поставщиком содержащихся в нем элементов в береговые зоны морей [9–13]. На токсичность аэрозолей, поставляемых поверхностью морей и океанов, указывают многие исследователи в связи с переносом из воды в воздух биотоксинов микроводорослей [14, 15]. Изменение химического состава поверхностного микрослоя моря влечет за собой подавление массового теплообмена на границе гидросфера – атмосфера и изменение спектра альбедо. В массопереносе вещества на границе вода – воздух участвуют наномикронные аэрозоли, которые способны к транспортировке в высокие слои атмосферы, где становятся потенциальными ядрами конденсации. Мультикомпонентный состав аэрозолей может включать токсические вещества и транспортировать их в воздух прибрежной зоны.

Экологическое состояние реакционных и заповедных акваторий Крыма требует постоянного мониторинга, так как от этого зависит и здоровье отдыхающих, и сохранение видового разнообразия морских гидробионтов.

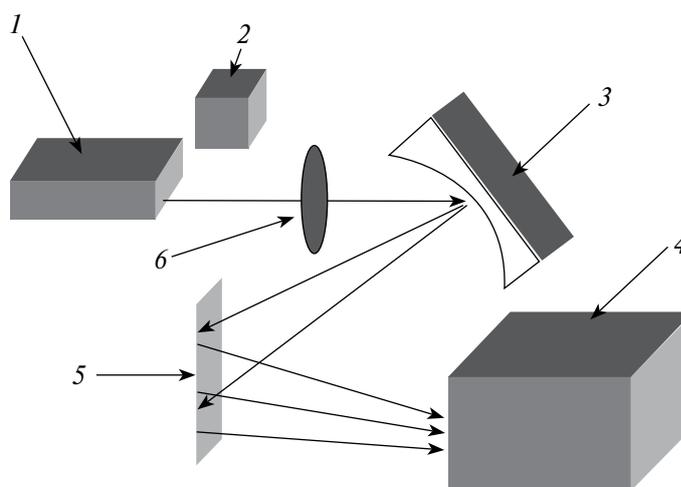
Цель данной работы – оценка динамики качества морской воды, в частности ее токсичности, в акватории Карадагского заповедника методами регистрации размеров и количества аэрозольных частиц, исходящих с водной поверхности, и биотестирование поверхностных и глубинных проб морской воды.

Пробы, отобранные в зонах измерения аэрозолей, сравнивали

между собой, проводили их корреляцию для дальнейшего использования аэрозольной дозиметрии в оценке экологических характеристик водной среды. Кроме того, необходимо было исследовать зависимость численности обитающих в районе Карадага промысловых видов рыб и моллюсков от качества морской воды, измеренной применяемыми методами.

**Методика эксперимента.** При оценке экологического состояния акватории Черного моря в районе Карадага применяли комплексный подход: измеряли количество и размер аэрозолей с поверхности морской воды, осуществляли ее биотестирование и определяли химический состав в фиксированных местах.

Размерно-количественную характеристику аэрозолей [16, 17], представляющую собой суммарную пробу всех аэродисперсных частиц, генерируемых морской поверхностью в пунктах их регистрации, определяли лазерным малоугловым измерителем дисперсности Кластер®-1 (рис. 2).



*Рис. 2. Схема прибора Кластер®-1, адаптированного для измерения аэрозолей: 1 – лазер; 2 – фотодиод; 3 – зеркальный объектив; 4 – WEB-камера; 5 – экран; 6 – исследуемая среда.*

Принцип работы данного прибора основан на методе малоуглового рассеяния лазерного света на ансамбле частиц плоской электромагнитной волны (при углах  $\sin(\varphi) = \varphi$ ). Он прошел полевые испытания (при широком диапазоне температур) в лаборатории и открытом море. Его особенностью является возможность регистрации размерных спектров частиц дисперс-

ной фазы по 458 размерным группам в диапазоне до 100 мкм.

Экологическое состояние акватории Карадагского природного заповедника исследовали в течение двух лет. Места отбора проб морской воды и измерения аэрозолей указаны на карте (рис. 3). Пробы отбирали с поверхности моря при помощи сетки Гаррета и из однометровой глубины на расстоянии 800 – 1500 м от береговой зоны расположения прибора Кластер®-1 по азимуту направления ветра. Места отбора проб воды ориентировали по стационарным буйам, которые соответствовали акваториям заповедника (см. рис. 3). Пробы воды доставляли в лабораторию для биотестирования.



— направление ветра от места отбора проб до точки измерения аэрозолей

Рис. 3. Карта отбора проб в районе Карадагского природного заповедника: буй № 3 – мыс Мальчин, буй № 5 – бухта Южная Сердоликовая, буй № 8 – бухта Львиная, буй № 10 – скала Иван Разбойник.

Для оценки токсичности морской воды использовали лабораторную культуру морских ракообразных *Artemia salina* L. [18, 19]. Методика биотестирования базируется на определении разницы между гибелью личинок (науплиусов) артемий в тестируемой воде (опыт) и воде, которая не содержит токсических веществ (контроль). Критерием токсичности является достоверное снижение количества личинок в опыте в течение 72 ч в сравнении с контролем. Подготовка к биотестированию с использованием науплиусов артемий включает процедуры обработки яиц для выклева личинок и получения тест-организмов одного возраста. Результаты биотестирования засчитывали, если температура воды в посуде с личинками артемий составляла 18 – 22°C, летальная концентрация ЛК<sub>50-24</sub> для личинок находилась в интервале (7,6 ± 1,8) мг/дм<sup>3</sup> бихромата калия. Количество погибших тест-организмов в контроле

не превышало 10%. При гибели науплисов *Artemia salina* L в количестве 50% и более считается, что тест-организмы испытывают острое токсическое действие морской среды, если же гибнет от 20 до 40% – хроническое.

Измерения проводили с доверительной вероятностью 95% при доверительном интервале  $\pm 2$ .

Химический анализ проб морской воды осуществляли при помощи стандартных химических методик.

**Результаты и их обсуждение.** Многочисленные измерения аэрозолей были проведены на высоте одного метра над уровнем моря в районах, указанных на карте (см. рис. 3). Среднее количество аэрозолей в единице объема для этих точек (отмеченных соответствующими буями) составляло (см<sup>-3</sup>): мыс Мальчин – 0,4; бухта Южная Сердоликовая – 5,2; бухта Львиная – 6,2; скала Иван Разбойник – 868 (рис. 4).

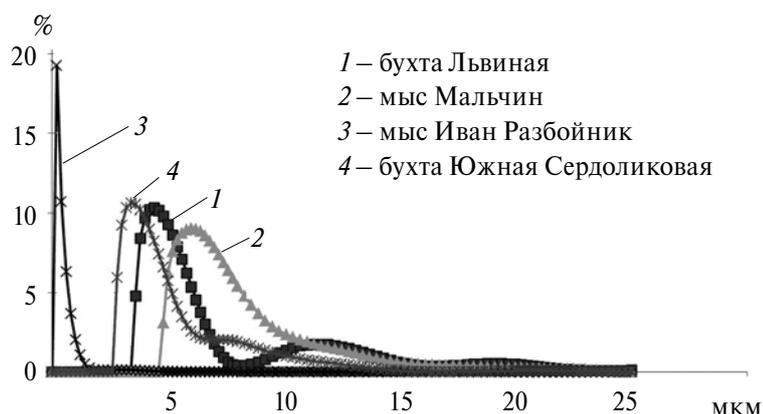


Рис. 4. Относительное изменение (%) количества размерных (мкм) аэрозолей, отобранных в разных точках Карадагского побережья.

В этих же точках были отобраны пробы морской воды, на которых и проведены биотестирование и химический анализ. Так, из данных табл. 1 видно, что водная экосистема испытывает антропогенное загрязнение токсическими веществами. Это выражается в достоверной гибели тест-организмов от 40 до 100% в зависимости от места нахождения забора проб воды ( $n = 5$ ;  $P < 0,05$ ). Результаты биотестирования морской воды из акватории природного заповедника получены с помощью *Artemia salina* в августе 2009 и 2010 гг. По мере удаления от п.г.т. Коктебеля смертность

тест-организмов снижается с 100 до 60% (поверхностные пробы воды) и с 80 до 40% (глубинные пробы воды) по направлению от мыса Мальчин до усадьбы Карадагского природного заповедника НАН Украины. По данным биотестирования, можно утверждать, что морская вода в акватории заповедника оказывает токсическое воздействие на биоту.

Сравнивая результаты измерения аэрозолей, полученные в соответствующих точках побережья акватории Карадагского заповедника с одной стороны, и данные, полученные биотестированием – с другой, впервые была изучена закономерная зависимость характеристик аэрозолей от степени токсичности морской воды. Таким образом, измеряя количество и размер аэрозолей при помощи прибора Кластер®-1 в атмосфере прибрежных зон, можно определить степень загрязнения водной среды.

Токсичность исследуемой морской воды для ракообразных *Artemia Salina* колебалась от хронической до острой. Наименьшая токсичность обнаруживалась ближе к усадьбе Карадагского природного заповедника у мыса Иван Разбойник, наибольшая – у мыса Мальчин, который приближен к Коктебелю. Совпадение результатов биотестирования за 2009 и 2010 гг. показало некоторое улучшение экологического состояния акватории заповедника.

Результаты аэрозольных измерений и биотестирования подтверждаются данными химического анализа (табл. 2). Так, у мыса Мальчин концентрации алюминия в 2,2, а кадмия в два раза превышают допустимые показатели. Содержание же общего органического углерода в морской воде в 4,2 раза выше ПДК. По мере удаления от Коктебеля концентрации загрязняющих токсических веществ снижаются и приближаются к допустимым уровням, кроме показателей общего органического углерода, содержание которого в поверхностных пробах воды превышает ПДК. Сравнивая химические показатели поверхностных и глубинных проб морской воды, можно заключить, что на поверхности концентрируются токсические вещества, которые с аэрозолями могут выноситься в атмосферу.

**Выводы.** Таким образом, комплексная оценка экологического состояния акватории Карадагского природного заповедника показала загрязнение морской воды в связи с антропогенным влиянием Коктебеля. Результаты аэрозольных измерений, биотестирования и химического анализа свидетельствуют о неблагоприятном экологическом состоянии морской экосистемы в данной акватории Черного моря.

Таблица 1. Результаты биотестирования морской воды в акватории Карадагского природного заповедника (2009 – 2010 гг.)

Показатель смертности, %	Поверх- ностная проба	Глубин- ная проба	Поверх- ностная проба	Глубин- ная проба	Поверх- ностная проба	Глубин- ная проба	Поверх- ностная проба	Глубин- ная проба	Контроль (искус- ственная морская вода)
	мыс Мальчин	бухта Южная Сердоликская	бухта Львиная	мыс Иван Разбойник					
Погибшие особи в 2009 г.	100	100	70	50	60	40	50	40	10
То же в 2010 г.	80	60	70	50	50	40	40	20	10

Таблица 2. Химический состав морской воды акватории Карадагского природного заповедника (2009 г)

Вещество, мг/дм <sup>3</sup>	Требования НД, не более	ПММ	ГММ	ПБС	ГБС	ПБЛ	ГБЛ	ПМР	ГМР
Алюминий,	0,5	0,11	0,07	0,12	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09
Кадмий	0,001	0,002	0,0004	0,001	<0,0003	0,0015	<0,0003	0,0004	<0,0003
Свинец	0,03	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Общий ор- ганический углерод	3,0	12,74	2,38	7,45	2,47	8,59	2,65	7,21	2,48
ПАВ	0,2	0,07	<0,05	0,05	<0,05	0,07	0,07	0,07	<0,05

Примечание: ПММ, ГММ – поверхностная и глубинная пробы воды у мыса Мальнин; ПБС, ГБС – то же в бухте Южная Сердоликовая; ПБЛ, ГБЛ – то же в бухте Львиная; ПМР, ГМР – то же у скалы Иван Разбойник.

**Резюме.** Проведено комплексну оцінку токсичності морської води в акваторії Карадазького природного заповідника, які тривали на протязі двох років. Характеристика аерозолію з морської поверхні, данні біотестування за допомогою морських ракоподібних *Artemia salina* L. поверхневих та глибинних зразків морської води, а також їх хімічні параметри добре погоджувалися і вказували на антропогенне забруднення досліджуваної акваторії. Доказано, що кількісний і розмірний аналіз аерозолів за допомогою апаратів серії Кластер®-1 в атмосфері, безпосередньо на узбережжі, дає можливість оцінювати ступінь забруднення води.

*V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, A.O. Samsoni-Todorov, V.F. Kovalenko,  
A.L. Morozova, K.O. Zaritsky, A.V. Syroeshkin*

## **THE COMPLEX ASSESSMENT OF TOXICITY OF SEA WATER KARADAG NATURE RESERVE**

### Summary

The complex assessment of toxicity of sea water Karadag Nature Reserve was carried out. The characteristic of aerosols from a sea surface, results of biotesting using crustacean *Artemia salina* L. deep and superficial tests of sea water, and their chemical parameters well coordinated and pointed to anthropogenous pollution of the studied area. Quantity and size of aerosols in the atmosphere directly on the coast obtained with instrumentation device Klaster®-1 allowed to judge the extent of pollution of sea water.

### Список использованной литературы

- [1] *Buseck P.R., Lyposfai M.* //Proc. Natl. Acad. Sci. U S A. – 1999. – **96**, N 7. – P. 3372 – 3379.
- [2] *Alves C.A.* //An Acad. Bras. Cienc. – 2008. – **80**,N 1. – P. 21 – 82.
- [3] *Polymenakou P.N., Mandalakis M., Stephanou E.G., Tselepides A.* //Environ. Health Perspect. – 2008. – **116**,N 3. – P. 292 – 296.
- [4] *Hussein T., Kulmala M.* // Water, Air and Soil Pollut. – 2008. – **8**, N 1. – P. 23 – 34.
- [5] *Jiang D., Li X., Qiu Z., Lu R., Li Y., Zhang G.* //J. Radioanal. and Nuclear Chem. – 2004. – **260**, N 2. – P. 301 – 304.

- [6] *Smolik J., Lazaridis M., Moravec P., Schwarz J., Zaripov S.K., Zdimal V.* // *Water, Air, and Soil Pollut.* – 2005. – **165**, N 1. – P.301–312.
- [7] *Andreae M.O.* // *Phil. Trans. R. Soc., A.* – 2007. – **365**, N 1856. – P. 191 – 192.
- [8] *Kaufman Y.J., Koren I., Remer L.A., Rosenfeld D., Yinon Rudich* // *PNAS.* – 2005. – **102**, N 32. – P. 11207 – 11212.
- [9] *Henzing J.S., Olivie D.J.L., Velthoven P.F.J.* // *Chem. Phys.* – 2006. – **6.** – P. 3363 – 3375.
- [10] *Савенко В.С.* // *Геохимия.* – 1978. – N 3. – С. 433 – 436.
- [11] *Кондратьев К.Я.* *Аэрозоль и климат.* – Л.: Гидрометеоздат, 1991. – 540 с.
- [12] *Кондратьев К.Я.* *Атмосферный аэрозоль.* – Л.: Гидрометеоздат, 1983. – 224 с.
- [13] *O'Dowd C.D., de Leeuw G.* // *Philos. Transact. Roy. Soc.* – 2007. – **365.** – P. 1753 – 1774.
- [14] *Шевченко В.П., Лисицина А.П.* *Влияние аэрозолей на среду и морское осадконакопление в Арктике.* – М.: Наука, 2006. – 226 с.
- [15] *Бримблкумб П.* *Состав и химия атмосферы.* – М.: Мир, 1988. – 351 с.
- [16] *Пат. 2248595 РФ, МКИ G01V9/00 / С.Н. Бугаев, В.Б. Жмур, В.Б. Лапшин, А.А. Палей, А.В. Сыроешкин.* – Оpubл. 20.03.2005, Бюл. №8.
- [17] *Сыроешкин А.В., Попов П.И.* *Морские аэрозоли. Токсичность, методы исследования.* – М.: Медбизнесгруп, 2005. – 110 с.
- [18] *КНД 211.1.4.047-95.* *Методика біотестування за допомогою ракоподібних Artemia salina L.* – Введ. 10.05.1995 г.
- [19] *ДСТУ 4168-2003.* *Якість води. Визначення гострої летальної токсичності на морських ракоподібних (Crustacea) (ISO 14669:1999, MOD).* – Введ. 25.08.2003 г.

Поступила в редакцію 29.01.2013 г.