

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ
НАУК УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ ФИЛИАЛ ИНСТИТУТА БИОЛОГИИ
ЮЖНЫХ МОРЕЙ им. А.О. КОВАЛЕВСКОГО

СЕВЕРО-
ЗАПАДНАЯ
ЧАСТЬ
ЧЕРНОГО
МОРЯ:
БИОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

*ПРОЕКТ
«НЛУКОВА КНИГА»*

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 2006

Монография представляет собой продолжение издания «Биология северо-западной части Черного моря» (под ред. К.А. Виноградова, изд-во «Наукова думка», 1967). Обобщены материалы исследований экосистемы северо-западной части Черного моря, проведенных в период 1967—2003 гг. Рассмотрены результаты изучения абиотической составляющей экосистемы, современное состояние и тенденции изменения биологической структуры. Приведены итоги исследований по новым научным направлениям - популяционной экологии гидробионтов, биотестированию, гидробиологической мелиорации, моделированию динамики качества вод и технологии переработки гидробионтов.

Для гидробиологов, экологов, альгологов, зоологов, ихтиологов, гидрологов, гидрохимиков, преподавателей и студентов высших учебных заведений, работников рыбного хозяйства.

Монография є продовженням видання «Биология северо-западной части Черного моря» (за ред. К.О. Виноградова, вид-во «Наукова думка», 1967). Узагальнено матеріали досліджень екосистеми швнЧНО-захщно! частини Чорного моря, проведених у период 1967-2003 рр. Розглянуто результати вивчення абиотично! складов! екосистеми, сучасний стан і тенденци зміни біолопчно! структури. Наведено результати досліджень нових наукових напрямш — популяційно! екологп гидробионтлв, біотестування, гидробиолопчно! мелюрацп, моделювання динамиси якоєп вод і технологи переробки гидробионтпв.

Для гидробиолопв, еколопв, альголопв, зоолопв, ихтиолопв, гидролопв, гидрощК!в, викладч!в і студентпв вищих заклад!в освгги, робітнпюв рибного господарства.

Ответственные редакторы

Ю.П. ЗАЙЦЕВ, Б.Г. АЛЕКСАНДРОВ, Г.Г. МИНИЧЕВА

Рецензенты: д-р биол. наук *О.Г. Миронов*, д-р геогр. наук *ИЛ Лоева*

*Рекомендовано к печати ученым советом
Одесского филиала Института биологии
^, •, у ип*, 1, ш АО Ковалевского НАН Украины*

*Видання здiйснене за державним контрактом
на випуск науковоУдруковано'х продукци*

Редакция медико-биологической, химической
и геологической литературы

Редакторы *О.И. Калашникова, Ж.В. Загоруйко*

© В.В. Адобовский, Б.Г. Александров, Л.В. Анцупова, Е.И. Бабич, Н.А. Берлинский, А.А. Биркун, Ю.И. Богатова, Л.И. Бойко, В.Н. Большаков, С.Г. Бушуев, А.К. Виноградов, Е.Г. Воля, Л.В. Воробьева, Г.П. Гаркавая, Л.А. Гарлицкая, М.В. Гельмбольдт, И.А. Говорин, В.К. Головенко, А.Ю. Гончаров, М.М. Данилова, Г.Н. Девярых, С.А. Доценко, С.Е. Дятлов, Т.Н. Еременко, Ю.П. Зайцев, В.Н. Золотарев, А.Б. Зотов, Г.В. Иванович, О.С. Изаак, Р.П. Кандюк, Ю.В. Квач, Н.В. Ковалева, Т.И. Коновалова, Н.И. Копытина, А.Н. Косарев, М.Н. Косенко, А.В. Кошелев, И.И. Кулакова, А.В. Курилов, В.И. Лисовская, Г.В. Досовская, Ю.Н. Макаров, Д.В. Микулич, Г.Г. Миничева, Ю.Р. Налбандов, Е.В. Настенко, Д.А. Нестерова, С.Е. Никонова, В.В. Никулин, Л.П. Павлютина, А.Г. Петросян, Н.Ф. Подплетная, Л.Н. Полищук, Е.М. Руснак, В.Е. Рыжко, Н.И. Ясинцева, П.Т. Савин, О.Ю. Сапко, С.Ю. Секундяк, И.А. Синегуб, И.А. Скрипник, С.В. Стадниченко, Н.Г. Теплинская, Л.М. Теренько, Г.В. Теренько, О.А. Торгонская, В.С. Тужилкин, Ю.С. Тучковенко, Е.В. Холодковская, С.А. Хуторной, А.Г. Цокур, Н.С. Чиликина, П.В. Шекк, Н.М. Шурова, 2006

1903040100 - 001

ISBN 966-00-0159-2

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ (Зайцев Ю.П., Александров Б.Г., Миничева Г.Г.).....	3
---	---

РАЗДЕЛ I

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ: АБИОТА

<i>Глава 1. Ландшафтно-геологические исследования (Никулин В.В.).....</i>	<i>11</i>
1.1. Ландшафтное районирование.....	11
1.1.1. Палеогеографические аспекты развития исследуемого района.....	15
1.1.2. Современные донные ландшафты.....	17
1.2. Донные отложения.....	19
1.2.1. Отложения неоплейстоцен-голоценового возраста	20
1.2.2. Отложения черноморского возраста.....	22
<i>Глава 2. Гидрологические исследования.....</i>	<i>25</i>
2.1. Шельфовая зона (Берлинский НА., Большаков В.Н.)	25
2.1.1. Изменчивость гидрофизических полей и придонной гипоксии (Берлинский НА., Тужилкин В.С., Косарев А.Н., Налбандов Ю.Р.).....	32
2.2. Антропогенно преобразованная прибрежная зона (Адобовский В. В.).....	52
<i>Глава 3. Гидрохимические исследования.....</i>	<i>59</i>
3.1. Источники эвтрофирования (Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И.).....	60
3.1.1. Речной сток.....	60
3.1.2. Атмосферные осадки.....	67
3.1.3. Локальные береговые источники.....	68
3.1.4. Донные отложения.....	68
3.2. Кислородный режим (Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И.) .	69
3.3. Межгодовая изменчивость содержания биогенных веществ (Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И., Гончаров А.Ю.).....	74
3.4. Межгодовая изменчивость количества органического вещества (Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И.).....	79

Оглавление

3.5. Сезонная изменчивость содержания биогенных веществ {Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И.).....	81
3.6. Районирование шельфа по гидролого-гидрохимическим параметрам {Гаркавая Г.П., Богатова Ю.И., Гончаров А.Ю.).....	83
Глава 4. Биотестирование {Дятлов С.Е., Петросян А.Г., Кошелев А.В.) .	87
4.1. Основные методические подходы.....	89
4.2. Одесский залив.....	92
4.2.1. Береговые источники загрязнения.....	93
4.2.2. Мониторинг.....	94
4.3. Плавни Дуная.....	98
4.4. Почвы водосборных площадей.....	99
Глава 5. Моделирование {Тучковенко Ю.С., Савин П.Т.).....	102
5.1. Гидродинамический блок модели качества морских вод.....	103
5.2. Блок самоочищения морских вод.....	107
5.3. Математическая структура блока эвтрофикации.....	110
5.4. Моделирование процессов самоочищения шельфовых вод от нефтепродуктов.....	118

РАЗДЕЛ II

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ТЕНДЕНЦИИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ: БИОТА

Глава 1. Нейстон {Зайцев В.О., Александров Б.Г., Богатова Ю.И., Гаркавая Г.П., Головенко В.К., Копытина Н.И., Нестерова Д.А., Никонова С.Е., Полищук А.Н., Руснак Е.М., Цокур А.Г., Чиликина Н.С.).....	125
1.1. Гидрохимические и биохимические исследования.....	127
1.2. Бактерионейстон.....	129
1.3. Фитонейстон.....	130
1.4. Хлорофилл в поверхностном микрослое пелагиали и нейстали.....	132
1.5. Миконейстон.....	133
1.6. Эпинейстон и зоонейстон.....	134
1.7. Ихтионейстон.....	142
1.8. Морская нейстонология за рубежом.....	144
Глава 2. Бактерии пелагиали и бентали {Теплинская Н.Г., Ковалева Н.В.) .	146
2.1. Общий бактериопланктон.....	146
2.2. Функциональные характеристики.....	150
2.3. Сапрофиты и другие физиологические группы.....	154
2.3.1. Бактериопланктон.....	154
2.4. Сапрофитный бактериобентос и некоторые физиологические группы микроорганизмов.....	160
2.5. Бактериальное загрязнение.....	164
Глава 3. Фитопланктон	175
3.1. Открытые районы {Нестерова Д.А.).....	175
3.2. Прибрежная зона {Теренько Л.М., Теренько Г.В.).....	184
3.3. Функциональные показатели.....	191
3.3.1. Первичная продукция {Скрипник И.А.).....	191
3.3.2. Пространственно-временная характеристика хлорофилла «а» {Руснак Е.М.) .	194



Глава 3. Одесский регион (Доценко С.А., Тучковенко Ю.С., Дятлов С.Е., Рясинцева Н.И., Павлютина А.П., Секунд як А.Ю., Коновалова Т.Н., Савин П.Т., Подплетная Н.Ф., Сапко О.Ю.).....	445
3.1. Гидрологический режим и циркуляция вод (Доценко С.А., Тучковенко Ю.С.)	445
3.2. Гидрохимический режим {Тучковенко Ю.С, Дятлов С.Е., Рясинцева Н.И., Павлютина Л.П., Сапко О.Ю.).....	451
3.3. Антропогенное загрязнение {Дятлов С.Е., Рясинцева Н.И., Савин П.Т., Подплетная И.Ф., Секундьяк Л.Ю., Коновалова Т.Н.).....	458
3.3.1. Тяжелые металлы.....	459
3.3.2. Нефтепродукты.....	460
3.3.3. Анионные синтетические поверхностно-активные вещества.....	460
3.4. Водные сообщества (Александров Б.Г., Миничева Г.Г., Полищук Л.Н., Нестерова Д.А.).....	461

РАЗДЕЛ IV

БИОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И BIOTEХНОЛОГИИ

Глава! Экологическая биохимия	469
1.1. Стерины беспозвоночных (Кандюк Р.П.).....	470
1.2. Каротиноиды беспозвоночных (Анциупова Л.В.).....	474
1.3. Липиды и гликоген в мидиях (Лисовская В.И., Иванович Т.В.)	477
1.4. Белки и нуклеиновые кислоты в воде и донных отложениях (Головенко В.К.) ..	484
Глава 2. Марикультура	490
2.1. Культивирование двусторчатых моллюсков (Шурова Н.М., Данилова М.М.)	490
2.2. Культивирование ракообразных (Макаров Ю.Н.).....	498
2.3. Культивирование рыб (Шекк П.В.).....	499
Глава 3. Технологии переработки гидробионтов (Бойко А.И., Микулич Д.В., Кандюк Р.П., Анциупова А.В., Девярых Т.Н.).....	512
3.1. Технологии переработки морских гидробионтов (Бойко Л.И.).....	512
3.2. Полисахариды красных водорослей (Микулич Д.В.).....	516
3.3. Биохимический потенциал макрофитов (Бойко Л.И., Микулич Д.В., Анциупова Л.В.).....	524
3.4. Утилизация мидийного сырья (Бойко Л.И., Девярых Т.Н.).....	528
3.5. Биологически активные вещества культивируемых мидий (Кандюк Р.П.)	532
Глава 4. Гидробиологическая мелиорация	534
4.1. Методы управления качеством водной среды (Александров Б.Г.).....	534
4.2. Роль мидий в санитарно-бактериологической мелиорации морских вод (Говорин И.А.).....	538
4.3. Управление качеством водной среды с помощью макрофитов (Миничева Г.Г.)	543
4.4. Управления качеством водной среды с помощью обрастания твердых субстратов (Александров Б.Т.).....	549

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Списки водных организмов, обитающих в северо-западной части Черного моря.....	555
Таблица 1.1. Список видов водных грибов (Копытина Н.И.).....	555
Таблица 1.2. Список видов фитопланктона (Нестерова Д.А., Теренько Л.М., Теренько Т.В.).....	557

Моделирование

Динамика вод СЗЧМ характеризуется значительной пространственно-временной изменчивостью, обусловленной преобладанием ветровой составляющей в формировании циркуляции вод. Наличие в СЗЧМ приустьевых областей четырех крупных рек — Дуная, Днепра, Южного Буга и Днестра, со значительными сезонными колебаниями стока оказывает существенное влияние на формирование термогалинной структуры вод и определяет плотностную составляющую течений.

Исследования изменчивости гидрологических характеристик, динамики вод СЗЧМ и ее импактных зон всегда были одним из приоритетных направлений исследований ОФ ИнБЮМ. Во второй половине 1960-х годов по данной проблеме вышел цикл монографий, в которых обобщены материалы многолетних наблюдений и научных исследований (Виноградов и др., 1966; Толмазин и др., 1969; Большаков, 1970; Розенгурт, 1974).

Начиная со второй половины 1980-х годов быстрое развитие компьютерных средств позволило перейти от инструментальных методов исследования течений и упрощенных диагностических расчетов их отдельных составляющих к комплексному системному анализу трехмерной пространственной структуры течений в СЗЧМ и ее изменчивости, в зависимости от определяющих природных факторов, с использованием численных нестационарных гидродинамических моделей (Блатов и др., 1984; Климок и др., 1989; Лонин, 1990; Белов, Филиппов, 1991; Иванов и др., 1995).

Ввиду специфики решаемых научных задач в ОФ ИнБЮМ основное внимание уделялось прикладным аспектам использования гидродинамических моделей, дополненных блоком переноса пассивной примеси, для решения конкретных задач морского природопользования. В частности, моделирование течений, переноса и рассеяния загрязняющих веществ выполнялось при

оценке экологического воздействия на морскую среду хозяйственной деятельности портов Усть-Дунайск, Южный, Херсон, Ильичевск, Керчь, Одесского нефтяного терминала (Лонин, Тучковенко, 1995; Лонин и др., 1996; Тучковенко, 2002). Разработанная в ОФ ИнБЮМ численная гидродинамическая модель (Лонин, Тучковенко, 1999; Коморин, Тучковенко, 2002) используется в оперативной практике Гидрометцентра Черного и Азовского морей для прогноза опасных сгонно-нагонных колебаний уровня моря в портах СЗЧМ.

В конце 1990-х годов в рамках научного сотрудничества с Центром океанографических и гидрографических исследований Колумбии в ОФ ИнБЮМ была разработана серия численных математических моделей качества вод шельфовых морских экосистем тропических широт, которые успешно использовались для решения прикладных задач (Тучковенко, 2001; Тучковенко, Calero, 2001; Lonin, Tuchkovenko, 2001, 2003). С 2001 г. на основе накопленного опыта в создании и использовании подобного рода моделей и информации, полученной в ходе экологического мониторинга акватории Одесского региона СЗЧМ (1988—1999), начата разработка комплексной трехмерной модели качества вод шельфовых морских экосистем умеренных широт. Модель состоит из трех блоков (подмоделей):

- трехмерная гидродинамическая модель, описывающая динамику вод, адвективный перенос и турбулентную диффузию примеси в морской среде при различных гидрометеорологических условиях с учетом морфологических особенностей бассейна (батиметрии, конфигурации берегов) и речного стока;
- блок самоочищения вод от загрязняющих веществ, которые не свойственны морской среде, т. е. поступают в экосистему из внешних, как правило антропогенных, источников;
- блок эвтрофикации и кислородного режима вод, в котором описаны естественные химико-биологические процессы, определяющие баланс веществ и энергии в экосистеме, степень трофности и сапробности ее вод.

5.1. Гидродинамический блок модели качества морских вод

Гидродинамический блок разработан на основе известной модели Хесса МЕССА (Model for Estuarine and Coastal Circulation Assessment) (Hess, 1985) для эстуарных зон. Она дополнена блоком переноса неконсервативной примеси, построенным с использованием транспортных конечно-разностных схем. Эта модель позволяет рассчитывать трехмерную термогалинную структуру вод, интенсивность турбулентного обмена, а также ветровые (дрейфовые и компенсационные), плотностные, стоковые и приливные течения в эстуариях, заливах, лиманах и на мелководном континентальном шельфе.

Характерная особенность данной модели — возможность одновременно производить расчеты динамики вод и распространения примеси на акватории сопряженных водных объектов как сеточного, так и подсеточного масштаба. В данном случае под водными объектами сеточного масштаба по-

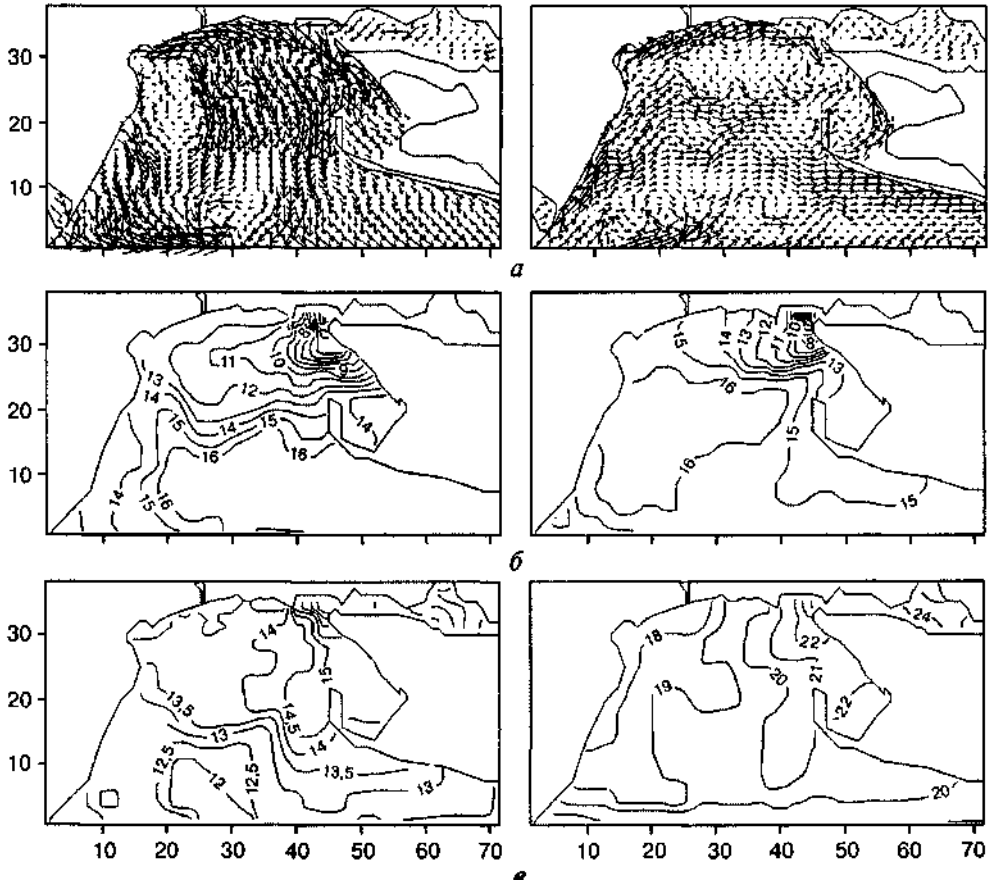


РИС. 1.5.1. Рассчитанные по модели поля векторов поверхностных течений (а), солёности (б) и температуры (е) поверхностного слоя воды: слева — 20 мая; справа — 20 июля

нимаются заливы, бухты, лиманы, участки морского шельфа, пространственные размеры которых существенно превышают шаг расчетной сетки численной модели. Подсеточными называются водные объекты, одна из горизонтальных геометрических характеристик которых значительно меньше шага расчетной сетки (например, узкие реки, каналы, проливы).

Указанное свойство модели имеет большое значение для корректного описания динамики вод в устьевых областях рек Дунай, Днепр, Днестр, Южный Буг, а также циркуляции вод как в самих лиманах, где есть узкости (например, Сухой лиман), так и водообмена между ними и СЗЧМ через узкие проливы.

Математическая структура гидродинамической модели и результаты ее адаптации к условиям Днепровско-Бугского приустьевых участка СЗЧМ, в состав которого входит Одесский район, подробно описаны в работах (Тучковенко, 2002, 2003).

Программная реализация модели позволяет рассчитывать суммарные течения, а также выделять отдельно их ветровую, термогалинную и стоковую составляющие. С заданной временной дискретностью в ходе счета модель усваивает новую информацию о скорости и направлении ветра, температуре воздуха, расходах рек, температуре, солености и содержании примеси в речных водах; термогалинной стратификации, уровне моря и фоновых концентрациях примеси в отдельных точках морской границы. Между вводимыми дискретными значениями выполняется линейная интерполяция: для метеорологических и речных параметров — во времени; для значений уровня моря, вертикального распределения температуры, солености воды и фоновой концентрации примеси на открытых границах — в пространстве и во времени.

На рис. 1.5.1, 1.5.2 приведены результаты расчетов формирования термогалинной структуры и изменчивости циркуляции вод в весенне-летний период в Одесском и Днепровско-Бугском районах СЗЧМ. Расчетная область аппроксимирована пространственной сеткой 72 x 38 узлов с шагом 2000 м. Расчет велся начиная со второй декады марта с усвоением данных ежесрочных 6-часовых наблюдений за температурой воздуха (условия 1986 г.) и среднесуточных значений скорости и направления ветра (условия 1981 г.), полученных на ГМС Одесса-порт, а также информации об изменчивости термогалинной структуры вод на открытой морской границе, задаваемой по данным работы (Виноградов и др., 1966). Средний за период расчета расход р. Днепр полагался равным $1520 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, р. Южный Буг — 80 и р. Днестр — $240 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Объединение химико-биологической части модели с гидродинамической в единую модель качества вод осуществляется на основе уравнения переноса

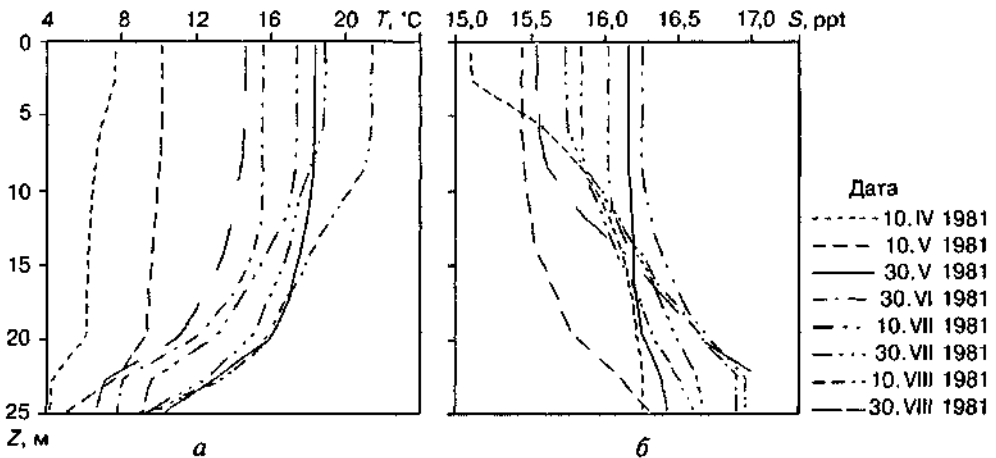


РИС. 1.5.2. Изменчивость вертикального распределения температуры (а) и солености (б) воды в Одесском регионе СЗЧМ при расчетах с усвоением метеоинформации по данным ГМС «Одесса»



неконсервативной примеси:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(u C_i - D_h \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(v C_i - D_h \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial z} \left((w + w_{kc}) C_i - D_v \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = F_i(C, x, y, z, t) + Q_i(x, y, z, t). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Здесь u, v, w — составляющие вектора скорости течения v ; t — время; C — вектор-функция переменных состояния экосистемы ($i = 1, 2, 3, \dots, N$), элементы $C_j(x, y, z, t)$ которой — концентрации (биомассы) моделируемых компонентов экосистемы или загрязняющих веществ; w_{kc} — скорость гравитационного осаждения примеси; D_h, D_z — коэффициенты горизонтальной и вертикальной диффузии примеси; $Q_j(x, y, z, t)$ — приток j -го вещества (примеси) из внешних, в том числе антропогенных, источников; $F_i(C, x, y, z, t)$ — функции неконсервативности, представляющие собой составленные на основе балансового подхода алгебраические суммы членов, которые описывают локальные потоки вещества между компонентами модели, обусловленные различными биохимическими реакциями и биологическими взаимодействиями, причем $F_i = \left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{local}$.

Функции неконсервативности F_i в зависимости от типа рассматриваемых веществ определяются в блоках самоочищения или эвтрофикации. На каждом шаге по времени решается система уравнений переноса неконсервативных субстанций. Число уравнений типа (5.1), составляющих эту систему, соответствует количеству моделируемых компонент ОБ экосистемы или типов загрязняющих веществ.

Граничные условия для примеси в модели определяются следующим образом:

на поверхности моря

$$D_v \frac{\partial C}{\partial z} = Q_c^{top};$$

на дне

$$D_v \frac{\partial C}{\partial z} = Q_c^{bot};$$

на жидкой границе

$$\begin{aligned} C_{oi} &= C_i^*, & \text{если } v_n \leq 0, \\ \frac{\partial C_{oi}}{\partial t} &= -v_n \frac{\partial C_{oi}}{\partial n}, & \text{если } v_n > 0; \end{aligned}$$

в точках впадения рек

$$C_i^R = C_i^{top} + (C_i^{top} - C_i^{bot}) (1 - \cos(\pi z / H));$$

в точках расположения антропогенных источников

$$\frac{\partial (HC_i)}{\partial t} = \frac{C_i^a Q_a}{\Delta L^2}$$

здесь (j_c) — поток примеси через водную поверхность; (j_c) — поток примеси через границу вода — донные отложения; $(\mathcal{L})_a$ — расход антропогенного источника; C^a — концентрация примеси в водах источника; $C_{\text{ш}}$ — концентрация /-и примеси на открытой морской границе; C^* — фоновая концентрация примеси, характерная для открытого моря; индекс «top» соответствует концентрации в поверхностном слое воды, индекс «bot» — в придонном слое; n — внешняя нормаль к открытой боковой границе; vn — проекция вектора скорости течений на внешнюю нормаль; ΔL — горизонтальный шаг расчетной сетки; H — глубина места.

Потоки Q_i^{top} , Q_i^{bot} для конкретных типов моделируемых веществ задаются в химико-биологическом блоке модели.

5.2. БЛОК САМООЧИЩЕНИЯ МОРСКИХ ВОД

Задача самоочищения вод от загрязняющих веществ (ЗВ) антропогенного происхождения корректна в случае локального характера источника загрязнения и при отсутствии в водной среде естественных значимых источников поступления ЗВ. Первое условие означает, что влияние источника загрязнения на качество вод и функционирование экосистемы прослеживается лишь в локальной области акватории, пространственные масштабы которой во много раз (на два-три порядка) меньше исследуемого бассейна. Пример ЗВ, удовлетворяющих второму условию, — нефть и нефтепродукты, СПАВ, тяжелые металлы (ртуть, свинец, цинк, кадмий и т. д.). Попадая в морскую среду, эти вещества вовлекаются в различного рода физические, химические, биологические и смешанные процессы, в результате чего трансформируются в пассивные по отношению к биотическим компонентам экосистемы химические элементы и соединения либо выводятся из водной среды. К рассматриваемому типу ЗВ относится и один из наиболее опасных для человека биологических загрязнителей — патогенные бактерии, которые, попадая в морскую среду, подвергаются биодеградации.

В первом приближении при построении блока самоочищения вод от неконсервативных загрязняющих веществ и патогенной микрофлоры предполагают, что деструкция ЗВ в результате их физико-химической и (или) биохимической трансформации описывается кинетическим уравнением реакции 1-го пооядка:

$$F_i = \frac{dC_i}{dt} \Big|_{\text{local}} = -K_{cl} C_i,$$

где F_i — функция неконсервативности примеси (ЗВ) в уравнении (5.1); C_i — концентрация /-го ЗВ в морской воде; K_{cl} — коэффициент неконсервативности (деструкции) ЗВ, представляющий собой удельную скорость его

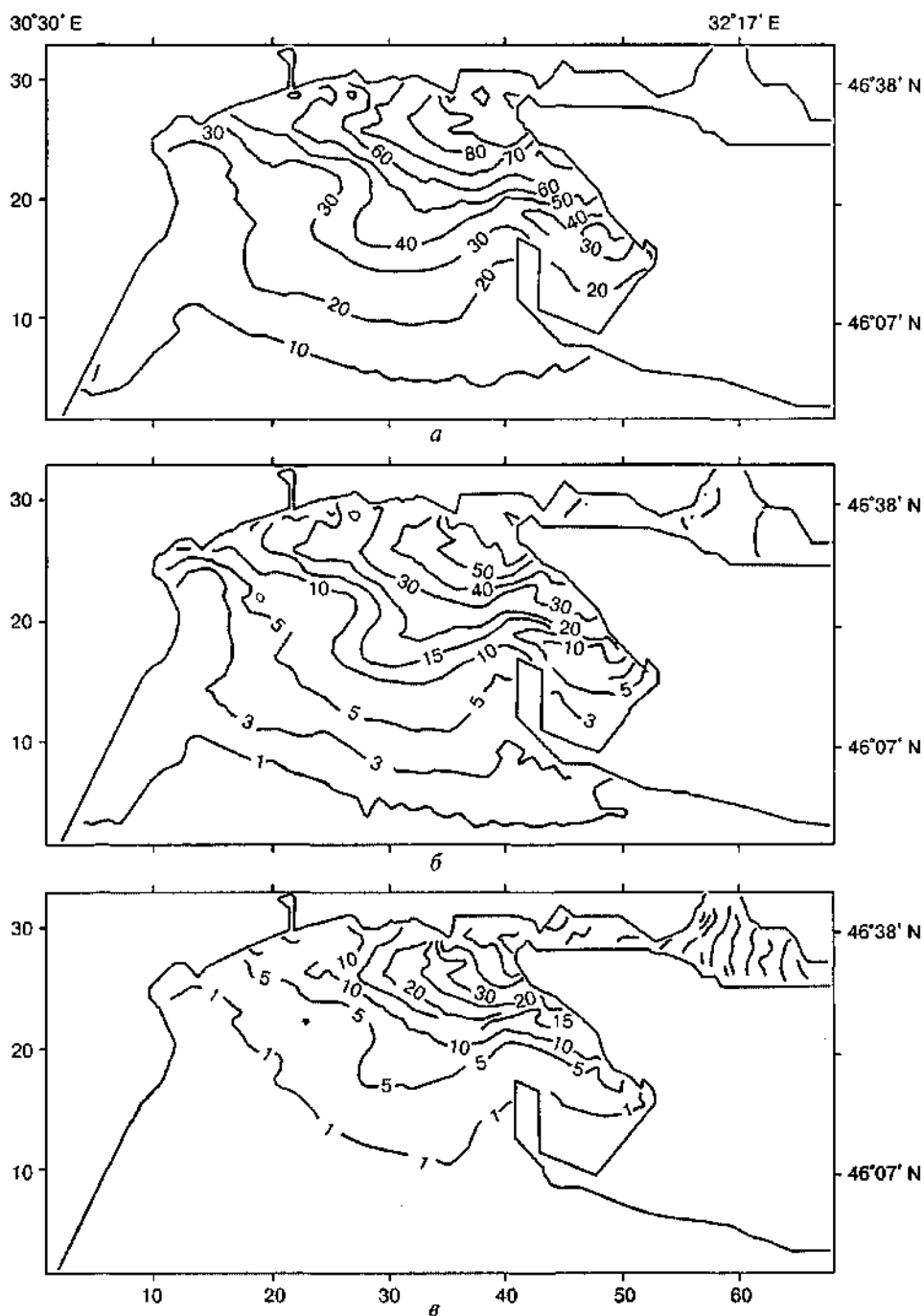


РИС. 1.5.3. Распределение загрязняющих веществ нейтральной плавучести, поступающих со стоком рек Днепр и Южный Буг.

Коэффициент неконсервативности, сут⁻¹: а — $K_c = 0,005$; б — $K_c = 0,05$; в — $K_c = 0,1$

трансформации в результате совокупного действия химических, физико- и биохимических процессов, без детализации их вкладов.

Коэффициент K_m — функция свойств среды (температуры, солености воды, рН и т. п.), при наличии необходимой информации может быть представлен в мультипликативной форме. Его значение для конкретных типов ЗВ берут из литературных источников либо определяют эмпирическим путем с использованием зависимости вида

$$K_{ci} = (t - t')^{-1} \ln \frac{C_i^0}{C_i}, \quad (5.3)$$

где C^0 — начальная концентрация загрязняющего вещества /; $C/$ — его концентрация через время /; t' — время, в течение которого практически не происходит изменения концентрации C_i^0 (время адаптации микроорганизмов).

В общем случае о применимости кинетического уравнения 1-го порядка для описания процессов деструкции ЗВ в морской среде свидетельствует наличие прямолинейной связи между логарифмической функцией концентрации загрязняющего вещества $\lg C_i(t)$ и временем t .

При выполнении экспертных оценок использование модели качества вод, химико-биологический блок которой построен по принципу самоочищения, целесообразно в случае функционирования одного или нескольких источников загрязнения, когда необходимо:

- определить масштабы зоны, в которой уровень загрязнения превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК);
- оценить возможность превышения ПДК ЗВ в некоторой точке (или районе) акватории при различных гидрометеорологических условиях и характеристиках сброса загрязненных вод из источников;
- оценить вклады различных источников в формирование уровня загрязнения в некоторой локальной точке (или районе) акватории с целью нормирования их сбросов и т. п.

На рис. 1.5.3 приведены результаты расчетов по модели самоочищения для растворенных ЗВ с различной устойчивостью к процессам физико-химической и биохимической деструкции. В качестве источника загрязнения рассматривался сток рек Днепр и Южный Буг в весенний период. Концентрация ЗВ в речных водах принималась равной 100 условным единицам (процентам). Фоновые концентрации ЗВ в начальный момент времени и на открытой морской границе полагались равными 10^{-12} усл. ед. Расчет проводился при метеоусловиях 1986 г. с 10 марта по 20 мая, когда пресный сток из Днепроовско-Буге кого лимана достигает максимальных значений.

Полученные результаты характеризуют скорость убывания концентраций различных типов ЗВ по мере удаления от источников, ожидаемый уровень и масштабы загрязнения исследуемой акватории. Из расчетов следует, что концентрации ЗВ, поступающих с речным стоком Днепра и Южного Буга и стойких к биохимической деструкции (интегральный коэффи-



циент деструкции K_c 0,005—0,05 сут⁻¹), в поверхностном слое вод Одесского региона составят в среднем 3—20 % концентраций в источниках загрязнения. К этому типу ЗВ относятся, например, ДДТ, СПАВ, стойкие фракции нефтепродуктов (Процессы самоочищения, 1983; Родзиллер, 1984). Концентрации биологически «мягких» ЗВ (например, фенолов, патогенных бактерий) с коэффициентом деструкции 0,1 сут⁻¹ и выше, в водах Одесского региона составляют 1 % и менее их содержания в речных водах. При возрастании K_c до 0,5 сут⁻¹ область загрязнения локализуется вблизи устьев рек в лимане.

5.3. Математическая структура блока эвтрофикации

Математическая структура блока эвтрофикации построена на основе синтеза известных теоретических (Моделирование..., 1979, 1987) и прикладных моделей качества вод (Ambrose и др., 1993; Cerco et al., 1997). Фосфорный и азотный циклы в модели рассматриваются отдельно, что позволяет учесть различия в скоростях минерализации органического азота и фосфора, а также в стехиометрическом соотношении содержаний азота и фосфора в автотонном и аллотонном (в частности, поступающем из антропогенных источников) органическом веществе. Объединение этих циклов в единую модель производится на основе уравнения динамики фитопланктона, описывающего первичное продуцирование органического вещества фитопланктоном в процессе фотосинтеза, а также пополнение запасов мертвого органического вещества (в единицах фосфора и азота) в результате процессов дыхания, естественной смертности и выедания фитопланктона.

Блок эвтрофикации включает в себя описание динамики следующих характеристик качества вод шельфовой экосистемы: фитопланктон — B_p ; фосфаты — $C_{P_{04}}$; азот аммония — C_{NH_4} ; азот нитратов — C_{NO_3} ; растворенный органический фосфор — C_{DOP} и азот — C_{DON} ; взвешенный органический фосфор — C_{POP} и азот — C_{PON} ; детритная — B^{\wedge} и растворенная — B^{**} формы кислородного эквивалента косного органического вещества (ВПК, перманганатная окисляемость); растворенный кислород — C_{O_2} . Азот нитритов включен в состав нитратов. Рассчитывается также показатель БПК₅. Диаграмма связей между компонентами экосистемы представлена на рис. 1.5.4.

Система уравнений блока эвтрофикации для локальной точки пространства записывается следующим образом.

Фитопланктон, г С • м⁻³:

$$\left. \frac{dB_f}{dt} \right|_{local} = (\sigma_f - \varphi_f - \mu_f) B_f, \quad (5.4)$$

где σ_f — удельная скорость роста, сут⁻¹; φ_f — удельная скорость метаболизма (дыхания), сут⁻¹; μ_f — удельная скорость выедания и естественной смертно-

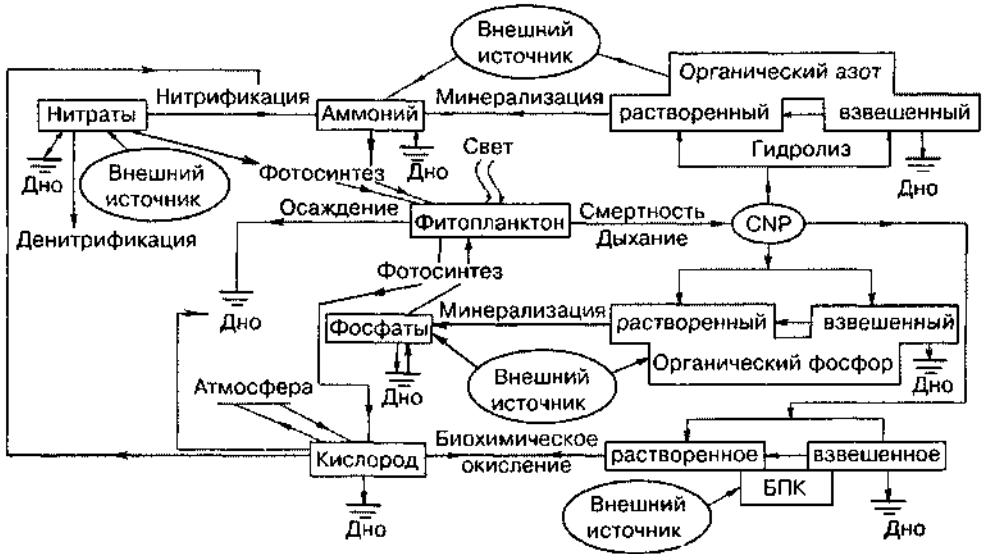


Рис. 1.5.4. Диаграмма связей между элементами блока эвтрофикации в модели качества вод СЗЧМ

сти фитопланктона, сут^{-1} , которые задаются в виде функциональных зависимостей вида:

$$\sigma_f = V_f^{\max} f_1(I) f_2(C_N, C_{PO_4}) f_3(T), \quad (5.5)$$

где
$$f_1(I) = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_i}^{z_{i+1}} f_z(I_z) dz = \frac{2,718 f_d}{\Delta z \alpha} [\exp(-R_{z_i}) - \exp(-R_{z_{i+1}})]; \quad (5.5.a)$$

$$R_0 = \frac{I_0}{I_{\text{opt}}}, R_{z_i} = R_0 \exp(-\alpha z_i), \Delta z = z_{i+1} - z_i;$$

$$f_z(I_z) = \frac{I_z}{I_{\text{opt}}} \exp\left(1 - \frac{I_z}{I_{\text{opt}}}\right), \quad I_z = I_0 \exp(-\alpha z);$$

$$f_2(C_N, C_{PO_4}) = \min\left\{\frac{C_N}{\Pi_N + C_N}, \frac{C_{PO_4}}{\Pi_{PO_4} + C_{PO_4}}\right\}; \quad (5.5.6)$$

$$f_3(T) = \begin{cases} e^{-s_1(T-T_m)^2}, & \text{если } T \leq T_m, \\ e^{-s_2(T_m-T)^2}, & \text{если } T > T_m; \end{cases} \quad (5.5.в)$$

$$\varphi_f = \varphi_r e^{s_{\varphi}(T-T_r)}; \quad (5.6)$$



$$\mu_f = \mu_r e^{\epsilon_{\mu}(T-T_r)} \quad (5.7)$$

Здесь V_f^{max} — максимальная удельная скорость роста фитопланктона, сут⁻¹; I_0 — средний за световой день поток ФАР, проникающий через поверхность моря, Вт · м⁻²; $I_{оп}$ — оптимальная для фотосинтеза освещенность, Вт · м⁻²; f_d — доля светового дня в сутках ($0 < f_d < 1$); I_z — освещенность на глубине z , Вт · м⁻²; a — интегральный коэффициент ослабления освещенности с глубиной; $C_N = C_{N_{\text{NH}_4}} + C_{N_{\text{NO}}}$; n_N , Π_{PO_4} — константы полунасыщения процесса утилизации фитопланктоном минеральных форм азота и фосфора соответственно, мг · дм⁻³; T — температура морской воды, °С; T_n — оптимальная для роста водорослей температура воды, °С; ϵ_{μ} , q_2 — коэффициенты, определяющие характер влияния температуры на рост водорослей в диапазонах выше и ниже T_n ; ϕ_f — удельная скорость метаболизма водорослей при температуре T_n сут⁻¹; q_{ϕ} — коэффициент влияния температуры на скорость метаболизма; ψ_f — удельная скорость выедания и гибели фитопланктона при температуре T_n сут⁻¹; q^{\wedge} — коэффициент влияния температуры на скорость выедания и смертности водорослей.

Фосфор Фосфатов, г Р м⁻³:

$$\left. \frac{dC_{\text{PO}_4}}{dt} \right|_{\text{local}} = (\phi_f \alpha_p + \mu_f g_{\text{P}_1} - \sigma_f) \beta_{\text{P/C}} B_f + K_{\text{PO}_4} C_{\text{DOP}}, \quad (5.8)$$

где a_p — доля фосфатов в метаболических выделениях водорослей ($0 < a_p < 1$); g_{P_1} — доля фосфатов, продуцируемая в результате выедания и смертности фитопланктона ($0 < g_{\text{P}_1} < 1$); β — коэффициент, выражающий стехиометрическое соотношение между углеродом и фосфором в органическом веществе, г Р · г⁻¹ С; K_{PO_4} — удельная скорость минерализации растворенного органического фосфора, сут⁻¹, определяемая выражением

$$K_{\text{PO}_4} = K_{\text{PO}_4}^{20} \left(\frac{B_f}{\Pi_C + B_f} \right) \theta_{\text{PC}}^{(T-20)},$$

где K_{PO_4} — удельная скорость минерализации растворенного органического фосфора при 20 °С, сут⁻¹; θ_{PC} — температурный коэффициент; Π_C — константа полунасыщения, определяющая лимитирующее влияние биомассы фитопланктона на регенерацию минерального фосфора и азота, г С · м⁻³.

Азот аммония, г N м⁻³:

$$\left. \frac{dC_{\text{NH}_4}}{dt} \right|_{\text{local}} = (\phi_f \alpha_N + \mu_f g_{\text{N}_1} - \chi \sigma_f) \beta_{\text{N/C}} B_f + K_{\text{NH}_4} C_{\text{DON}} - \nu_{12} C_{\text{NH}_4}, \quad (5.9)$$

где a_N — доля аммонийного азота в метаболических выделениях водорослей; g_{N_1} — доля аммонийного азота, продуцируемая в результате выедания

и смертности фитопланктона; % — доля минерального азота, потребляемая фитопланктоном в форме аммония, определяемая по формуле

$$\chi = C_{\text{NH}_4} \frac{C_{\text{NO}_3}}{(\Pi_{\text{N}} + C_{\text{NH}_4})(\Pi_{\text{N}} + C_{\text{NO}_3})} + C_{\text{NH}_4} \frac{\Pi_{\text{N}}}{(C_{\text{NH}_4} + C_{\text{NO}_3})(\Pi_{\text{N}} + C_{\text{NO}_3})};$$

Π_{N}/C — стехиометрическое соотношение между азотом и углеродом в органическом веществе, $\text{г N} \cdot \text{г}^{-1} \text{C}$; A'_{NH_4} — удельная скорость минерализации органического азота, сут^{-1} , определяемая как $K_{\text{NH}_4} = K_{\text{NH}_4}^{20} \left(\frac{B_f}{\Pi_C + B_f} \right) \theta_{\text{NC}}^{(T-20)}$, где

$K_{\text{NH}_4}^{20}$ — удельная скорость минерализации органического азота при температуре воды 20 °С, сут^{-1} ; θ_{NC} — температурный коэффициент; v_{12} — удельная скорость нитрификации, сут^{-1} , описываемая выражением $v_{12} = v_{12}^{20} \varepsilon_{\text{ing}} \theta_{\text{N/T}}^{(T-20)}$, где v_{12}^{20} — удельная скорость нитрификации при температуре 20 °С, сут^{-1} ;

$\theta_{\text{N/T}}$ — температурный коэффициент; $\varepsilon_{\text{ing}} = \frac{C_{\text{O}_2}}{\Pi_{\text{O}_2} + C_{\text{O}_2}}$ — множитель, учитывающий лимитирующее влияние содержания в воде растворенного кислорода на процесс нитрификации, Π_0 — константа полунасыщения процесса в отношении наличной концентрации кислорода, $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$.

Азот нитратов, $\text{г N} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{NO}_3}}{dt} \right|_{\text{local}} = (\chi - 1) \sigma_f \beta_{\text{N/C}} B_f + v_{12} C_{\text{NH}_4} - v_{\text{NO}_3} C_{\text{NO}_3}, \quad (5.10)$$

где v_{NO_3} — удельная скорость денитрификации, сут^{-1} , рассчитываемая по формуле $v_{\text{NO}_3} = v_{\text{NO}_3}^{20} \frac{\Pi_{\text{DN}}}{\Pi_{\text{DN}} + C_{\text{O}_2}} \theta_{\text{DN}}^{(T-20)}$, где $v_{\text{NO}_3}^{20}$ — удельная скорость денитрификации при температуре 20 °С, сут^{-1} ; θ_{DN} — температурный коэффициент; Π_{DN} — константа полунасыщения, учитывающая лимитирующее влияние содержания растворенного кислорода на процесс денитрификации, $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$.

Растворенный органический фосфор, $\text{г P} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{DOP}}}{dt} \right|_{\text{local}} = (\varphi_f (1 - \alpha_p) + \mu_f g_{P_2}) \beta_{\text{P/C}} B_f + \delta_p C_{\text{POP}} - K_{\text{PO}_4} C_{\text{DOP}}. \quad (5.11)$$

Здесь g_p — доля растворенного органического фосфора, поступающая в результате выедания и смертности фитопланктона; δ_p — удельная скорость гидролиза лабильного взвешенного органического фосфора, зависящая от температуры воды: $\delta_p = \delta_p^{20} \theta_{\text{par}}^{(T-20)}$, где δ_p^{20} — скорость гидролиза при температуре 20 °С, θ_{par} — температурный коэффициент.



Лабильный взвешенный органический фосфор, $\text{г Р} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{POP}}}{dt} \right|_{\text{local}} = \mu_f g_{P_3} \beta_{P/C} B_f - \delta_P C_{\text{POP}}, \quad (5.12)$$

где $g_{P\%}$ — доля лабильного взвешенного фосфора, продуцируемая в результате выедания и смертности фитопланктона. Заметим, что $g_{P_i} + g_{P_i} + g_p < 1$, поскольку в модели рассматривается только лабильная часть мертвого органического вещества.

Растворенный органический азот, $\text{г N} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{DON}}}{dt} \right|_{\text{local}} = (\varphi_f (1 - \alpha_N) + \mu_f g_{N_2}) \beta_{N/C} B_f + \delta_N C_{\text{PON}} - K_{\text{NH}_4} C_{\text{DON}}, \quad (5.13)$$

где g_u — доля растворенного органического азота, поступающая в результате выедания и смертности фитопланктона; S_N — удельная скорость гидролиза лабильного взвешенного органического азота, сут^{-1} , определяемая по аналогии с фосфорным циклом.

Лабильный взвешенный органический азот, $\text{г N} \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{PON}}}{dt} \right|_{\text{local}} = \mu_f g_{N_3} \beta_{N/C} B_f - \delta_N C_{\text{PON}}, \quad (5.14)$$

где g_N — доля лабильного взвешенного азота, продуцируемая в результате выедания и смертности фитопланктона.

Растворенная часть БПК (биохимического потребления кислорода), $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$, рассматриваемая в модели как кислородный эквивалент растворенного органического углерода:

$$\begin{aligned} \left. \frac{dB_{\text{org}}^{\text{dis}}}{dt} \right|_{\text{local}} &= (\alpha_c \varphi_f + \mu_f g_{C_2}) \beta_{O_2/C} B_f + \delta_c B_{\text{org}}^{\text{det}} - K_{\text{BOD}} B_{\text{org}}^{\text{dis}} - \\ &- \beta_{O_2/DN} \nu_{\text{NO}_3} C_{\text{NO}_3}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Здесь a_c — доля растворенного органического вещества в метаболических выделениях водорослей; g_c — доля растворенного органического углерода, поступающая в результате выедания и смертности фитопланктона; $b_c = 8f_0f^{20}$ — удельная скорость растворения лабильного взвешенного органического углерода, сут^{-1} ; $5f$ — удельная скорость растворения при температуре 20°C ; 0_c — температурный коэффициент процесса; K_{BOD} — удельная скорость биохимического окисления органического вещества, сут^{-1} , рассчитываемая к $K_{\text{BOD}} = K_{\text{BOD}}^{20} \theta_{\text{BOD}}^{(T-20)} \epsilon_{\text{in}_g}$, где K_{BOD}^{20} — а я скорость биохимического окисления органического вещества при $T = 20^\circ\text{C}$, сут^{-1} ; θ_{BOD} — температурный коэффициент; $\beta_{O_2/DN}$ — кислородный эквивалент

использования органического углерода в ходе реакции денитрификации, $\text{г O}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{N}$.

Детритная часть БПК, $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dB_{\text{org}}^{\text{det}}}{dt} \right|_{\text{local}} = \mu_f g_{C_3} \beta_{\text{O}_2/C} B_f - \delta_c B_{\text{org}}^{\text{det}}, \quad (5.16)$$

где g_{C_3} — доля лабильной части взвешенного органического углерода, поступающая в результате выедания и смертности фитопланктона.

Растворенный кислород, $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$:

$$\left. \frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} \right|_{\text{local}} = [\sigma_f (1,3 - 0,3\chi) - (1 - \alpha_c) \varphi_f] \beta_{\text{O}_2/C} B_f - K_{\text{BOD}} B_{\text{org}}^{\text{dis}} - v_{12} C_{\text{NH}_4} \beta_{\text{O}_2/\text{N}_f}, \quad (5.17)$$

где $\beta_{\text{O}_2/\text{N}_f}$ — кислородный эквивалент процесса нитрификации, $\text{г O}_2 \cdot \text{г}^{-1} \text{N}$.

БПК₅, $\text{г O}_2 \cdot \text{м}^{-3}$. Эта формальная по сути величина включена в модель, поскольку представляет собой один из самых распространенных гидрохимических показателей качества вод. Для ее оценки используется диагностическая формула

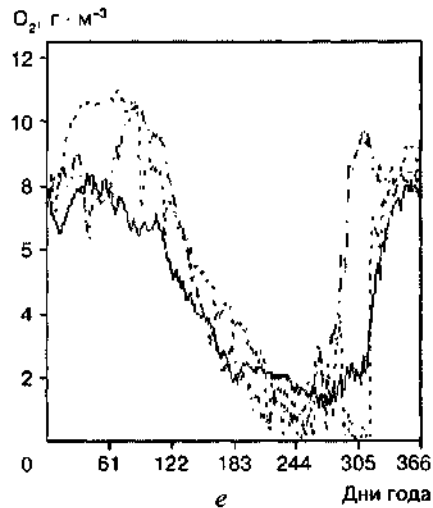
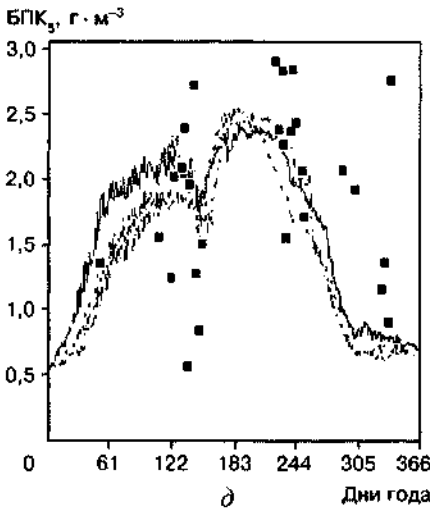
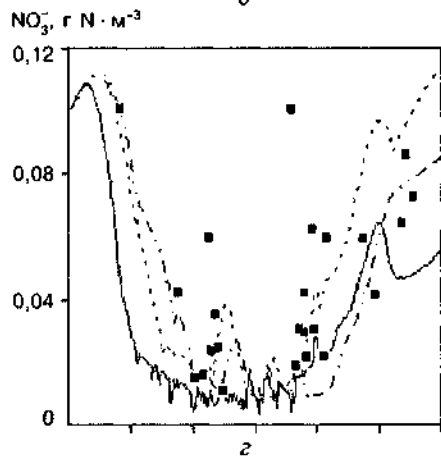
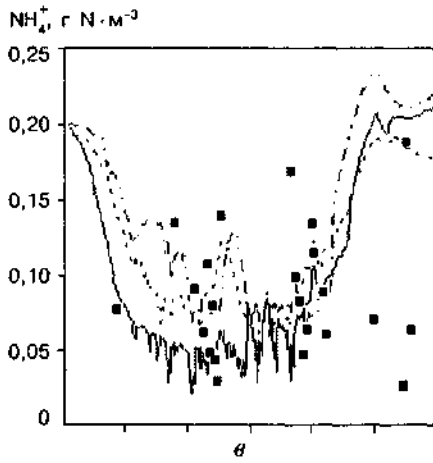
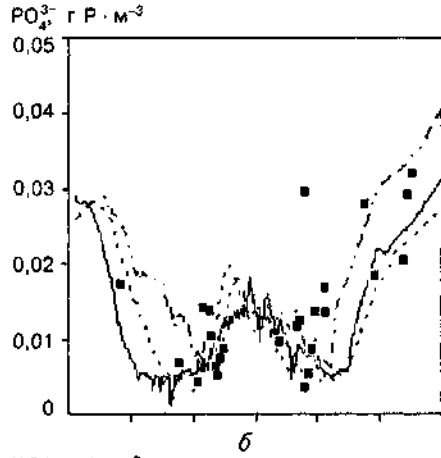
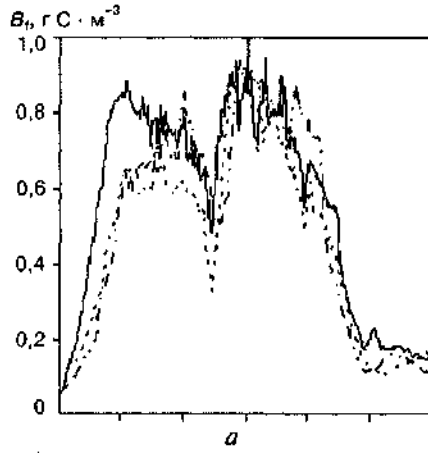
$$\text{BOD}_5 = B_{\text{org}}^{\text{dis}} \left(1 - e^{-5K_{\text{BOD}}^{\text{lab}}} \right) + \beta_{\text{O}_2/\text{N}_f} C_{\text{NH}_4} \left(1 - e^{-5v_{12}^{\text{lab}}} \right) + \beta_{\text{O}_2/C} B_f \left(1 - e^{-5\varphi_f^{\text{lab}}} \right),$$

где BOD_5 — величина БПК₅; $K_{\text{BOD}}^{\text{lab}}$, v_{12}^{lab} , φ_f^{lab} — удельные скорости процессов биохимического окисления органического вещества, нитрификации и дыхания фитопланктона в лабораторных условиях инкубации пробы.

В блоке эвтрофикации рассчитываются также потоки кислорода на верхней и нижней границах водной колонки и массообмен биогенными элементами между водой и донными отложениями, в соответствии с методами (Ляхин, 1980; Cerco et al., 1997).

Калибровка параметров блока эвтрофикации на основе данных натуральных наблюдений выполнялась первоначально в одномерном (по вертикали) варианте модели, когда исключались члены уравнений, описывающие горизонтальный турбулентный обмен и адвективный перенос, а также предполагалась независимость всех функций от горизонтальных координат. В такой постановке учитывается только дрейфовая составляющая скорости течений, которая используется для расчета коэффициентов вертикального турбулентного обмена и диффузии.

Основная задача калибровки заключалась в достижении соответствия порядков и характера внутригодовой изменчивости, получаемых по модели в фотическом слое и наблюдаемых значений моделируемых компонентов экосистемы. Эта цель достигалась путем коррекции, в допустимых пределах, первичных значений констант блока эвтрофикации, заданных на основе данных литературных источников.



— 1986 ···· 1983 - - - 1981

4 РИС. 1.5.5. Рассчитанный в одномерном варианте модели эвтрофикации годовой цикл биомассы фитопланктона (а), концентрации фосфатов (б), азота аммония (в), нитратов (г), БПК₅ (д) в поверхностном слое и растворенного кислорода (е) в придонном слое Одесского района СЗЧМ.

Квадратики — осредненные по пространству полигона наблюдаемые значения, полученные в период мониторинга 1988—1999 гг.

Предварительное использование одномерного варианта модели обусловлено тем, что при настройке параметров и калибровке модели он требует значительно меньших затрат машинного времени, чем трехмерный вариант, что позволяет провести большое количество численных экспериментов с различным сочетанием параметров модели и добиться требуемого характера изменчивости моделируемых показателей качества морских вод.

Отдельные результаты калибровки одномерного варианта модели, по данным экологического мониторинга ОФ ИнБЮМ (1989—1999) акватории Одесского региона СЗЧМ, приведены на рис. 1.5.5. Расчеты проводились для метеорологических условий 1981, 1983 и 1986 гг.

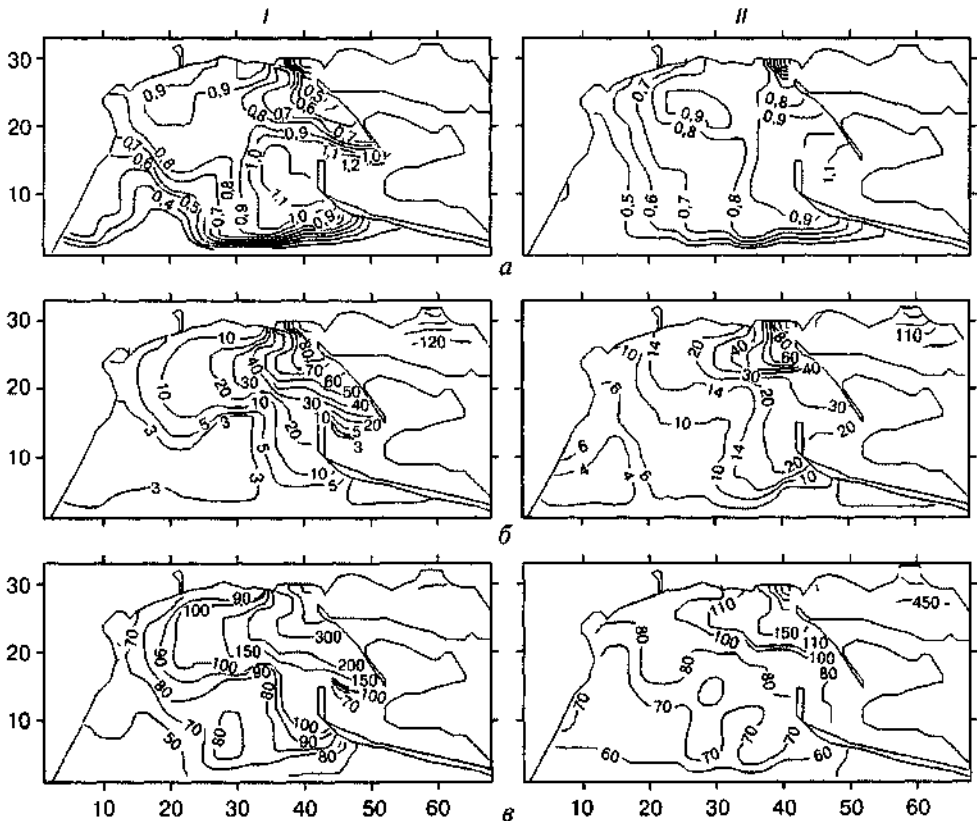


РИС. 1.5.6. Рассчитанное по модели для метеорологических условий 1986 г. пространственное распределение элементов экосистемы в поверхностном слое:

I — 4 мая; II — 25 июля; а — биомасса фитопланктона, $г C \cdot м^{-3}$; б — содержание фосфатов, $г P \cdot м^{-3}$; в — содержание аммонийного азота, $г N \cdot м^{-3}$

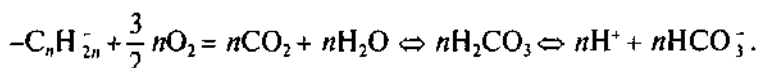


На рис. [5.6 приведены некоторые результаты моделирования изменчивости пространственного распределения фосфатов, аммонийного азота и биомассы фитопланктона в поверхностном слое Одесского и Днепроовско-Бугского районов СЗЧМ, полученные с помощью трехмерного варианта модели для гидрометеорологических условий 1986 г.

Описанная выше модель используется: а) для проверки научных гипотез и объяснения фактов, регистрируемых в ходе экологического мониторинга Одесского и Днепроовско-Бугского районов СЗЧМ, а также для установления и изучения причинно-следственных связей различных экологических процессов, наблюдаемых в этой акватории; б) в качестве инструмента для решения различного рода прикладных задач, связанных с прогнозированием продуктивности и управлением, в рамках возможного, качеством вод экосистемы Одесского региона СЗЧМ.

5.4. Моделирование процессов самоочищения шельфовых вод от нефтепродуктов

В приустьевых и Одесском районах СЗЧМ наблюдаются стабильно высокие концентрации нефтепродуктов, которые могут в несколько раз превышать уровень ПДК (см. гл. 4). Потому актуальными представляются прогнозирование уровня загрязнения морской среды нефтепродуктами и оценка их предельно допустимого сброса в конкретной акватории. Для этого с использованием методов экспериментального моделирования необходимо определить скорость самоочищения морских вод от нефтепродуктов, обусловленную процессами физико-химической и биохимической деструкции последних (Израэль, 1979; Бронфман, Хлебников, 1985; Поликарпов, Егоров, 1986; Тархова, 2000; Михайлова, 2002). Превращение нефтяных углеводородов (НУВ) в конечные продукты их распада происходит по схеме



Константа скорости распада нефтепродуктов K_{ci} (коэффициент неконсервативности в формуле (5.2)) в первом приближении может быть определена традиционным методом (Рябинин, 1976; Номикос, 1978; Поликарпов, Егоров, 1986) по убыванию их концентрации в объеме модельных емкостей с использованием уравнения (5.3). Однако можно показать (Бронфман, Хлебников, 1985; Савин, 1998), что превращение любой смеси веществ (в том числе сырой нефти и нефтепродуктов) не подчиняется кинетическому закону реакции 1-го порядка. Причем, как показали результаты экспериментов, проведенных с водами СЗЧМ, значения K_{ch} рассчитанные по уравнению (5.3), уменьшаются со временем / и тем быстрее, чем шире разброс значений концентрации индивидуальных углеводородов, а также чем больше в смеси легкоокисляющихся веществ. К концу экспозиции значения удельной скорости распада дизельного топлива уменьшаются в 5–7 раз по сравнению с начальными значениями. В результате обобщения данных модельных экспериментов с дизельным топливом была найдена зависимость K_{ci} от време-

ни экспозиции, которая, по сути, связывает удельную скорость распада нефтепродуктов с временем их пребывания в морской воде:

$$K_{ci}(t) = \frac{1,19}{(1,19 + 0,43t)^2}. \quad (5.18)$$

Применительно к многокомпонентным смесям полученное уравнение дополняет традиционное уравнение 1-го порядка, что позволяет более корректно описать кинетику деградации нефтепродуктов в исследуемой акватории.

Установленный характер зависимости K_{ci} от длительности нахождения нефтепродуктов в море связан с тем, что наиболее лабильные углеводороды, входящие в их состав, подвергаются окислению уже в первые дни их контакта с морской средой. Со временем удельный вес более консервативных составляющих возрастает и скорость деструкции, соответственно, падает.

Известно, что точность определения концентрации нефтепродуктов в водной среде существенно зависит от их состава, степени деструкции, фонового содержания углеводородов естественного происхождения, а также от физико-химических параметров среды (Лейте, 1975; Коренман, 1977). Поэтому для объективной оценки скорости самоочищения конкретной акватории от НУВ была предпринята попытка снижения погрешности в рассчитываемых значениях кинетических характеристик путем привлечения дополнительных параметров процесса, определяемых независимыми методами и изменяющихся вместе с изменением концентрации нефтепродуктов. Исходя из приведенной схемы химического процесса распада НУВ, наиболее приемлем в этом отношении контроль убывания концентрации кислорода и изменений величины рН (Савин, 1998). Однако чтобы контролировать скорость распада внесенных нефтепродуктов по интенсивности биохимического потребления кислорода и генерации ионов водорода, необходимо учесть вклад в изменение этих характеристик других веществ, находящихся в морской воде, путем параллельной постановки контрольных экспериментов без добавок НУВ. Чтобы содержание кислорода и значения рН в течение всего эксперимента оставались функцией концентрации углеводородов, необходимо проведение модельных опытов в закрытых системах, в темноте и при достаточном насыщении моделей кислородом. При выполнении этих условий интегральный показатель скорости распада нефтепродуктов можно рассчитать по формуле

$$\bar{K}_{ci} = \frac{K_{ci} + K[O]k_1 + K[H^+]k_2}{3}, \quad (5.19)$$

где K_{ci} , $K[O]$, $K[H^+]$ — константы скорости распада НУВ, потребления кислорода и генерации ионов водорода соответственно; k_1 и k_2 — коэффициенты, зависящие от стехиометрии процессов окисления НУВ (рассчитываются из условия выполнения равенств $K_{ci} = K[O]k_1$ и $K_{ci} = K[H^+]k_2$). Рассчитав k_1 и k_2 как среднестатистические параметры, присущие целому региону, удельные скорости распада нефтепродуктов заданных районов можно найти по изменению содержаний НУВ, кислорода и ионов водорода с помощью уравнения (5.19).

Технические трудности определения концентрации нефтепродуктов в экспериментах, проводимых на борту судна, часто не позволяют своевре-



менно контролировать процесс распада НУВ прямым измерением их концентрации. В этом случае, используя указанную методику, с помощью уравнения

$$K_{cl} = \frac{K[O]k_1 + K[H^*]k_2}{2} \quad (5.20)$$

можно адекватно рассчитать показатель скорости распада нефтепродуктов по изменению концентрации кислорода и значений рН .

Полученный экспериментальным путем массив информации использовался для выяснения характера и особенностей зависимости удельных скоростей распада нефтепродуктов от гидрохимических характеристик морской среды: солености, содержания кислорода и биогенных веществ. Выбор указанных гидрохимических параметров обусловлен не только их очевидной значимостью в процессе деструкции НУВ, но и тем, что именно они претерпевают значительные антропогенные изменения, опосредованно вызывающие соответствующие изменения потенциальной способности морских вод к самоочищению.

Статистическая обработка результатов экспериментов показала, что при достаточно четкой связи показателей скорости распада НУВ и скорости потребления кислорода на их окисление кинетические кривые концентрации кислорода в моделях с внесенным дизельным топливом значительно различаются в зависимости от химико-биологических характеристик вод разных районов моря.

Представляется возможным разделить мезотрофные (открытые) и эвтрофированные (взморья рек, Одесский регион) районы моря.

В мезотрофных водах процесс биохимического окисления НУВ лимитируется пониженным содержанием биогенных веществ. Характерны низкий уровень и незначительное различие ВПК в контрольных модельных емкостях и в емкостях с НУВ. Удельная скорость распада нефтепродуктов здесь минимальная.

В эвтрофных водах значения ВПК в контроле и в склянках с добавкой НУВ изменяются в широких пределах в зависимости от соотношения общей численности гетеротрофных и нефтеокисляющих бактерий. В случае высокой концентрации автохтонного органического вещества микробные ценозы в качестве субстрата используют преимущественно легкоокисляющееся автохтонное органическое вещество, а не НУВ. Поэтому скорость деструкции нефтепродуктов, как правило, мала. Однако относительно низкая концентрация органического вещества при высокой обеспеченности биогенными веществами способствует росту скорости деструкции нефтепродуктов.

С учетом изложенного можно полагать, что зависимость констант скорости распада нефтепродуктов от исходной концентрации кислорода должна описываться вогнутой кривой с минимумом в области значений кислорода, характерных для открытых слабозагрязненных мезо- или олиготрофных зон моря. Указанное предположение подтверждается зависимостью $K_{cl} - / [O_2]$ построенной с использованием всего массива экспериментальных данных, обработанных по методу, предложенному в работе (Бронфман, Макарова, 1973). Сущность метода состоит в выделении некоторого числа

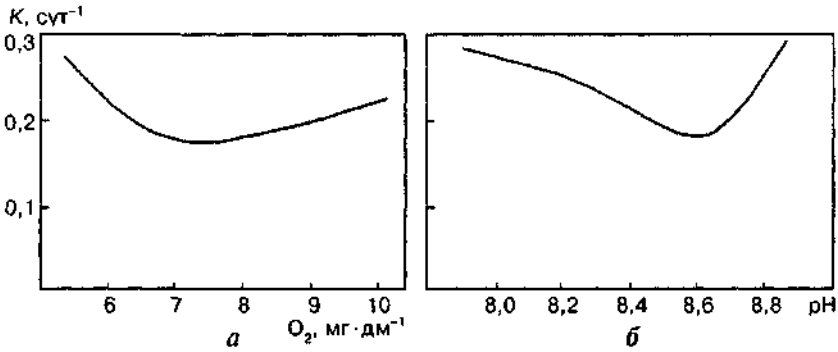


РИС. 1.5.7. Зависимость показателей скорости распада дизельного топлива от содержания кислорода (а) и ионов водорода (б) в водах СЗЧМ

диапазонов концентрации кислорода, группировке и последующем осреднении внутри них соответствующих экспериментальных значений K_{cl} . Зависимости $K_d = f[O_2]$, построенные по данным, осредненным для СЗЧМ, представлены на рис. 1.5.7, а. Малые величины K_{cl} характерны для зон с концентрацией кислорода 7,5—8,0 мг · дм⁻³. Показательно, что аналогичный минимум характерен и для зависимости $K_{cl} = f[pH]$ в области значений рН 8,4—8,6 (рис. 1.5.7, б).

Приведенные зависимости отражают типичные для поверхностных слоев моря кислородные условия. Однако в придонном слое концентрация кислорода может снижаться до 1—2 мг · дм⁻³ и ниже. С целью изучения влияния гипоксии на интенсивность процессов самоочищения были выполнены специальные эксперименты, позволяющие проследить изменение удельной скорости распада дизельного топлива в широком диапазоне концентраций кислорода.

Результаты опытов (рис. Г.5.8) свидетельствуют о выраженном снижении значений K_d при уменьшении концентрации O_2 , причем наиболее резко скорость распада дизельного топлива уменьшается начиная с концентрации O_2 менее 2,0—2,5 мг · дм⁻³.

Таким образом, в глубинных и придонных горизонтах с повышенной вероятностью гипоксии в теплый период года можно ожидать значительное замедление процессов распада НУВ. По данным (Бронфман и др., 1985), при прочих равных условиях деструкция нефтепродуктов при дефиците кислорода происходит от 1,5 до 6 раз медленнее, чем при достаточной аэрации.

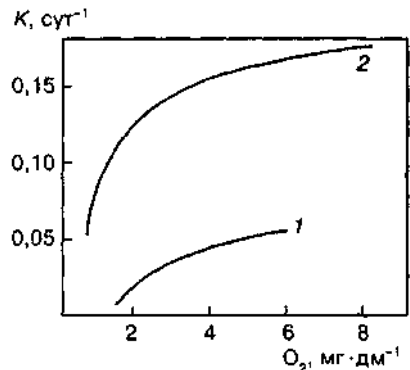


РИС. 1.5.8. Зависимость показателей скорости распада дизельного топлива от исходной концентрации кислорода в закрытых моделях с водой мезотрофных открытых районов северо-западной части Черного моря (1) и эвтрофной водой Днепровско-Буге кого приустьевоего взморья (2)



Среди факторов, регулирующих активность биохимической деструкции НУВ, несомненно, следует назвать обеспеченность самоочищающейся системы биогенными веществами, и прежде всего соединениями азота и фосфора. Обработка результатов модельных экспериментов с группировкой и осреднением данных по методу (Бронфман, Макарова, 1973) позволила установить эмпирические зависимости скорости распада дизельного топлива от содержания общего азота N_{061U} и фосфора $P_{06ш}$ в водах СЗЧМ:

$$K_d = 0,12 + 0,37 \cdot 10^{-2} P_{06ш} \quad (z = 0,92 \text{ при концентрации } P_{06ш} \text{ от } 10 \text{ до } 100 \text{ мг} \cdot \text{м}^3),$$

$$K_d = 0,08 + 0,25 \cdot 10^{-3} N_{06ш} \quad (z = 0,84 \text{ при концентрации } N_{06ш} \text{ от } 100 \text{ до } 1200 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}), \text{ где } \gamma - \text{коэффициент корреляции.}$$

Отметим, что в отдельных, сильно эвтрофированных зонах рассматриваемых акваторий с высоким содержанием автохтонного органического вещества интенсивность самоочищения оказывается значительно сниженной даже при условии достаточной обеспеченности азот- и фосфорсодержащими соединениями. Так, на Днепровско-Бугском приустьевом взморье при $БПК_5 = 6 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ и содержании $N_{06ш}$ и $P_{06ш}$ соответственно 800 и 23 $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ величина K_d не превышала $0,06 \text{ сут}^{-1}$.

Очевидно, что, в отличие от океанических вод с примерно одинаковой соленостью, влияние последней на потенциальную способность водных масс к самоочищению в наибольшей степени может быть выявлено в пределах морских акваторий, находящихся под влиянием речного стока. В этом отношении, как и по биогенным веществам, СЗЧМ представляет собой показательный объект исследования. В период проведения модельных экспериментов соленость здесь изменялась в пределах от 1 до 18 ‰, что позволило установить характер зависимости показателя скорости распада НУВ от этого фактора:

$$K_{сн} = 0,86 / \sqrt{S} - 0,0057(S - 2), \quad (5.21)$$

где S — соленость вод.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что описываемое зависимостью (5.21) снижение интенсивности самоочищения с ростом солености вод в основном отражает не столько непосредственное влияние солености, сколько более высокую активность процессов самоочищения в богатых биогенными веществами, насыщенных жизнью и характеризующихся активным эвтрофным метаболизмом солоноватых приустьевых водах по сравнению с водами открытых районов моря. Таким образом, в данном случае соленость следует рассматривать как интегральный показатель, отражающий активность процессов самоочищения в отношении НУВ.