

ВОДНА ТОКСИКОЛОГІЯ

УДК (543.383.2:574.522):574.64

Л.О. ГОРБАТЮК, к. т. н., ст. наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: ludmila.horbatiuk@gmail.com

О.О. ПАСІЧНА, к. б. н., ст. наук. співроб.,
Інститут гідробіології НАН України,
просп. Героїв Сталінграда, 12, Київ, 04210, Україна
e-mail: ecopasichna@gmail.com

ДЕЯКІ АСПЕКТИ НАФТОВОГО ЗАБРУДНЕННЯ ДОННИХ ВІДКЛАДІВ У ВОДНИХ ЕКОСИСТЕМАХ (ОГЛЯД)

На підставі опрацювання фахових наукових джерел узагальнено відомості щодо ролі донних відкладів у накопиченні, міграції, розподілі нафтопродуктів та їхньої стійкості у водних екосистемах, розглянуто шляхи деструкції нафтових вуглеводнів у донних відкладах та біологічні наслідки нафтового забруднення для бентофауни, обговорено можливості відновлення і детоксикації донних відкладів забруднених нафтопродуктами водойм.

Ключові слова: нафта, нафтопродукти, забруднення, донні відклади, біодеградація, бентос, водна екосистема.

Нафтове забруднення водних екосистем виникає внаслідок потрапляння сирої нафти і/або продуктів її переробки на етапах видобутку, транспортування, переробки і споживання, а також в результаті природного просочення нафти з нафтovмісних шарів. Основні складові компоненти нафти — парафінові (алкані), нафтенові (циклани) і ароматичні (арени) вуглеводні — відрізняються як фізико-хімічними властивостями, так і ступенем впливу на гідробіонтів [3].

У водоймах нафтопродукти (НП) здатні акумулюватись і знерухомлюватись у донних відкладах впродовж тривалого часу [5, 21, 38, 73], тому їхній вміст є надійним показником забруднення водних об'єктів [1, 64, 72].

Накопичення, міграція та розподіл НП у донних відкладах

При надходженні НП у водойму їхня діюча концентрація у воді та донних відкладах залежить від гідрологічних і фізико-хімічних умов (рН, вмісту органіки, біогенів, завислих речовин, кисню та ін.) [70, 79], а також від перебігу процесів випаровування та перерозподілу окремих фракцій у

Цитування: Горбатюк Л.О., Пасічна О.О. Деякі аспекти нафтового забруднення донних відкладів у водних екосистемах. Гідробіол. журн. 2022. Т. 58, № 2. С. 85—98.

воді внаслідок розчинення, емульгації, осадження, флотації, накопичення компонентами біотопу і біоценозу [13].

У процесі перерозподілу нафтових сполук у системі «атмосфера — вода — зависла речовина — донні відклади» відбувається випаровування і винесення найрухливіших вуглеводнів у плівковій, розчиненій, емульгованій і завислій формах міграції під впливом річкової течії або морського прибою, в той час як найбільш консервативні смолисті сполуки переходять у донні відклади шляхом сорбції або осадження важких нафтових агрегатів [19]. Слід зазначити, що за умов, коли нафта вступає в безпосередній контакт з донними відкладами, останні сорбують більшу кількість вуглеводнів, ніж з товщі води.

НП у воді знаходяться переважно у вигляді мікроемульсії і в адсорбованому стані на поверхні завислих твердих часток, утворюючи стійкі колоїдні системи. Виявлено, що сорбція НП у донних відкладах відбувається головним чином органічною речовиною [63], яка, за рахунок гідрофобних взаємодій, може сприяти седиментації завислих часток разом із молекулами НП і коалесценції крапель мікроемульсії на межі розділу «вода — донні відклади». Однак ще більш ефективним вважають співосадження колоїдних форм НП і малорозчинних гумусових речовин [14].

В умовах замкнених модельних екосистем встановлено, що основною силою, яка спрямовує водорозчинну фракцію нафти у донні відклади, є вертикальний потік аморфних завислих часток з відмерлого фітопланкtonу та живих діатомових водоростей [58].

Циркуляційні течії та значна неоднорідність рельєфу дна також приводять до осадження і депонування смолистих речовин нафти у донних відкладах, що, в свою чергу, уповільнює процес їхньої деградації [11].

Зворотній процес десорбції НП з донних відкладів за рахунок пептизації дрібної фракції твердих часток і повернення вуглеводнів у водну фазу у вигляді мікроемульсії має місце лише при перемішуванні або розпушуванні відкладів [14].

На розподіл нафтових вуглеводнів на межі впадіння річки в море впливають процеси, що відбуваються в зоні змішування річкової і морської води. Згідно теорії акад. О.П. Лісіцина [8, 9], в таких зонах (так званих маргінальних фільтрах) відбуваються масштабні процеси флокуляції і коагуліції колоїдних та завислих речовин. Седиментація і сорбція доповнюються також біоасиміляцією і біофільтрацією, призводячи до осадження більшої частини забруднювачів [55].

За умов акумуляції великої кількості нафти у напівзамкненому гирлі або затоці з підвищеною концентрацією твердих завислих часток і/або детриту, здатних адсорбувати нафту і осідати на дно, можливо створення високих концентрацій нафти у субліторальній області [36].

Хоч донні відклади менш динамічні, ніж вода, проте дія вітрів, хвиль, припливів і течій сприяє поширенню та розповсюдженю забруднення у них на значну відстань від місця виливу нафти [68].

У разі інтенсивного видобування нафтогазових ресурсів може відбутися забруднення відкладів досить віддалених водойм, навіть тих, що

не зазнають прямого атропогенного впливу, внаслідок зачленення нафтових вуглеводнів у глобальний міграційний потік [14].

Антropогенні впливи, зокрема проведення дніпоглиблювальних робіт, будівництво портових і гідротехнічних споруд, становлять значну небезпеку мобілізації акумульованих у донних відкладах НП та їхньої міграції у товщу води. Це призводить до збільшення у воді частки високомолекулярних вуглеводнів, хоча зазвичай там переважають низькомолекулярні фракції [74].

Показано, що існує залежність між гранулометричним складом відкладів і концентрацією нафтових вуглеводнів у них. Причому найвищу концентрацію виявлено у мулистих донних відкладах, що дає підстави вважати адсорбцію НП мулами основним механізмом їхнього накопичення [48].

Доведено, що здатність нафти до осадження значною мірою залежить від солоності морської води. Хлориди натрію, кальцію, магнію — потужні коагулянти. Їхні іони нейтралізують заряди дрібнодисперсних колоїдних часток нафтової емульсії, в результаті чого вони швидше з'єднуються, укрупнюються, коагулюють та осідають на дно, де відбувається їхня подальша трансформація [6].

Стійкість і деградація нафтового забруднення у донних відкладах

Водорозчинні компоненти нафти представлені як мінімум трьома фракціями, які, відповідно, швидко, повільно- і надповільно окиснюються. До їхнього числа належать алкани, нафтени, ароматичні вуглеводні, а також низькомолекулярні гетерокомпоненти, які нерівномірно розподіляються у різних шарах води. У донних відкладах і придонному шарі локалізується надповільно окиснювана фракція, збагачена поліциклічними ароматичними вуглеводнями, яка здатна зберігати стабільність невизнанено тривалий час, створюючи фонове забруднення [13].

Через півтора роки після аварії нафтової платформи Deepwater Horizon в Мексиканській затоці у 2010 р. залишки вуглеводнів виявлялись у шарі донних відкладів до 9 см [41]. Концентрація нафти у донних відкладах одразу після виливу зросла у 100—1000 разів. За 8 років вона знижалась у 10 разів, проте більш важкі компоненти нафти зберігалися в анаеробних відкладах тривалий час [73]. За прогнозами, відновні процеси в морських глибинах триватимуть впродовж кількох десятиліть чи навіть довше [29, 51], що матиме віддалені негативні наслідки для екосистеми в цілому.

Виявлено, що біодеградація вуглеводнів у донних відкладах з місця аварії Deepwater Horizon зумовлена трьома тенденціями. По-перше, найпростіші структури зазнають найбільш швидких втрат. По-друге, для багатьох алканів і поліароматичних вуглеводнів (ПАВ) біодеградація відбувалася у дві окремі фази, відповідно високої швидкості, допоки частки залишалися суспендованими, з подальшим уповільненням після осідання на морське дно. По-третє, ступінь біодеградації будь-якого зразка залежав від вмісту вуглеводнів у ньому, призводячи до більшої стійкості вуглеводнів серед більш забруднених зразків [22].

Помічено, що в мулистих відкладах деградація нафти відбувалась повільніше, ніж у піщаних і піщано-гравійних. Ймовірно, це зумовлено властивим мулям відновлювальним газовим режимом, який стримує розвиток окиснювальних процесів [38]. Найнижчу швидкість самоочищення від нафти мали заболочені ділянки з уповільненим водообміном, мулистим, багатим на органіку субстратом, дефіцитом кисню у воді і донних відкладах [19].

Після вибуху свердловини Макондо в Мексиканській затоці (2010 р.) визначено, що близько 0,5—9,0 % вилитої нафти осіли на дно, а в поверхневому шарі (0—3 см) донних відкладів у наступні три роки спостерігалось чітке збільшення загальної концентрації н-алканів, нерозчинної складної суміші вуглеводнів і нафтових біомаркерів [21].

Моніторинг літоральних відкладів після аварійного розливу нафти Hebei Spirit у 2007 р. у Жовтому морі (Південна Корея) виявив їхню токсичність на більшості ділянок узбережжя через 4 місяці після розливу, яка через 8 місяців швидко знизилась до майже нетоксичного рівня. Подальші спостереження пляжів та мулистих мілин показали, що навіть через 5 років після аварії донні відклади все ще виявляли значну токсичність, зумовлену залишками нафти в їх глибинних шарах [45].

Обстеження берегової лінії затоки Принц Вільям (Аляска, США) після аварійного виливу нафти Exxon Valdez, що стався у 1989 р., засвідчило, що основні зміни компонентів нафти як у поверхневому, так і в більш глибокому шарі відкладів узбережжя відбулися впродовж 1—3 років [71]. Але навіть через 14 років після розливу виявлялися залишки нафти у припливно-відпливній зоні, зображеній біотою [66].

Індикатори нафтового забруднення донних відкладів

Для визначення джерел походження вуглеводнів у донних відкладах (природні поклади нафти, аварійні розливи чи антропогенне забруднення) визначають певні діагностичні показники, найчастіше концентрацію та співвідношення н-алканів, гопану та стерану [65].

Кількісне співвідношення окремих поліароматичних вуглеводневих сполук, зокрема фенантрен/антрацен та флуорантен/пірен, розраховують для оцінки і визначення можливого джерела походження нафтових вуглеводнів у забруднених донних відкладах [69].

Є повідомлення, що три- та тетраметилові похідні нафталіну та дібензотіофену можуть слугувати показниками нафтового забруднення донних відкладів природних водойм. Наявність флуоренів, диметилбензантраценів, хризенів, стеранів та гопанів також свідчить про забруднення нафтою [42].

Аналіз вуглеводневих молекулярних маркерів у донних відкладах Баренцева моря, як показників природного та антропогенного впливу, показав, що збільшення вмісту біогенних гопанів і гопенів у поверхневому шарі донних відкладів може свідчити про міграцію вуглеводнів із глибинних шарів (підземних пластів) [53].

Низка індикативних параметрів, зокрема індекс метилфенантрену, вказує на значно вищу зрілість вуглеводнів у донних відкладах, а більш

високий вміст мікробних гопаноїдів (гопенів) — на колишню присутність нафти. Ці показники можуть вказувати на наявність природного родовища нафти в глибинних шарах донних відкладів [26, 27].

Для більш детального аналізу характеру нафтового забруднення досліджують наявність нерозчинних комплексних сумішей, їхнє співвідношення до розчинних алканів, співвідношення їхніх високо- і низькомолекулярних фракцій, наявність деградованих нафтових залишків тощо [20].

Виявлено, що антропогенне забруднення нафтою значно збільшує вміст н-алканів з вуглецевими ланцюгами, довшими за C_{20} . Цей показник пропонується використовувати для оцінки антропогенного впливу на водні екосистеми, в тому числі евтрофікації та забруднення НП [80].

Слід брати до уваги, що донні відклади накопичують стійкі смолисті речовини, які важко піддаються деградації, проте їхній вміст може досягати 50 % від усіх нафтових компонентів. Ці речовини не визначаються разом з вуглеводневою фракцією, в результаті реальний ступінь забруднення відкладів НП значно занижується. Для уникнення цього пропонується визначати смолисті речовини методом флуоресцентної спектрометрії у поєднанні з попереднім хроматографічним концентруванням і розділенням нафти на основні компоненти (вуглеводні, смоли і асфальтени) [18].

Мікробна деструкція нафтових вуглеводнів у донних відкладах

Провідна роль у процесі деструкції компонентів нафти у донних відкладах належить нафтоокиснюючій мікрофлорі, яка, за сприятливих умов, здатна розкладати практично усі вуглеводні від метану до важких фракцій нафти. Мікробна деградація та припливно-відпливні процеси вважаються основною причиною зниження рівня нафтового забруднення в донних відкладах [56].

Хоч мікроорганізми здійснюють і регулюють більшість біогеохімічних реакцій, проте різноманіття бактеріальних угруповань у донних відкладах до цього часу вивчено недостатньо. Дослідження різних аспектів мікробної деградації нафти тривають, про що свідчить значна кількість публікацій з цього питання [2, 3, 8, 12, 16, 34, 57, 58].

Вивчення біорізноманіття бактерій, які беруть участь у біодеградації нафтових вуглеводнів у глибоководному середовищі Північно-Атлантичного хребта, дозволило ідентифікувати бактерії р. *Cycloclasticus* як важливих облігатних деградаторів ПАВ. Вони грають ключову роль у їхньому руйнуванні, та співіснують з іншими вуглеводнеруйнющими бактеріями родів *Alteromonas*, *Thalassospira*, *Alcanivorax*, *Rhodospirillaceae*, які населяють глибоководні донні відклади Атлантики. Це підтверджує думку, що накопичення і біорозкладання поліароматичних вуглеводнів у донних відкладах віддалених районів відбувається послідовно і безперервно [31].

У модельному експерименті процесу відновлення донних відкладів, забруднених дизельним пальним, виявлено зсув структури вуглеводнеруйнуючої мікробної спільноти. Основними в ній були мікроорганіз-

ми, які належать до *Pseudomonas* sp. та γ -протеобактерій. В утрупованні архей домінували гідрогенотрофні метаногени, що вказує на роль облігатних анаеробів у біодеградації проміжних сполук розпаду нафтових вуглеводнів [54].

Виявлено ефекти мікробіологічної деструкції смол і асфальтенів нафти у донних відкладах, щодо яких досі не були відомі механізми ферментативної деградації. Поряд з ферментативним, доведено існування вільнорадикального шляху мікробіологічного руйнування нафтових сполук, особливістю якого є здатність їхніх радикалів до рекомбінації з утворенням більш високомолекулярних продуктів [17].

Мікробна деградація є головним шляхом відновлення забруднених нафтою донних відкладів, і нові дослідження в цьому напрямку, зокрема щодо біорізноманіття бактерій-нафтодеструкторів, нових шляхів біологічного розкладання, доступності нафти для мікроорганізмів, багатовидових взаємодій та реакції на додавання нафти на рівні утруповань тощо, допоможуть краще зрозуміти, передбачити і контролювати подальшу долю та перетворення нафти у водних екосистемах [32]. Однак розкриття механізмів взаємодії нафти з вуглеводнєокиснюючою мікрофлорою ускладнюється у зв'язку з неоднорідністю екосистем та мінливістю складу сирої нафти [49].

Біологічні наслідки нафтового забруднення донних відкладів для бентофауни

Внаслідок накопичення забруднювачів, зокрема нафти і НП, переважно в придонних шарах води і донних відкладах, а також обмеженої лабільності бентофауни, стан бентосних організмів та їхніх утруповань може слугувати об'єктивним інтегральним показником якості водного середовища [44, 61, 62, 70].

Первинний вплив розливу нафти на бентосні утруповання можна визначити лише за реакцією чутливих видів у природних умовах. Тому, для оцінки початкових і подальших наслідків токсичного впливу, необхідно знати стан бентофауни, що передував нафтовому забрудненню [36].

Біологічна дія нафтових речовин визначається не лише їхньою будовою і концентрацією [50], а й здатністю донної біоти до їхньої акумуляції і подальших метаболічних перетворень [13].

Біодоступність токсичних сполук для донної фауни у складі нафтових залишків, акумульованих донними відкладами, є вирішальним фактором для точних оцінок ризиків, спричинених виливом нафти [28]. В цілому, біодоступність ПАВ та алкіл-ПАВ у донних відкладах залежить від гідрофобності та ступеня вивітрювання сирої нафти, однак інформації щодо них часто не вистачає [39].

Вивчення біологічних наслідків виливу нафти Deepwater Horizon (2010 р.) для глибоководного бентосу свідчить про стійкий вплив забруднення на структуру утруповання як макрофауни, так і мікофауни. Різноманіття таксонів макрофауни у 2011 р. було відповідно на 22,8 і 35,9 %

менше в усій зоні впливу, ніж в оточуючому неушкодженому середовищі, а багатство мейофауни було на 28,5 % менше в усій зоні забруднення, ніж за її межами. Доведено, що токсичний вплив на бентосні організми корелював із загальним вмістом нафтових вуглеводнів [46], концентрацією ПАВ і барію та відстанню до гирла свердловини [51]. Збереження значних втрат біорізноманіття та зміна структури угруповання майже через рік після виливу нафти вказують на те, що повного відновлення за цей час не відбулось [52].

Результати деяких досліджень дозволяють вважати, що вірогідність впливу ПАВ на донні бентосні угруповання низька (<20 %) при загальних концентраціях ПАВ менше 4 мг/кг, і висока (>80 %) при концентраціях, що перевищують 24—25 мг/кг, як для макрофауни, так і для мейофауни [23].

Показано, що у забруднених нафтою донних відкладах з високими показниками смертності амфіпод (>90 %) переважали відносно високі долі нафталінів, а у зразках з низькими показниками (<20 %) — відносно високі долі хризенів. Видове різноманіття та індекс Шеннона зменшувались із зростанням концентрації вуглеводнів у донних відкладах вище граничного значення 2600 нг/г [60]. Припускають, що негативний вплив ПАВ на бентофауну може посилюватись через погане виживання молоді та незадовільне відновлення популяції [24].

Дослідження процесу відновлення макрозообентосу у забруднених нафтою тропічних припливних лиманах показало, що збільшення видового різноманіття та чисельності особин спостерігається через 3-5 років після розливу нафти. Середній річний коефіцієнт відновлення становив 9,7 %. За результатами початкових досліджень (до розливу нафти), Polychaeta визначався як домінуючий клас, проте через 7 років після розливу нафти домінували Crustacea, що свідчить про зміну структури угруповань донних безхребетних забрудненого лиману [56].

Виявлено, що при перемішуванні донних відкладів та вивільненні нафти в них збільшується вміст загальних ПАВ у тканинах мідій. Крім того, ступінь пошкодження ДНК у зябрах мідій, що зазнали впливу нафти, був значно вищим, ніж у контрольних особин, як до так і після фази 7-добового відновлення в умовах лабораторії [44].

Визначення співвідношення біотичних показників з концентрацією нафти в донних відкладах показало, що індекс Goodnight — Whitley суттєво корелював з концентрацією нафти у всіх типах донних відкладів, крім пісків. Індекси різноманіття корелювали лише на змішаних відкладах, біотичний індекс Woodiwiss — лише на пісках і мулах з детритом, що слід враховувати при виборі методу оцінки екологічного стану водойм [78].

Відновлення забруднених нафтою донних відкладів

Незважаючи на велику кількість технологічних розробок, запропонованих для очищення водного середовища від нафти і НП, питання відновлення забруднених донних відкладів і придонних шарів води залишається проблемним [4, 40, 43].

Перспективним шляхом подолання негативних наслідків виливів нафти вважають застосування диспергаторів. Проте до цього часу механізм взаємодії між нафтою, диспергаторами і донними відкладами та його роль у міграції і перетворенні стійких компонентів нафти в глибоководному морському середовищі досліджені недостатньо [37].

В умовах експериментальних мезокосмів з'ясовано, що додавання диспергатора призводить до зменшення осадження ПАВ та зростання їхньої концентрації у водній фазі, посилюючи таким чином потенційну токсичність води для гідробіонтів [77].

Дослідження розподілу сирої нафти між плаваючою, дисперсною та осадовою фазами при додаванні дисперсанту та гранульованого матеріалу показало, що вони можуть бути ефективними для агрегації плаваючої та диспергованої фаз. Але в донних відкладах використання гранульованих матеріалів виявилось не ефективним ні для агрегації, ні для диспергування нафтового забруднення [25].

Оцінено потенційні можливості використання агрегату завислих часток нафти, утвореного внаслідок взаємодії крапель диспергованої нафти і твердих часток (глина + мул) у товщі води, для відновлення піщаних мілин та узбережжя. Використання дрібного осаду збільшувало дисперсію нафти у воді до чотирьох разів порівняно з піщаними відкладами. Більша частина утворених агрегатів залишалася в товщі води, де процеси деградації нафти були більш ефективними. Впродовж 21 дня спостерігалося зниження в середньому на 40 % рівня насичених вуглеводнів у поверхневих плямах нафти [67].

Експериментальні роботи по знезараженню донних відкладів озер (Республіка Комі), забруднених внаслідок аварійних розривів нафтопроводів, показали ефективність застосування для їхнього очищення флотаційної технології [75]. Після дворічних комплексних робіт з дезактивації на тих ділянках озерного дна, де вміст нафти не перевищував 3,3 г/кг ґрунту, донні відклади почали заселятися придонними організмами, серед яких переважали Oligochaeta, личинки Chironomidae і Bivalvia. Поява організмів макробентосу в донних відкладах вважалось біоіндикаційним доказом поліпшення якості середовища [47].

Проте фізичні і хімічні методи очищення водойм від нафтопродуктів не є досконалими і подекуди завдають більшої шкоди водним екосистемам, ніж сама нафта. Тому у світі триває пошук більш безпечних способів, які дозволяють ефективно усунути наслідки розливів нафти і водночас відновити водну екосистему до початкового стану. Найбільш перспективними в цьому напрямку є біологічні та фіторемедіаційні технології очищення [15, 30, 33, 35, 59].

Зокрема, розроблено спосіб біологічної очистки донних відкладів від нафти і НП, заснований на використанні олігохет *Limnodrilus hoffmeisteri*, в результаті життєдіяльності яких вміст нафти у донних відкладах за 30 діб зменшувався на 16,67-41,9 %. Метод забезпечує ефективне очищення донних відкладів природним шляхом від залишкової кількості НП і подальше відновлення гідрофуани водойми [76].

Запропоновано оптимальні методи іммобілізації наноматеріалів на поверхні клітин *Alcanivorax borkumensis*. Наномодифіковані живі клітини бактерій *A. borkumensis* мають підвищену адгезійну і емульгуючу здатність щодо нафти, сприяючи в подальшому ефективній та прискореній її деградації. Тому вони можуть бути успішно використані в біоремедіації розливів нафти в морях і океанах як альтернатива хімічним засобам [7].

Висновки

Донні відклади здатні накопичувати нафтопродукти, переважно шляхом сорбції органічною речовиною або внаслідок осадження нафтових агрегатів, адсорбованих на поверхні твердих завислих часток.

Фізичні процеси, зумовлені дією вітрів, хвиль, припливів і течій, сприяють поширенню та розповсюдженю забруднення у донних відкладах на значну відстань.

Антропогенна діяльність становить значну небезпеку мобілізації акумульованих у донних відкладах НП та їхньої зворотної міграції у товщу води.

Концентрація нафтопродуктів у донних відкладах визначається багатьма чинниками, зокрема вмістом органічного вуглецю, гранулометричним складом самих відкладів, солоністю води та ін.

Найбільшу небезпеку для водних екосистем становить важка фракція НП, яка надповільно окиснюється і може перебувати у воді та донних відкладах невизначену тривалий час, зумовлюючи фонове забруднення. Швидкість відновлення забруднених НП донних відкладів вимірюється роками.

Для з'ясування джерел походження вуглеводнів у донних відкладах (природні поклади, аварійні розливи нафти чи антропогенне забруднення) визначають певні діагностичні показники, найчастіше — концентрацію та співвідношення п-алканів, гопану та стерану.

Профідна роль у процесі деструкції компонентів нафти у донних відкладах належить нафтоокиснюючій мікрофлорі, біорізноманіття якої до цього часу вивчено недостатньо. Тривають дослідження різних аспектів мікробної деградації і механізмів взаємодії нафти з вуглеводнєокиснюючою мікрофлорою.

Нафтове забруднення донних відкладів зумовлює токсичний вплив на бентофауну, може частково або повністю змінювати структуру природних угруповань донних безхребетних, порушуючи усталені зв'язки в середовищі їхнього існування.

Продовжується пошук безпечних та ефективних способів відновлення забруднених НП донних відкладів. У цьому напрямку найбільшу увагу привертають біологічні та фіторемедіаційні технології очищення.

Список використаної літератури

1. Алексенко Т.Л., Овечко С.В., Коржов Є.І. та ін. Екологічний стан урбанізованих заплавних водойм. Стеблівський лиман / за ред. В.М. Тімченка, Т.Л. Алексенко. Херсон: Херсон. гідробіол. станція НАН України. 2011. 48 с.

2. Бабич О.О., Сухих С.А., Е.В. Ульрих Е.В. и др. Скрининг и идентификация микроорганизмов, выделенных из донных отложений озера Байкал. *Вестн. ЮУрГУ*. 2021. Т. 9, № 1. С. 5—14.
3. Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. Нефтяные углеводороды в донных отложениях: состав, идентификация, механизмы трансформации (обзор). *Рос. журн. прикл. экологии*. 2020. № 1. С. 41—51.
4. Воробьев Д.С. Биологические основы очистки донных отложений водных объектов от нефти и нефтепродуктов : автореф. дис. ... докт. биол. наук. Томск. 2013. 46 с.
5. Кенжегалиев А., Чердобаев М.Т., Орекешов С.С. и др. Динамика содержания нефтепродукта, фенола и тяжелых металлов в заливе Тюб-Караган. *Вестн. Междунар. акад. наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ)*. 2019. Т. 24, № 2. С. 11—18.
6. Клёнкин А.А, Агапов С.А. Динамика распределения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей после аварии судов в Керченском проливе. *Вод. ресурсы*. 2011. Т. 38, № 2. С. 214—222.
7. Коннова С.А. Формирование и характеристика гибридных систем на основе микроорганизмов и наноматериалов : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Казань. 2018. 22 с.
8. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов. *Океанология*. 1994. Т. 34, № 5. С. 735—743.
9. Лисицын А.П. Современные представления об осадкообразовании в океанах и морях. Океан как природный самописец взаимодействия геосфер Земли. *Мировой океан*. Т. II. Физика, химия и биология океана. Осадкообразование в океане и взаимодействие геосфер Земли. Москва : Науч. мир, 2014. С. 331—571.
10. Ломакина А.В. Исследование микробных сообществ в районах естественных выходов нефти на озере Байкал : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ. 2010. 21 с.
11. Максимова В.В., Мазухина С.И., Маслобоев В.А. Особенности протекания процесса деградации нефтяных углеводородов в водах Кандалакшского залива по результатам физико-химического моделирования. *Вестн. МГТУ*. 2014. Т. 17, № 2. С. 369—375.
12. Мамаева Е.В., Губарев П.С., Горшков А.Г. и др. Деградация нефти бактериями, выделенными из донных осадков Карского моря и озера Байкал. *Вестн. Моск. ун-та. Серия 5. География*. 2018. № 6. С. 18—25.
13. Михайлова Л.В. Экспериментальное моделирование нефтяного загрязнения. Материалы III Всерос. конф. по водной токсикологии «Антропогенное влияние на водные организмы и экосистемы». Ч. 1. Борок, 11—16 нояб. 2008 г. Борок, 2008. С. 112—127.
14. Паничева Л.П., Кремлева Т.А., Волкова С.С. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоемах Западной Сибири. *Вестн. Тюмен. гос. ун-та*. 2013. № 12. С. 204—211.
15. Природні і штучні біоплато: фундаментальні та прикладні аспекти (монографія) / В.Д. Романенко, Ю.Г. Крот, Т.Я. Киризій та ін. НАН України, Ін-т гідробіології. Київ : Наук. думка, 2012. 110 с.
16. Саданов А.К., Айткельдиева С.А., Файзулина Э.Р. и др. Отбор активных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, выделенных из прибрежных вод, донных отложений и почв Северного Каспия. *Изв. Нац. акад. наук Респ. Казахстан. Серия биол. и мед.* 2015. № 6. С. 124—128.
17. Сазыкин И.С. Роль процессов свободнорадикального окисления в микробиологической деградации нефти : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов-н/Д. 2012. 25 с.
18. Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г. и др. Об ограниченности термина «нефтепродукты» при определении нефтяного загрязнения донных отложений. *Журн. аналит. химии*. 2017. Т. 72, № 10. С. 952—958.

19. Федоров Ю.А., Фатталь П., Кузнецов А.Н. Закономерности трансформации нефтяного загрязнения в речных и литоральных экосистемах. *Изв. вузов. Северо-Кавказ. регион. Естеств. науки.* 2005. № 4. С. 68—72.
20. Azimi-Yancheshmeh R., Riyahi-Bakhtiari A., Savabieasfahani M. Oil contamination in surface sediment of Anzali Wetland in Iran is primarily even carbon number *n*-alkanes. *Environ. Monit. Assess.* 2017. Vol. 189, N 11. P. 589.
21. Babcock-Adams L., Chanton J.P., Joye S.B., Medeiros P.M. Hydrocarbon composition and concentrations in the Gulf of Mexico sediments in the 3 years following the Macondo well blowout. *Environ. Pollut.* 2017. Vol. 229. P. 329—338.
22. Bagby S.C., Reddy C.R., Aeppli C. et al. Persistence and biodegradation of oil at the ocean floor following Deepwater Horizon. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2017. Vol. 114, N 1. P. E9—E18.
23. Balthis W.L., Hyland J.L., Cooksey C. et al. Sediment quality benchmarks for assessing oil-related impacts to the deep-sea benthos. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2017. Vol. 13, N 5. P. 840—851.
24. Blanchard A.L., Feder H.M., Shaw D.G. et al. Associations between macrofauna and sediment hydrocarbons from treated ballast water effluent at a marine oil terminal in Port Valdez, Alaska. *Environ. Monit. Assess.* 2011. Vol. 178, N 1—4. P. 461—476.
25. Boglaienko D., Tansel B. Partitioning of fresh crude oil between floating, dispersed and sediment phases: Effect of exposure order to dispersant and granular materials. *J. Environ. Manag.* 2016. Vol. 175. P. 40—45.
26. Boitsov S., Henning K.B. Jensen, Klungshyr J. et al. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of south-western Barents Sea. *Ibid.* 2009. Vol. 68, N 5. P. 236—245.
27. Boitsov S., Petrova V., Henning K.B. Jensen et al. Petroleum-related hydrocarbons in deep and subsurface sediments from South-Western Barents Sea. *Mar. Environ. Res.* 2011. Vol. 71, N 5. P. 357—368.
28. Burgess R.M., Berry W.J., Mount D.R., Di Toro D.M. Mechanistic sediment quality guidelines based on contaminant bioavailability: equilibrium partitioning sediment benchmarks. *Environ. Toxicol. Chem.* 2013. Vol. 32, N 1. P. 102—114.
29. Burns K.A. Yelle-Simmons L. The Galeta oil spill IV. Relationship between sediment and organism hydrocarbons loads. *Estuarine, Coast. and Shelf Sci.* 1994. Vol. 38, N 4. P. 397—412.
30. Couto M.N., Basto M.C., Vasconcelos M.T. Suitability of different salt marsh plants for petroleum hydrocarbons remediation. *Chemosphere.* 2011. Vol. 84, N. 8. P. 1052—1057.
31. Cui Z., Lai Q., Dong C., Shao Z. Biodiversity of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria from deep sea sediments of the Middle Atlantic Ridge. *Environ. Microbiol.* 2008. Vol. 10, N 8. P. 2138—2149.
32. Das N., Chandran P. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnol. Res. Int.* 2011. Article ID 941810. 13 p.
33. Ecperusi A.O., Nwachukwu E.O., Sikoki F.D. Assessing and modelling the efficacy of *Lemna paucicostata* for the phytoremediation of petroleum hydrocarbons in crude oil-contaminated wetlands. *Sci. Rep.* 2020. Vol. 10. P. 84—89.
34. Engel A.S., Liu C., Paterson A.T. et al. Salt marsh bacterial communities before and after the Deepwater Horizon oil spill. *Appl. Environ. Microbiol.* 2017. Vol. 83, N 20. P. e00784-17.
35. Euliss K., Ho C.-H., Schwab A.P. et al. Greenhouse and field assessment of phyto-remediation for petroleum contaminants in a riparian zone. *Bioresour. Technol.* 2008. Vol. 99, N 6. P. 1961—1971.
36. Gómez Gesteira J.L., Daunin J-C. Impact of the Aegean Sea oil spill on the subtidal fine sand macrobenthic community of the Ares-Betanzos Ria (Northwest Spain). *Mar. Environ. Res.* 2005. Vol. 60, N 3. P. 289—316.

37. Gong Y., Zhao X., Cai Z. et al. A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills. *Mar. Pollut. Bull.* 2014. Vol. 79, N 1—2. P. 16—33.
38. Hong S., Khim J.S., Ryu J. et al. Two years after the Hebei Spirit oil spill: residual crude-derived hydrocarbons and potential AhR-mediated activities in coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, N 3. P. 1406—1414.
39. Hong S., Yim U.H., Ha S.Y. et al. Bioaccessibility of AhR-active PAHs in sediments contaminated by the Hebei Spirit oil spill: application of Tenax extraction in effect-directed analysis. *Chemosphere*. 2016. Vol. 144. P. 706—712.
40. Kinaci C., Inanc B., Aydin A.F. et al. Quality of the bottom sediment prior to dredging in the Golden Horn of Istanbul. *J. Environ. Sci. Health. A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 2004. Vol. 39, N 2. P. 365—374.
41. Kırman Z.D., Sericano J.L., Wade T.L. et al. Composition and depth distribution of hydrocarbons in Barataria Bay marsh sediments after the Deepwater Horizon oil spill. *Environ. Pollut.* 2016. Vol. 214. P. 101—113.
42. Krasnoyarova N.A., Chuykina D.I., Serebrennikova O.V. Determination of indicators of oil pollutants in bottom sediments of natural water bodies in model experiments. AIP Conf. Proceed. 2051. AIP Publishing. 2018. P. 02146-1—02146-4.
43. Kriipsalu M., Marques M., Hogland W. Remediation of an oily leachate pond in Estonia. *Waste Manag. Res.* 2005. Vol. 23, N 6. P. 541—549.
44. Laffon B., Röbade T., Pésaro E., Míndez J. Monitoring of the impact of prestige oil spill on *Mytilus Galloprovincialis* from Galician coast. *Environ. Int.* 2006. Vol. 32, N 3. P. 342—348.
45. Lee Ch.-H., Lee J.-H., Sung Ch.-G. et al. Monitoring toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in intertidal sediments for five years after the Hebei Spirit oil spill in Taean, Republic of Korea. *Mar. Pollut. Bull.* 2013. Vol. 76, N 1—2. P. 241—249.
46. Lu L. The relationship between soft-bottom macrobenthic communities and environmental variables in Singaporean waters. *Mar. Pollut. Bull.* 2005. Vol. 51, N 8—12. P. 1034—1040.
47. Lushnikov S.V., Frank Yu.A., Vorobyov D.S. Oil decontamination of bottom sediments experimental work results. *Earth Sci. Res. J.* 2006. Vol. 10. N 1. [Електронний ресурс] http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-61902006000100005.
48. Massoud M.S., Al-Abdali F., Al-Ghadban A.N., Al-Sarawi M. Bottom sediments of the Arabian Gulf-II. TPH and TOC contents as indicators of oil pollution and implications for the effect and fate of the Kuwait oil slick. *Environ. Pollut.* 1996. Vol. 93, N. 3. P. 271—284.
49. McGenity T.J. Hydrocarbon biodegradation in intertidal wetland sediments. *Curr. Opin. Biotechnol.* 2014. Vol. 27. P. 46—54.
50. McGrath J.A., Joshua N., Bess A.S., Parkerton T.F. Review of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) sediment quality guidelines for the protection of benthic life. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2019. Vol. 15, N 4. P. 505—518.
51. Montagna P.A., Baguley J.G., Cooksey C. et al. Deep-sea benthic footprint of the Deepwater Horizon blowout. *PLoS One.* 2013. Vol. 8, N 8. P. e70540.
52. Montagna P.A., Baguley J.G., Cooksey C., Hyland J.L. Persistent impacts to the deep soft-bottom benthos one year after the Deepwater Horizon event. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 2017. Vol. 13, N 2. P. 342—351.
53. Morgunova I. P., Petrova V. I., Litvinenko I.V. et al. Hydrocarbon molecular markers in the holocene bottom sediments of the Barents Sea as indicators of natural and anthropogenic impacts. *Mar. Pollut. Bull.* 2019. Vol. 149. P. 110587.
54. Nakazawa M.M., Gavazza S., Kato M.T., Florencio L. Evaluation of rhamnolipid addition on the natural attenuation of estuarine sediments contaminated with diesel oil. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2017. Vol. 24, N 33. P. 25522—25533.

55. Nemirovskaya I.A. Oil Compounds in the bottom sediments of the White Sea. In: *Sedimentation Processes in the White Sea. The White Sea Environment Part II.* Alexander P. Lisitsyn, Liudmila L. Demina. Springer, 2018. P. 271—294.
56. Nwipie G.N., Hart A.I., Zabbey N. et al. Recovery of infauna macrobenthic invertebrates in oil-polluted tropical soft-bottom tidal flats: 7 years post spill. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. Vol. 26, N. 22. P. 22407—22420.
57. Obi C.C., Adebusoye S.A., Amund O.O. et al. Structural dynamics of microbial communities in polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated tropical estuarine sediments undergoing simulated aerobic biotreatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017. Vol. 101, N 10. 4299—4314.
58. Ohwada K., Nishimura M., Wada M. et al. Study of the effect of water-soluble fractions of heavy-oil on coastal marine organisms using enclosed ecosystems, mesocosms. *Mar. Pollut. Bull.* 2003. Vol. 47, N 1—6. P. 78—84.
59. Omari K., Revitt M., Shutes B., Garellick H. Hydrocarbon removal in an experimental gravel bed constructed wetland. *Water Sci. Technol.* 2003. Vol. 48, N 5. P. 275—281.
60. Page D.S., Boehm P.D., Stubblefield W.A. et al. Hydrocarbon composition and toxicity of sediments following the Exxon Valdez oil spill in Prince William Sound, Alaska, USA. *Environ. Toxicol. Chem.* 2002. Vol. 21, N 7. P. 1438—1450.
61. Penela-Arenaz M., Bellas J., Vázquez E. Chapter 5. Effects of the prestige oil spill on the biota of NW Spain: 5 years of learning. *Adv. Mar. Biol.* 2009. Vol. 56. P. 365—396.
62. Peterson C.H., Rice S.D., Short J.W. et al. Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. *Science.* 2003. Vol. 302, N 5653. P. 2082—2086.
63. Rios M.C., Moreira H.T.A., Oliveira O. M. C. et al. Capability of Paraguazu Estuary (Todos Os Santos Bay, Brazil) to form oil-SPM aggregates (OSA) and their ecotoxicological effects on pelagic and benthic organisms. *Mar. Pollut. Bull.* 2017. Vol. 114, N 1. P. 364—371.
64. Rogowska J., Namieśnik J. Environmental implications of oil spills from shipping accidents. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2010. Vol. 206. P. 95—114.
65. Shirneshan G., Bakhtiari A.R., Memariani M. Distribution and origins of n-alkanes, hopanes, and steranes in rivers and marine sediments from southwest Caspian coast, Iran: implications for identifying petroleum hydrocarbon inputs. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2016. Vol. 23, N 17. P. 17484—17495.
66. Short J.W., Maselko J.M., Lindeberg M.R. et al. Vertical distribution and probability of encountering intertidal Exxon Valdez oil on shorelines of three embayments within Prince William Sound, Alaska. *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40, N 12. P. 3723—3729.
67. Silva C.S., de Oliveira O.M.C., Moreira I.T.A. et al. Potential application of oil-suspended particulate matter aggregates (OSA) on the remediation of reflective beaches impacted by petroleum: a mesocosm simulation. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. Vol. 26 (18). P. 18071—18083.
68. Suneel V., Saha M., Rathore C. et al. Assessing the source of oil deposited in the surface sediment of Mormugao Port, Goa - A case study of MV Qing incident. *Mar. Pollut. Bull.* 2019. Vol. 145. P. 88—95.
69. Tam N.F., Ke L., Wang X.H., Wong Y.S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environ. Pollut.* 2001. Vol. 114, N 2. P. 255—263.
70. Tarnawski M., Baran A. Use of chemical indicators and bioassays in bottom sediment ecological risk assessment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2018. Vol. 74, N 3. P. 395—407.
71. Taylor E., Reimer D. Oil persistence on beaches in Prince William Sound - A Review of SCAT surveys conducted from 1989 to 2002. *Mar. Pollut. Bull.* 2008. Vol. 56, N 3. P. 458—474.
72. Tikhonova E. A. The long-term dynamics of the sea bottom sediments pollution of the Kruglaya Bay (Black Sea). *Marine Biological Journal.* 2016. Vol 1, No 1. P. 70—75.

73. Turner R.E., Rabalais N.N., Overton E.B. et al. Oiling of the continental shelf and coastal marshes over eight years after the 2010 Deepwater Horizon oil spill. *Environ. Pollut.* 2019. Vol. 252, Pt. B. P. 1367—1376.
74. Vagge G., Cutroneo L., Castellano M. et al. The effects of dredging and environmental conditions on concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the water column. *Mar. Pollut. Bull.* 2018. Vol. 135. P. 704—713.
75. Vorobiev D.S., Frank Yu.A., Noskov Yu.A., Merzlyakov O.E., Kulizhskiy S. P. Novel technological solution for oil decontamination of bottom sediments. *Water Practice and Technology*. 2016. Vol. 11, N 1. P. 139—143.
76. Vorobiev D.S., Merzlyakov O.E., Noskov Yu.A. Oil decontamination of bottom sediments: past, present and future. *Procedia Chemistry*. 2014. Vol. 10. P. 158—161.
77. Yamada M., Takada H., Toyoda K. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. *Mar. Pollut. Bull.* 2003. Vol. 47, N 1—6. P. 105—113.
78. Yanygina L.V., Zhuravlev V.B. Role of bottom sediments in ecological assessment of oil-polluted waterbodies. *Ukr. J. of Ecology*. 2018. N 8(4). P. 383—386. [Електронний ресурс] <https://www.ujecology.com/abstract/.html>
79. Zhang J., Liu G., Wang R., Huang H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the water-SPM-sediment system from the middle reaches of Huai River, China: distribution, partitioning, origin tracing and ecological risk assessment. *Environ. Pollut.* 2017. Vol. 230. P. 61—71.
80. Zhang Y., Su Y., Yu J. et al. Anthropogenically driven differences in n-alkane distributions of surface sediments from 19 lakes along the middle Yangtze River, eastern China. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2019. Vol. 26, N 22. P. 22472—22484.

Надійшла 09.08.2021

L.O. Gorbatyuk, PhD (Tech.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology NAS of Ukraine,
12 Geroyiv Stalingrada Ave, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: ludmila.horbatyuk@gmail.com

O.O. Pasichna, PhD (Biol.), Senior Researcher,
Institute of Hydrobiology NAS of Ukraine,
12 Geroyiv Stalingrada Ave, Kyiv, 04210, Ukraine
e-mail: ecopasichna@gmail.com

SOME ASPECTS OF OIL POLLUTION OF BOTTOM SEDIMENTS IN AQUATIC ECOSYSTEMS (A REVIEW)

Based on the study of professional scientific sources, the role of bottom sediments in accumulation, migration, distribution of oil products and their stability in aquatic ecosystems is summarized. The ways of destruction of oil hydrocarbons in bottom sediments and biological consequences of oil pollution for benthic fauna are considered, the possibilities of restoration and detoxification of bottom sediments of reservoirs polluted with oil products are discussed.

Keywords: oil, oil products, pollution, bottom sediments, biodegradation, benthos, aquatic ecosystem.