

Среда обитания водных
биологических ресурсов

УДК 504.5.66(262.5)

Содержание токсикантов в глубоководном
и прибрежных районах Чёрного моря у Крымского
полуострова в весенне-осенний период 2019 года

*Т.О. Барабашин, И.В. Кораблина, Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, А.Н. Богачев,
В.Н. Белоусов*

Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), г. Ростов-на-Дону
E-mail: korablina_i_v@azniirkh.ru

По результатам 4-х съёмок, проведённых в Чёрном море у Крымского полуострова в весенний, летний и осенний периоды 2019 г., дана оценка загрязнения водной толщи и донных отложений нефтяными компонентами, полициклическими ароматическими углеводородами, хлорорганическими пестицидами, полихлорбифенилами, тяжелыми металлами, мышьяком и цезием-137. В водной толще глубоководного района и западного побережья Крымского полуострова концентрации углеводородов варьировали от <0,015 до 0,39 мг/л. Смолы и асфальтены обнаружены только в летне-осенний период в поверхностном слое воды восточного побережья Крыма, составившие 7,3–40% от суммы нефтяных компонентов. Концентрации нефтепродуктов в исследованных донных отложениях менялись от <0,02 до 0,96 г/кг сухой массы. Доля смол и асфальтенов находилась в пределах 15–30%. Концентрации суммы индивидуальных ПАУ в воде исследованной акватории Чёрного моря менялись от 7,04 до 96,01 нг/л, в донных отложениях — от 33 до 366 мкг/кг сухой массы. На долю индикатора присутствия ПАУ — бенз(а)пирена приходилось в воде 0,3–3,4%, в донных отложениях — 0,5–1,1% от суммы идентифицированных ПАУ. Превышения установленных в России ПДК в воде для нафталина и бенз(а)пирена не обнаружено. Превышения ПДК_{р/х} хлорорганических пестицидов и полихлорбифенилов не обнаружено. Единичный случай превышения ПДК_{р/х} железа в 2,2 раза отмечен в глубоководном районе моря в районе м. Аю-Даг. Во все периоды наблюдений в глубоководной части Чёрного моря обнаружено превышение ПДК_{р/х} марганца, которое связано не с антропогенным загрязнением, а с накоплением марганца в сероводородном слое вод. В донных отложениях глубоководного района по направлению от Севастопольской бухты и м. Меганом зафиксированы более высокие концентрации меди, свинца, кадмия, цинка, никеля и мышьяка. В донных отложениях шельфовой зоны наиболее высокие концентрации хрома, ртути, железа и марганца обнаружены в Феодосийском заливе, в районе оз. Донузлав и м. Сарыч.

Ключевые слова: Чёрное море, загрязнение, нефтепродукты, полиарены, хлорорганические соединения, тяжёлые металлы.

DOI: 10.36038/2307-3497-2020-181-187-205

ВВЕДЕНИЕ

Основные источники, потоки и повышенные уровни загрязнения обычно сосредоточены в зонах, где локализуется жизнь в гидросфере и отмечаются наиболее высокие значения численности и биомассы водных организмов. Это, прежде всего, морские прибрежные и шельфовые районы, эстуарии, поверхности раздела фаз вода-атмосфера, вода-дно.

Российский шельф Чёрного моря имеет важное рыбохозяйственное значение, являясь районом нереста, нагула и промысла шпрота, хамсы, камбалы-калкан, ставриды, кефалей и целого ряда других промысловых видов рыб, а также местом скоплений и зимовки азовской хамсы. Кроме того, развитие марикультуры в прибрежных районах также обуславливает необходимость контроля за качеством среды обитания гидробионтов в местах расположения таких хозяйств. Чёрное море, в сравнении с Мировым океаном, обладает ограниченной ассимиляционной ёмкостью, в связи с чем повышенная антропогенная нагрузка может иметь негативные последствия для его экосистемы. Установление количественных зависимостей между загрязнением среды обитания гидробионтов, поступлением в море различных поллютантов и потерями биоресурсов является одной из наиболее актуальных задач рыбохозяйственной науки.

К числу приоритетных загрязняющих веществ по критериям экологической опасности (токсичности, генотоксичности, канцерогенности, распространённости, частоте встречаемости) в воде и донных осадках Чёрного моря относятся компоненты нефтяного загрязнения (углеводороды, смолы, асфальтены), полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), хлорорганические пестициды (ХОП), полихлорированные бифенилы (ПХБ), тяжёлые металлы, мышьяк и цезий-137.

Целью данной работы явилось изучение распределения приоритетных токсикантов на различных глубинах водной толщи и донных отложениях глубоководной и шельфовой зон Чёрного моря у побережья Крымского полуострова.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В весенне-осенний период 2019 г. Азово-Черноморским филиалом ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») в пределах территориальных вод и исключительной экономической зоны Российской Федерации проводился отбор проб воды и донных отложений для определения загрязняющих веществ. Две съёмки — в апреле-мае и июле-августе — были комплексными, проводившимися совместно с институтами РАН: ФИЦ «ИнБЮМ» и ФИЦ «Морской гидрофизический институт РАН» на НИС «Профессор Водяницкий». Две съёмки — в мае-июне и августе-сентябре проводились Азово-Черноморским филиалом ФГБНУ «ВНИРО» на судне РС «Илия». Координаты станций отбора проб приведены в табл. 1 и 2.

Отбор пробы воды с поверхностного горизонта проводился батометром Молчанова, с глубинных горизонтов — на заданной глубине батометрами гидрологического измерительного комплекса SeaBird. Пробы морской воды отбирались с 3-х горизонтов в зависимости от гидрологических характеристик исследуемого района: поверхностного (0–0,5 м), слоя термоклина (ТК) и придонного (глубоководного при глубинах свыше 200–500 м). Донные отложения отбирались автоматическим коробчатым дночерпателем Vox Coger с площадью 25×25 см и дночерпателем «Океан-50». Для анализа использовали верхний 5-см слой.

Большинство методик определения приоритетных токсикантов, использованных в данном исследовании, разработаны в Азово-Черноморском филиале ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») [Барабашин и др., 2018; Практическое руководство ..., 2018] и включены в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга

Определение нефтепродуктов в воде проводили согласно ФР.1.31.2005.01511, в донных отложениях — ФР.1.29.2012.12493 [Практическое руководство ..., 2018]. Количество нефтепродуктов рассчитывали по сумме

Таблица 1. Станции отбора проб воды и донных отложений в прибрежном и глубоководном районах Чёрного моря, апрель-май, июль-август 2019 г.

№ станции	Географическая широта (в градусах, минутах и долях минут, с. ш.)	Географическая долгота (в градусах, минутах и долях минут, в. д.)
2.1	44°43,57'	32°56,53'
28	45°49,92'	33°1,88'
29	45°47,19'	32°59,74'
31.1	43°36,00'	32°1,49'
34	45°33,00'	31°37,20'
52.1	44°22,06'	34°0,01'
58	43°21,00'	32°9,60'
62	43°30,00'	34°0,00'
64	43°30,00'	35°0,00'
65	43°30,00'	35°30,00'
66	43°30,00'	36°0,00'
71.1	44°37,49'	34°39,36'

Таблица 2. Станции отбора проб воды и донных отложений в прибрежном районе Чёрного моря, май-июнь, август-сентябрь 2019 г.

№ станции	Географическая широта (в градусах, минутах и долях минут, с. ш.)	Географическая долгота (в градусах, минутах и долях минут, в. д.)
2	45°17,00'	32°54,00'
3	45°3,00'	33°27,00'
4	44°22,00'	33°55,00'
5	44°41,00'	34°28,00'
6	44°46,00'	35°4,00'
7	45°4,00'	35°32,00'
8	44°59,00'	36°11,00'
10	44°57,00'	35°38,00'

основных нефтяных компонентов — углеводородов и смолистых веществ. Анализ проб на содержание нефтяных компонентов проводили с использованием ИК-спектрофотометра — IR-270–50 («НИТАСНІ», Япония), УФ-спектрофотометра — UV-2450 («SHIMADZU», Япония) и спектрофлуориметра RF-5301 PC («SHIMADZU», Япония).

Определение полициклических ароматических углеводородов (нафталин, бифенил, 2-метилнафталин, флуорен, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бенз(g, h, i)перилен) в воде проводили согласно ФР.1.31.2007.03947, в донных отложениях — ФР.1.31.2007.03548 [Практическое руководство ..., 2018]. Анализ проб

воды и донных отложений выполняли методом ВЭЖХ на колонке с обращённой фазой C₁₈ с градиентным насосом Beta-10 (Чехия) и флуоресцентным детектором RF-5301PC («SHIMADZU», Япония).

Определение хлорорганических пестицидов (изомеры ГХЦГ — α-, γ-, β-, метаболиты ДДТ — ДДЕ, ДДД и их изомеры — 2,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДД, 2,4'-ДДД, 2,4'-ДДТ) в воде проводили в соответствии с ФР.1.31.2005.01513, в донных отложениях — ФР.1.31.2013.16637 [Практическое руководство ..., 2018]. Анализ проб воды и донных отложений выполняли на газожидкостном хроматографе «КРИСТАЛЛ 2000М» («ХРОМАТЭК», Россия) с капиллярной колонкой длиной 25 м и электронозахватным детектором.

Определение конгенов полихлорбифенилов (табл. 3) в воде проводили в соответствии с ФР.1.31.2011.10538, в донных отложениях — ФР.1.31.2013.14194 [Практическое руководство ..., 2018]. Анализ проб воды и донных отложений проводили с использованием хроматомасс-спектрометрической системы, включающей газовый хроматограф и масс-спектрометрический детектор высокого разрешения GCMS-2010 Plus («Shimadzu», Япония). Прибор оснащён капиллярной колонкой 30 м × 0,25 мм с фазой Equity™-5.

Анализ проб воды на содержание тяжёлых металлов и мышьяка проводили методом атомной абсорбции в двух модификациях: с электротермической атомизацией и в «холодном паре». Приборное обеспечение исследований — атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 МД («ЛЮМЭКС», Россия) и анализатор ртути («МЕТРОЛОГИЯ+», Россия) (ФР.1.31.2006.01514, РД 52.24.377–2008, РД 52.24.479–2008 [Практическое руководство ..., 2018]). Для определения валового содержания тяжёлых металлов и мышьяка в донных отложениях использовали рентгенфлуоресцентный метод, приборное обеспечение — аппарат рентгеновский для спектрального анализа «Спектроскан МАКС-GVM» («СПЕКТРОН», Россия) (ФР.1.31.2006.02634), оценка содержания ртути и кадмия проводилась методом атом-

ной абсорбции с электротермической атомизацией (ФР.1.31.2007.03104, РД 15–226–91 [Практическое руководство ..., 2018]).

Удельная активность цезия-137 в донных отложениях определялась на установке спектрометрической МКС-01А «МУЛЬТИ-РАД» на гамма-спектрометре сцинтилляционном «МУЛЬТИРАД-гамма» («МУЛЬТИ-РАД», Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В пробах воды, отобранных в весенний (апрель-май) и летний (июль-август) периоды 2019 г. с борта научно-исследовательского судна «Профессор Водяницкий», смолистые вещества (смолы и асфальтены), присутствие которых свидетельствует о наличии нефтяного загрязнения, ни в одной из исследуемых проб воды не обнаружены. Поэтому речь может идти не о нефтяном загрязнении водной толщи, а только об углеводородном. В исследуемых пробах воды концентрации углеводородов варьировали в широком интервале — от ниже предела определения (<0,015) до 0,39 мг/л.

Близкая к максимальной концентрация углеводородов — 0,38 мг/л обнаружена во время весенней съёмки в Каркинитском заливе в слое термоклина, при этом во время летней съёмки наиболее высокая концентрация составила низкую величину — 0,04 мг/л (рис. 1). В поверхностном слое залива во время весенней и летней съём-

Таблица 3. Перечень определяемых индивидуальных конгенов ПХБ

№ конгенера (номенклатура ЮПАК)	Наименование индивидуального конгенера	№ конгенера (номенклатура ИЮПАК)	Наименование индивидуального конгенера
5	2,3-дихлорбифенил	101	2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил
28	2,4,4'-трихлорбифенил	105*	2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил
29	2,4,5'-трихлорбифенил	110	2,3,3',4',6-пентахлорбифенил
44	2,2',3,5'-тетрахлорбифенил	118*	2,3',4,4',5-пентахлорбифенил
47	2,2,4,4'-тетрахлорбифенил	138	2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенил
49	2,2',4,5'-тетрахлорбифенил	153	2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил
52	2,2',5,5'-тетрахлорбифенил	156*	2,3,3',4,4',5-гексахлорбифенил
87	2,2',3,4,5'-пентахлорбифенил	157*	2,3,3',4,4',5'-гексахлорбифенил
98	2,2,3,4,6'-пентахлорбифенил	167*	2,3',4,4',5,5'-гексахлорбифенил
99	2,2',4,4',5-пентахлорбифенил	180	2,2',3,4,4',5,5'-гептахлорбифенил

Примечание: * — диоксиноподобные конгенеры.

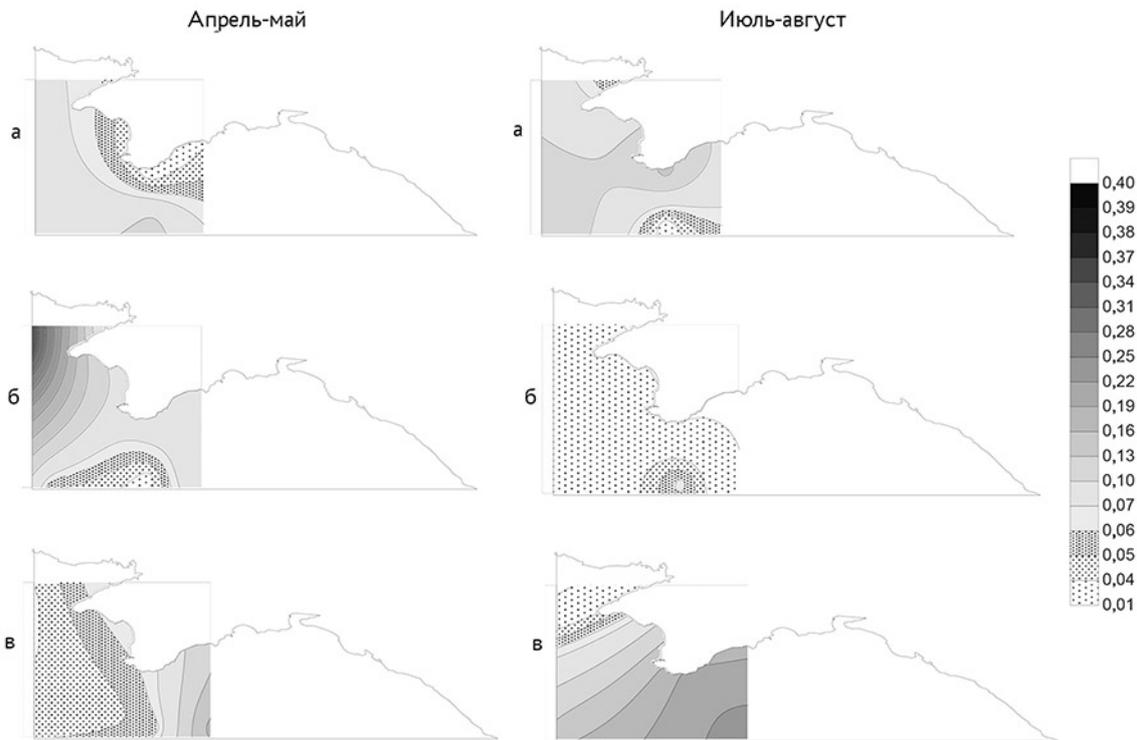


Рис. 1. Распределение углеводородов в воде прибрежных и глубоководных районов Чёрного моря у Крымского полуострова, мг/л

мок концентрации углеводородов находились примерно на одном уровне, варьируя в пределах 0,05–0,09 мг/л. В придонном слое концентрации углеводородов в весенний период составляли 0,04–0,07 мг/л, в летний период — находились ниже предела определения.

В воде Каламитского залива в летний период (весной пробы не отбирались) в поверхностном и придонном слоях концентрации углеводородов составили довольно близкие величины — 0,14 и 0,20 мг/л, в слое термоклина — не были обнаружены (рис. 1).

В пробах воды, отобранных на глубоководных станциях, концентрации углеводородов менялись от <0,015 мг/л до 0,39 мг/л, максимальная концентрация обнаружена в поверхностном слое в весенний период (рис. 1). В летний период максимальная концентрация углеводородов в поверхностном слое составила более низкое значение — 0,12 мг/л. В слое термоклина концентрации углеводородов от весеннего к летнему периоду в среднем снизились с 0,07 мг/л до 0,03 мг/л, при этом в придонном слое, на-

против, в летний период увеличились с 0,08 до 0,20 мг/л (рис. 1).

У побережья Крымского полуострова в весенний период концентрации углеводородов в районе м. Аю-Даг составили в поверхностном слое 0,04 мг/л, в слое термоклина — 0,21 мг/л, в придонном слое 0,17 мг/л, в районе м. Сарыч, соответственно, 0,03 мг/л, 0,09 мг/л, 0,07 мг/л.

По данным ИК-спектрометрического метода концентрации углеводородов в воде на большей части акватории моря превышали предельно-допустимые концентрации (0,05 мг/л), а по данным люминесцентного метода — практически на всей акватории находились ниже предела определения. Более высокие результаты ИК-спектрометрического метода (по сравнению с данными люминесцентного метода) дают основание для констатации присутствия в исследуемой пробе углеводородов автохтонного происхождения в довольно высоких концентрациях. Такой вывод основан на отсутствии люминесцирующих соединений в составе биогенных углеводородов,

при этом в большом количестве содержатся их парафиновые аналоги, обеспечивающие интенсивность поглощения в ИК-области спектра [Павленко и др., 2010; Темердашев и др., 2016]. Поэтому сравнивать обнаруженные концентрации углеводородов с ПДК некорректно.

Концентрации нефтепродуктов в донных отложениях, отобранных в Каркинитском заливе, менялись от $<0,02$ до $0,69$ г/кг, на глубоководных станциях составили $0,36$ и $0,54$ г/кг сухой массы. Максимальная концентрация $0,96$ г/кг — обнаружена в донных осадках Каламитского залива (рис. 2). Это может быть связано с влиянием загрязнённых вод и донных осадков Севастопольской бухты [Соловьёва и др., 2019]. Во всех пробах донных отложений обнаружены смолистые вещества, на долю которых приходилось от 8 до 20% от суммы нефтяных компонентов. Судя по высокой интенсивности люминесценции углеводородов, значительную долю в их составе составляли стойкие люминесцирующие полиарены.

По результатам съёмки, проведённой в рамках выполнения государственного задания ФГБНУ «ВНИРО» № 076–00005–19–00

в весенне-летний период (май-июнь) 2019 г., концентрации углеводородов в воде прибрежной акватории Крымского полуострова находились в диапазоне $<0,015$ – $0,33$ мг/л, составив в среднем в поверхностном слое $0,09$ мг/л, на глубине 10 м — $0,05$ мг/л и придонном слое — $0,08$ мг/л. Максимальная концентрация обнаружена в придонном слое воды в районе м. Опук (рис. 3). В поверхностном слое более высокие концентрации углеводородов обнаружены у м. Аю-Даг ($0,18$ мг/л) и м. Меганом ($0,26$ мг/л), в слое термоклина — в Феодосийском заливе ($0,24$ мг/л).

В летне-осенний период (август-сентябрь) 2019 г. концентрации углеводородов у побережья Крыма по сравнению с предыдущей съёмкой существенно снизились, варьируя в диапазоне от $<0,015$ до $0,08$ мг/л. В среднем концентрации составили в поверхностном слое $0,05$ мг/л, на глубине 10 м — $0,04$ мг/л, в придонном слое — $0,02$ мг/л. Наиболее высокие концентрации углеводородов обнаружены в районе м. Сарыч и м. Меганом (рис. 4).

В отличие от ранее проведённых съёмок, в летне-осенний период в нескольких

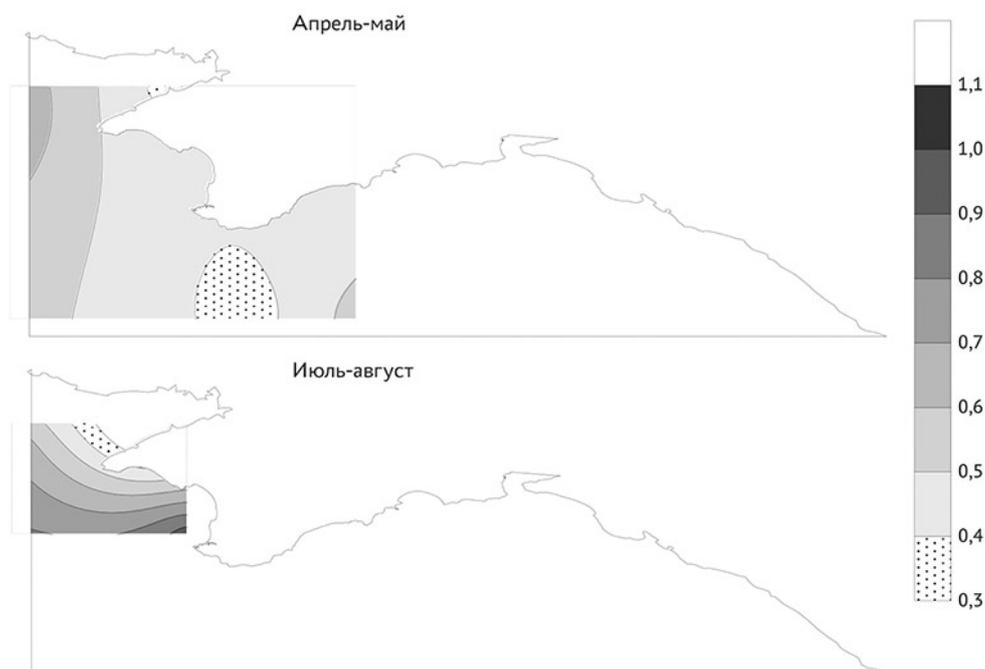


Рис. 2. Распределение углеводородов в донных отложениях прибрежных и глубоководного районов Чёрного моря у Крымского полуострова, г/кг сухой массы

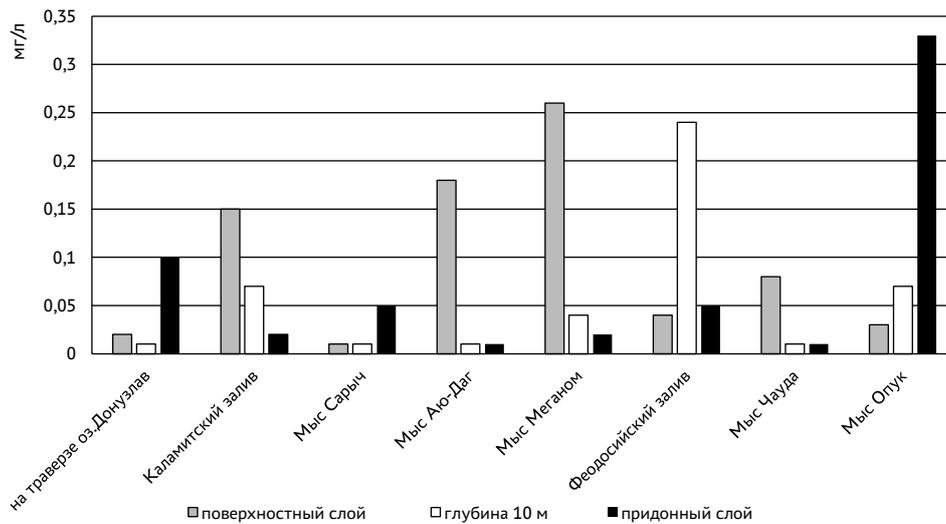


Рис. 3. Концентрации углеводородов в воде у побережья Крымского полуострова в весенне-летний период 2019 г., мг/л

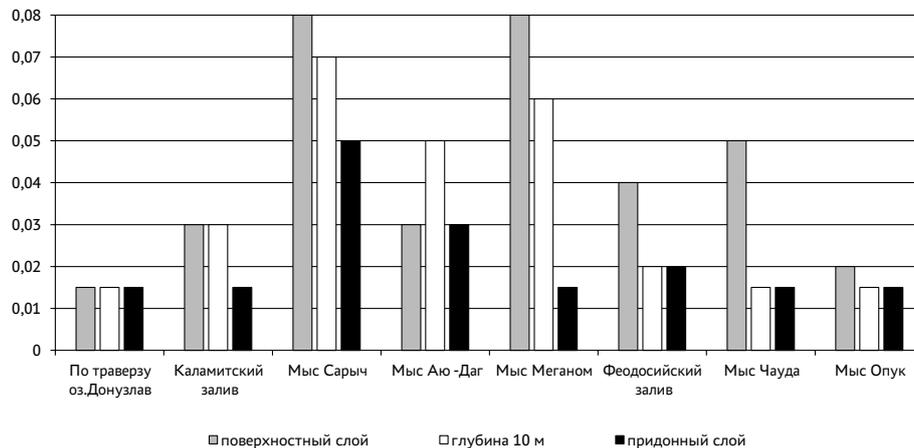


Рис. 4. Концентрации углеводородов в воде у побережья Крымского полуострова в летне-осенний период 2019 г., мг/л

пробах воды были обнаружены смолистые компоненты, составившие от 7,3 до 40% от суммы нефтяных компонентов. Результаты определения углеводородов люминесцентным методом были или сопоставимы с данными ИК-спектрометрического метода или в разной степени их превышали. Максимальное содержание смолистых веществ обнаружено в поверхностном слое воды у м. Опук. В этой же пробе зафиксированы более высокие результаты (выше в 4 раза), зафиксированные люминесцентным методом. Все это свидетельствует о накоплении более стойких к процессам деградации компонентов нефтяного загрязнения (смолистых веществ и полиаренов), т. е. загрязнение дан-

ного участка носит хронический характер. Вероятным источником загрязнения является приток загрязнённых вод из Керченского пролива [Тихонова и др., 2017].

Концентрации нефтепродуктов в донных отложениях в мае-июне и августе-сентябре менялись в диапазоне <0,02–0,35 г/кг сухой массы. Во всех исследованных пробах донных отложений обнаружены смолистые вещества, на долю которых приходилось от 15 до 30% от суммы нефтяных компонентов. Независимо от сезона наблюдений более высокие концентрации обнаружены в донных отложениях Феодосийского залива, в районе м. Сарыч, м. Аю-Даг и м. Опук, наиболее низкие концентрации — на траверзе оз. До-

нузлав (рис. 5). В значительной степени накопление нефтепродуктов зависит от гранулометрического состава осадков, т. е. от их адсорбционной способности.

Концентрации суммы индивидуальных ПАУ в воде исследованной акватории Чёрного моря менялись в пределах от 7,04 до 96,01 нг/л, в донных отложениях — от 33,06 до 366 мкг/кг сухой массы. В воде идентифицированы: нафталин, 2-метилнафталин, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибен(а, h)антрацен, бенз(г, h, i)перилен; в донных отложениях — фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибен(а, h)антрацен, бенз(г, h, i)перилен. Превышения установленных в России ПДК в воде для нафталина — 4 мкг/л (рыбохозяйственная норма) и бенз(а)пирена — 0,005 мкг/л (санитарно-гигиеническая норма) ни в одной из исследованных проб воды не обнаружено. Максимальные концентрации нафталина в воде находились на уровне 0,02 ПДК, бенз(а)пирена — 0,2 ПДК. Система нормативов для донных отложений отсутствует, поэтому для оценки степени загрязнения используют санитарно-гигиеническую ПДК бенз(а)пирена для почв, равную 20 мкг/кг [ГН 2.1.7.2041–06]. Во всех исследованных пробах донных отложений максимальная концентрация бенз(а)пирена не превысила

0,1 ПДК. В среднем, массовые доли нормируемых нафталина и бенз(а)пирена составили, соответственно, 21 и 0,4% от суммарной концентрации обнаруженных в водной толще ПАУ. В донных отложениях массовая доля бенз(а)пирена менялась от 0,5 до 1,1%, составив в среднем 0,7% от суммарной концентрации ПАУ.

Фенантрен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен были обнаружены почти во всех исследованных пробах воды и донных отложений. Максимальные концентрации в водной толще отмечены для нафталина, 2-метилнафталина, фенантрена, флуорантена, в донных отложениях — для флуорантена, бенз(б)флуорантена, хризена, трифенилена, фенантрена.

Суммарные концентрации ПАУ в шельфовой зоне Каркинитского залива менялись весной от 14,4 до 96,0 нг/л, летом — от 7,0 до 15,6 нг/л. Наиболее высокие концентрации обнаружены весной в слое термоклина и придонном слое. В среднем загрязнение водной толщи залива весной было существенно выше, чем летом, составив, соответственно, 55,1 и 11,8 нг/л. Доминировали концентрации нафталина (33,9%), 2-метилнафталина (17,2%), фенантрена (20,1%), флуорантена (18,9%). Массовая доля бенз(а)пирена составила 0,25% от средней суммарной концентрации ПАУ. В донных отложениях содержание ПАУ менялось весной от 113

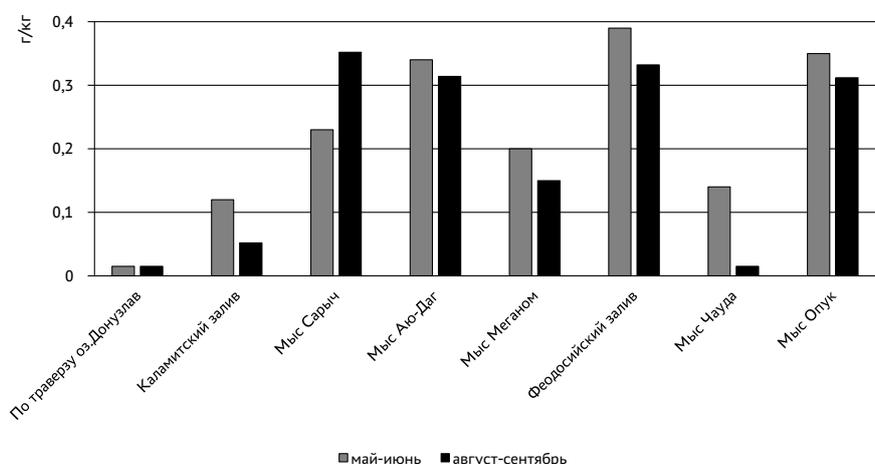


Рис. 5. Концентрации углеводородов в донных отложениях у побережья Крымского полуострова в весенне-летний и летне-осенний периоды 2019 г., г/кг сухой массы

до 161 мкг/кг, летом — от 33,1 до 366 мкг/кг сухой массы. Максимальное загрязнение отмечено на выходе из Каркинитского залива. В среднем, загрязнение полиаренами донных отложений летом было выше, чем весной, составив, соответственно, 200 и 137 мкг/кг сухой массы. В составе ПАУ в донных отложениях более высокие доли занимали флуорантен (24,7%), бенз(б)флуорантен (18,6%), хризен (18,1%), фенантрен (12,5%), трифенилен (12,1%), доля бенз(а)пирена составила 0,5%.

Концентрации ПАУ в водной толще шельфовой зоны Каламитского залива летом составили в среднем 23,8 нг/л, максимальное значение (36,0 нг/л) отмечено в поверхностном слое. На долю флуорантена, 2-метилнафталина и фенантрена приходилось в среднем более 77% от суммарной концентрации ПАУ. Доля нормируемого бенз(а)пирена составила 0,5%.

Загрязнение полиаренами донных отложений залива было наиболее высоким по сравнению с другими исследованными районами, составив 300 мкг/кг сухой массы. В составе ПАУ доминировали бенз(б)флуорантен (22,5%), хризен (19,4%), флуорантен (17,9%), трифенилен (17,7%), фенантрен (9,8%). Доля бенз(а)пирена составила 0,7%.

Обнаруженные максимальные концентрации ПАУ в донных отложениях Каркинитского и Каламитского заливов находятся на таком же уровне, как и в донных отложениях Феодосийского залива [Немировская и др., 2019].

В воде акватории южного берега Крыма концентрации ПАУ весной на различных горизонтах менялись от 23,2 до 73,0 нг/л, составив в среднем 40,7 нг/л. Максимальная концентрация обнаружена в слое термоклина. В составе обнаруженных ПАУ преобладали фенантрен (28,1%), нафталин (24,6%) и флуорантен (23,3%). Доля бенз(а)пирена составила в среднем 0,2% от суммарной концентрации ПАУ.

В водной толще глубоководной акватории суммарные концентрации ПАУ весной менялись от 10,7 до 41,2 нг/л, составив в поверхностном слое 12,4 нг/л, в слое термоклина — 29,8 нг/л, в придонном слое — 22,7 нг/л.

В летний период концентрации ПАУ менялись в более широком диапазоне — от 9,52 до 84,4 нг/л. Отмечено постепенное увеличение концентраций ПАУ с глубиной — 27,7 → 45,4 → 78,8 нг/л. В среднем загрязнение водной толщи побережья летом было выше, чем весной, составив 50,6 и 21,6 нг/л, соответственно. На суммарную долю нафталина, флуорантена, 2-метилнафталина и фенантрена в воде приходилось более 80%. Концентрации бенз(а)пирена в водной толще глубоководной акватории составляли 0,5% от суммы обнаруженных ПАУ. Донные отложения глубоководных станций характеризовались однородностью гранулометрического состава, в связи с чем разброс концентраций суммы ПАУ был незначительным, составив в среднем 60,0 мкг/кг сухой массы. По сравнению с шельфовой акваторией содержание ПАУ в донных отложениях глубоководной зоны было в 2,8–5,0 раза ниже.

В составе обнаруженных ПАУ преобладали флуорантен (21,2%), фенантрен (19,7%), бенз(б)флуорантен (17,8%), а концентрация бенз(а)пирена была максимальной по сравнению с концентрациями его в донных отложениях других акваторий и составила в среднем 1,1% от суммарной концентрации ПАУ.

Источниками ПАУ могут быть как природные, так и техногенные процессы. В литературе предложен ряд критериев источников ПАУ, среди которых наиболее часто используются отношения [Немировская и др., 2017; Хаустов, Редина, 2017]:

– суммы пирена и флуорантена к сумме фенантрена и хризена (при значении >1 преобладают техногенные ПАУ);

– флуорантена к сумме флуорантена и пирена (при значении $<0,5$ — преобладают пирогенные ПАУ).

Индикаторные соотношения, рассчитанные для каждого из исследованных районов, свидетельствуют о наличии различных источников поступления ПАУ (табл. 4).

В воде и донных отложениях Каркинитского залива индикаторные соотношения ПАУ свидетельствуют о доминировании природных ПАУ, а в составе техногенных — о преобладании ПАУ нефтяного происхождения. Аналогичная характеристика

Таблица 4. Соотношения ПАУ в воде и донных отложениях Чёрного моря в районе Крымского полуострова

Критерии источников поступления ПАУ	Каркинитский залив		Каламитский залив		Южное побережье	Глубоководная зона	
	вода	донные отложения	вода	донные отложения	вода	вода	донные отложения
флуорантен / флуорантен+пирен	0,94	0,86	0,98	0,91	0,96	0,95	0,83
(пирен+флуорантен / фенантрен+хризен)	0,9	0,9	1,3	0,7	0,7	0,9	0,8

источников отмечена и для глубоководного района. Для водной толщи Каламитского залива характерно преобладание техногенных ПАУ нефтяного генезиса. В донных отложениях залива отмечено преобладание природных ПАУ, а в составе техногенных ПАУ — пирогенных соединений. Для водной толщи южного побережья Крымского полуострова характерно преобладание природных ПАУ (табл. 4).

Во время всех 4-х съёмок, проведённых в 2019 г., в водной толще и донных отложениях из перечня контролируемых ХОП идентифицированы только метаболиты ДДТ (4,4'-ДДЕ и 4,4'-ДДД), изомеры ГХЦГ не обнаружены. Концентрация 4,4'-ДДЕ варьировала от 0,3 до 10,3 нг/л, 4,4'-ДДД — от 0,2 до 9,5 нг/л (табл. 5). Максимальные концентрации метаболитов, составившие близкие к ПДК (10 нг/л) значения, обнаружены весной в слое термоклина в районе м. Сарыч (4,4'-ДДЕ 10,3 нг/л) и в летне-осенний период в поверхностном слое на траверзе оз. Донузлав (4,4'-ДДД 9,5 нг/л). В донных отложениях наиболее высокие концентрации

4,4'-ДДЕ (0,6 мкг/кг) и 4,4'-ДДД (1,9 мкг/кг) обнаружены в мае-июне в прибрежной акватории моря, соответственно, на траверзе м. Аю-Даг и м. Меганом (табл. 5).

Из перечня определяемых ПХБ в воде исследованной акватории идентифицированы пента- и гексахлорбифенилы — конгенеры 87, 99, 101, 110, 138 и 153, а также высокотоксичные диоксиноподобные конгенеры — 105, 118 и 157. Концентрации всех обнаруженных конгенов варьировали в широком диапазоне — от <1,0 до 20,5 нг/л. В России ПДК для индивидуальных конгенов не установлены, поэтому оценить качество водной среды по их содержанию не представляется возможным. Максимальная концентрация суммы конгенов, среди которых идентифицированы конгенеры 87, 99, 105, 138, обнаружена во время весенне-летней (май-июнь) съёмки в придонном слое в районе м. Меганом (табл. 6).

В донных отложениях исследованной акватории моря во все сезоны наблюдений концентрации суммы обнаруженных конгенов ПХБ находились на низком уровне,

Таблица 5. Диапазоны концентраций ХОП в водной толще и донных отложениях (на сухую массу) глубоководного района и шельфовой зоны Чёрного моря у побережья Крымского полуострова, 2019 г.

Показатель	Глубоководный район				Шельфовая зона			
	апрель-май		июль-август		май-июнь		август-сентябрь	
	вода, нг/л	донные отложения, мкг/кг	вода, нг/л	донные отложения, мкг/кг	вода, нг/л	донные отложения, мкг/кг	вода, нг/л	донные отложения, мкг/кг
4,4'-ДДЕ	<0,1–10,3	<0,1–0,3	<0,1–7,5	<0,1	<0,1–4,3	<0,1–0,6	<0,1–1,9	<0,1–0,1
4,4'-ДДД	<0,1–5,5	0,3–0,7	<0,1–0,5	<0,1	<0,1–0,9	<0,1–1,9	<0,1–9,5	<0,1–0,2
Σ ХОП	<0,1–10,3	<0,1–1,0	<0,1–8,1	<0,1	<0,1–4,3	<0,1–2,1	<0,1–9,5	<0,1–0,3

Таблица 6. Диапазоны концентраций конгенеров ПХБ в водной толще глубоководного района и шельфовой зоны Чёрного моря у побережья Крымского полуострова, нг/л

Конгенеры ПХБ	Глубоководный район		Шельфовая Зона		Район обнаружения максимальной концентрации
(87) 2,2',3,4,5'-пентахлорбифенил	<1,0	<1,0	<1,0–4,5	<1,0–1,2	Май-июнь, м. Меганом, придонный слой
(99) 2,2',4,4',5-пентахлорбифенил	<1,0–10,7	<1,0–5,2	<1,0–20,5	<1,0–2,3	Май-июнь, м. Меганом, придонный слой
(101) 2,2',4,5,5'-пентахлорбифенил	<1,0–15,5	<1,0–6,8	<1,0–10,7	<1,0–7,2	Апрель-май, глубоководный район, глубина 100 м
(105) 2,3,3',4,4'-пентахлорбифенил	<1,0–4,4	<1,0–2,3	<1,0–17,0	<1,0–1,5	Май-июнь, м. Меганом, придонный слой
(110) 2,3,3',4',6-пентахлорбифенил	<1,0–14,8	<1,0–4,5	<1,0–7,4	<1,0–2,9	Апрель-май, м. Сарыч, слой термоклина
(118) 2,3',4,4',5-пентахлорбифенил	<1,0–6,7	<1,0–8,9	<1,0–3,6	<1,0–3,8	Июль-август, глубоководный район, поверхностный слой
(138) 2,2',3,4,4',5'-гексахлорбифенил	<1,0	<1,0	<1,0–11,0	<1,0–2,9	Май-июнь, м. Меганом придонный слой,
(153) 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенил	<1,0–5,9	<1,0–1,4	<1,0–11,2	<1,0–3,5	Май-июнь, м. Опук, придонный слой
(157) 2,3,3',4,4',5'-гексахлорбифенил	<1,0–1,5	<1,0	<1,0	<1,0	Апрель-май, глубоководный район, глубина 100 м
Σ ПХБ	<1,0–45,3	<1,0–33,6	<1,0–66,6	<1,0–18,1	Май-июнь, м. Меганом, придонный слой

варьируя от 0,2 до 1,4 мкг/кг сухой массы. Максимальная концентрация суммы ПХБ обнаружена в донных отложениях Феодосийского залива.

Диапазоны концентраций цинка, меди, свинца, никеля, кадмия, мышьяка, хрома и ртути в течение 4-х съёмок были близкими, случаев превышения ПДК_{р/х} не отмечалось (табл. 7). Единичный случай превышения ПДК железа в 2,2 раза отмечен

в апреле-мае в глубоководном районе моря в районе м. Аю-Даг.

Анализ вертикального распределения железа и кадмия показал, что как в глубоководном, так и в прибрежном районах моря наиболее высокое содержание элементов чаще обнаруживалось в поверхностном слое, цинка — в слое термоклина, марганца — в придонном горизонте. Более высокие концентрации никеля в поверхностном слое

Таблица 7. Диапазон концентраций тяжёлых металлов и мышьяка в глубоководном районе и шельфовой зоны Чёрного моря у побережья Крымского полуострова, 2019 г, мкг/л

Элемент	Глубоководный район		Шельфовая зона		ПДК _{р/х}
	апрель-май	июль-август	май-июнь	август-сентябрь	
Железо	5,1–108	<5,0–17	<5,0–8,2	8,3–38	50
Марганец	<1,0–395	<1,0–328	<1,0–320	<1,0–327	50
Цинк	2,4–8,7	<2,0–6,3	<2,0–6,6	<2,0–11	50
Хром	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0–1,1	20
Медь	<1,0–1,9	<1,0–1,4	<1,0–1,3	<1,0–1,2	5
Свинец	<0,40–2,1	<0,40–0,79	<0,40–1,9	<0,40–1,4	10
Никель	<2,0–6,8	<2,0–2,0	<2,0–2,3	<2,0–5,9	10
Кадмий	<0,10–0,10	<0,10–0,21	<0,10–0,55	<0,10–0,46	50
Ртуть	<0,01	<0,01–0,02	<0,01	<0,01	0,1
Мышьяк	<2,5–4,3	<2,5	<2,5–2,5	<2,5	10

и слое термоклина характерны только для шельфовой зоны. Для остальных контролируемых элементов чёткой динамики в распределении концентраций по глубине ни в одном из исследуемых районов моря не выявлено (табл. 8).

В среднем в водной толще глубоководного района концентрации марганца превышали значения на шельфе в 2,7 раза, железа — в 1,5

раза (рис. 6). Содержание кадмия, напротив, было незначительно выше в прибрежной акватории (рис. 7). Для остальных элементов разницы в содержании в зависимости от района исследования не обнаружено.

Во все периоды наблюдений 2019 г. содержание свинца, никеля, мышьяка и кадмия в среднем в глубоководном районе моря оказалось выше, чем на шельфе. В прибреж-

Таблица 8. Средние концентрации тяжёлых металлов и мышьяка в водной толще глубоководного района и на шельфе Чёрного моря у Крымского побережья, 2019 г., мкг/л

Горизонт	Fe	Mn	Zn	Cr	Cu	Pb	Cd	Hg	Ni	As
Глубоководный район, апрель-май										
Поверхностный (0,5 м)	15	2,0	5,1	<1,0	1,2	0,56	0,10	<0,01	2,0	<2,5
Слой ТК	25	1,0	4,6	<1,0	1,1	0,44	0,10	<0,01	2,8	2,8
Придонный, глубоководный (от 200 м)	13	57	5,6	<1,0	1,3	0,50	<0,10	<0,01	2,4	2,5
Глубоководный район, май-июнь										
Поверхностный (0,5 м)	5,4	1,5	2,3	<1,0	1,0	0,58	0,19	<0,01	2,0	<2,5
Слой ТК	5,1	1,0	2,6	<1,0	1,0	0,45	0,12	<0,01	2,0	<2,5
Придонный, глубоководный (от 200 м)	<5,0	36	2,3	<1,0	<1,0	0,50	0,12	<0,01	<2,0	2,5
Шельф, июль-август										
Поверхностный (0,5 м)	10	1,1	3,2	<1,0	<1,0	0,42	0,12	<0,01	<2,0	<2,5
Слой ТК	8,4	1,1	2,1	<1,0	1,0	0,43	<0,10	0,01	2,0	<2,5
Придонный, глубоководный (от 200 м)	9,8	183	2,4	<1,0	1,1	0,50	0,11	<0,01	<2,0	<2,5
Шельф, август-сентябрь										
Поверхностный (0,5 м)	16	4,9	6,1	1,0	1,0	0,46	0,15	<0,01	2,8	<2,5
Слой ТК	11	1,1	5,3	<1,0	1,0	0,50	0,13	<0,01	2,1	<2,5
Придонный, глубоководный (от 200 м)	15	38	3,6	<1,0	1,0	0,64	0,11	<0,01	2,2	<2,5

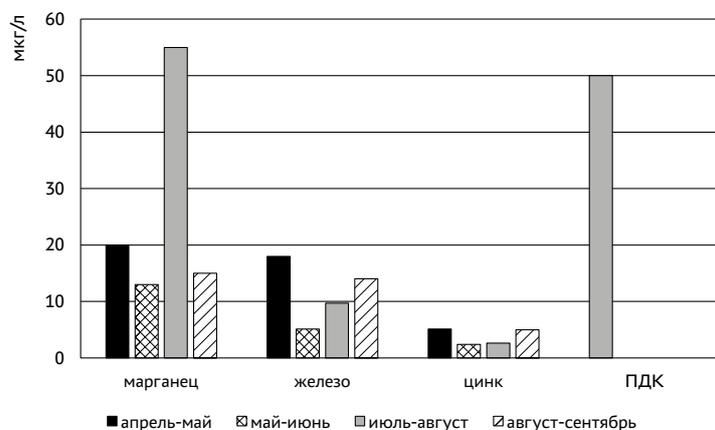


Рис. 6. Средние концентрации марганца, железа и цинка в водной толще глубоководного района (апрель-май, июль-август) и на шельфе (май-июнь, август-сентябрь) Чёрного моря в акватории Крымского полуострова, 2019 г.

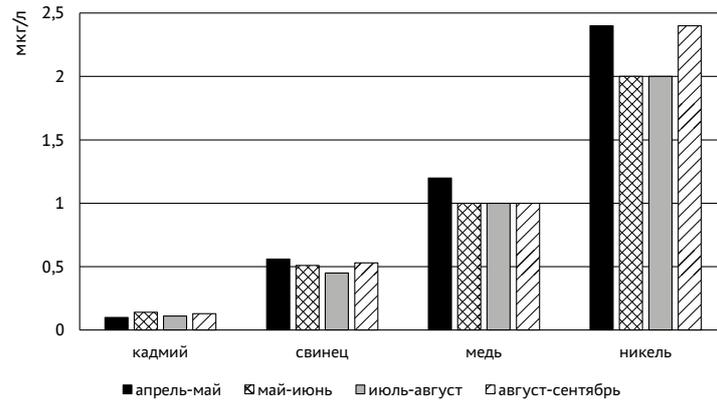


Рис. 7. Средние концентрации кадмия, свинца, меди и никеля в водной толще глубоководного района (апрель-май, июль-август) и на шельфе (май-июнь, август-сентябрь) Чёрного моря в акватории Крымского полуострова, 2019 г.

ной акватории незначительно (около 20%) более высокой оказались лишь концентрации хрома. Содержание железа, марганца,

цинка, меди и ртути в донных осадках глубоководной и шельфовой зон практически не отличалось (рис. 8, 9). Обнаруженные

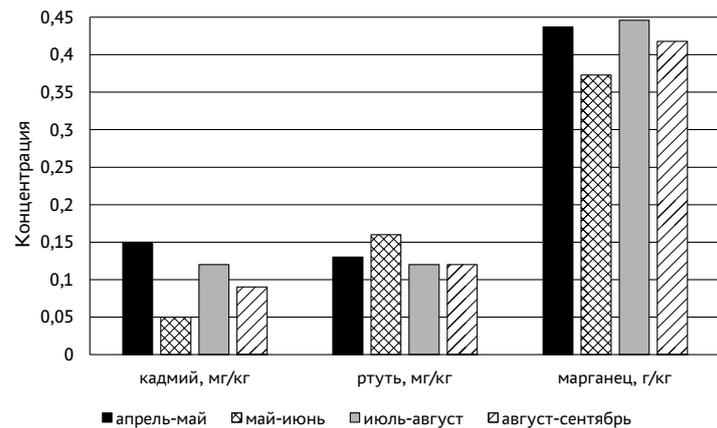


Рис. 8. Среднее содержание кадмия, ртути и марганца в донных отложениях глубоководного района (апрель-май, июль-август) и на шельфе (май-июнь, август-сентябрь) Чёрного моря в акватории Крымского полуострова, 2019 г, на сухую массу

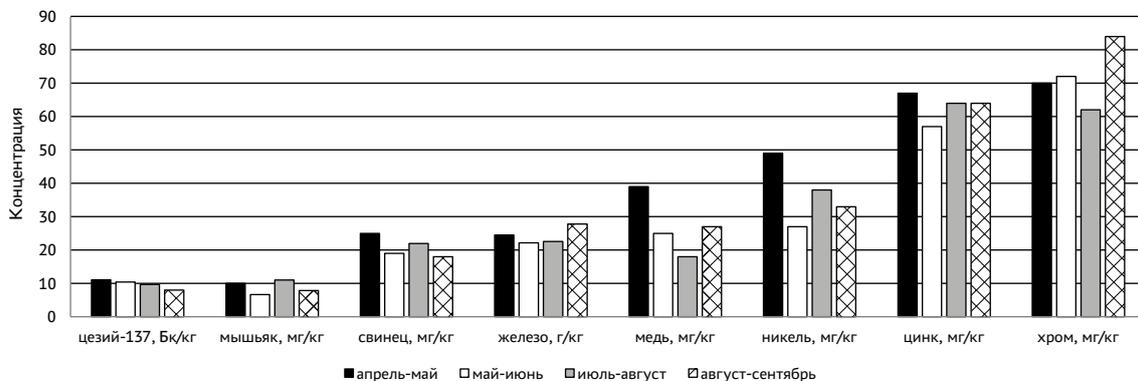


Рис. 9. Среднее содержание цезия-137, мышьяка, свинца, железа, меди, никеля, цинка и хрома в донных отложениях глубоководного района (апрель-май, июль-август) и на шельфе (май-июнь, август-сентябрь) Чёрного моря в акватории Крымского полуострова, 2019 г, на сухую массу

концентрации цинка и никеля в среднем находились на том же уровне, который был отмечен в январе-феврале 2016 г. в период проведения 83-го рейса НИС «Профессор Водяницкий» [Тихонова и др., 2016].

Во все сезоны наблюдений в глубоководной части Чёрного моря у побережья Крымского полуострова обнаружено превышение ПДК_{р/х} марганца: в апреле-мае — почти в 8 раз на траверзе Севастопольской бухты, в июле-августе — в 5,6–6,6 раза на траверзе м. Аю-Даг и до 6 раз на траверзе Севастопольской бухты. В районе м. Меганом в мае-июне и августе-сентябре концентрации марганца в 6,6 раза превысили ПДК_{р/х}.

Превышение ПДК марганца связано не с антропогенным загрязнением, а с природной особенностью — двуслойной структурой вод Чёрного моря. Уже примерно на глубинах 80–105 м наблюдается первое появление сероводорода и формируется так называемый субокисильный слой между кислородными и сероводородными водами. Под скачком плотности, отделяющим относительно лёгкую насыщенную кислородом поверхностную воду от более тяжёлой глубинной, содержание кислорода резко падает, что приводит к формированию зоны аноксии и резкой смене окислительно-восстановительного потенциала [Пахомова и др., 2009]. В этой зоне преобладают серо-

водород, аммиак и другие элементы, включая марганец, в восстановительной форме. Как правило, по мере приближения к сероводородному слою вертикальный градиент концентрации марганца растёт. Также к накоплению марганца в слое вод с бескислородными условиями может приводить восстановление твердофазного оксигидрата марганца. В отсутствие кислорода возникают равновесные условия, в которых возможная твёрдая фаза сульфида марганца обладает значительно более высокой растворимостью, чем оксигидрат в кислородной среде.

В донных отложениях глубоководного района на траверзе Севастопольской бухты и м. Меганом зафиксированы наиболее высокие концентрации меди, свинца, кадмия (апрель-май), цинка, никеля и мышьяка (июль-август). В шельфовой зоне в мае-июне — хрома и ртути в районе оз. Донузлав и Феодосийском заливе, в августе-сентябре — железа и марганца в Феодосийском заливе и в районе м. Сарыч (табл. 9).

Загрязнение донных отложений радиоактивным изотопом цезия на всей исследованной площади дна моря было невысоким и также мало различалось. Максимальное загрязнение цезием-137 отмечено в мае-июне в донных осадках Феодосийского залива.

Таблица 9. Диапазон содержания тяжёлых металлов, мышьяка и цезия-137 в донных отложениях глубоководного района и на шельфе Чёрного моря у побережья Крымского полуострова, 2019 г., мг/кг сухой массы

Элемент	Глубоководный район		Шельфовая зона	
	апрель-май	июль-август	май-июнь	август-сентябрь
Железо	14555–34573	4826–45253	3902–41663	5307–45667
Марганец	357–538	182–603	85–705	156–1067
Цинк	42–96	16–103	12–96	16–96
Хром	36–126	47–87	25–127	45–107
Медь	25–54	13–28	18–30	18–30
Свинец	19–39	12–36	12–26	9,5–24
Никель	38–53	12–54	8,0–44	9,7–49
Кадмий	0,07–0,26	0,12–0,14	<0,05–0,05	<0,05–0,21
Ртуть	0,10–0,18	0,12–0,13	0,11–0,20	0,10–0,16
Мышьяк	7,3–18	3,3–20	3,4–9,5	4,5–9,9
Цезий-137	6,0–18,0	3,3–19,0	1,9–22,0	<0,86–18,9

ВЫВОДЫ

1. В водной толще глубоководного района и западного побережья Крымского полуострова смолистые вещества (смолы и асфальтены), относящиеся к одним из основных компонентов нефти и нефтепродуктов, не обнаружены. Следовательно, речь может идти не о нефтяном загрязнении водной толщи, а об углеводородном. Концентрации углеводородов варьировали в широком интервале от $<0,015$ до $0,39$ мг/л. В поверхностном слое воды восточного побережья Крыма в летне-осенний период обнаружены смолистые компоненты, составившие от 7,3% до 40% от суммы нефтяных компонентов. При этом в составе углеводородов отмечено высокое содержание устойчивых (по сравнению с алифатическими углеводородами) полиаренов, что может свидетельствовать о хроническом характере нефтяного загрязнения восточного побережья Крыма в летне-осенний период 2019 г.

2. Концентрации нефтепродуктов в донных отложениях, отобранных в Каркинитском заливе, менялись от $<0,02$ до $0,96$ г/кг сухой массы. Максимальная концентрация обнаружена в донных осадках Каламитского залива, что может быть связано с выносом загрязненных вод и донных осадков Севастопольской бухты. На долю смолистых веществ приходилось от 8% до 20% от суммы нефтяных компонентов. В донных осадках прибрежного района полуострова концентрации нефтепродуктов находились в пределах $<0,02$ – $0,35$ г/кг сухой массы, доля смолистых веществ составила 15–30%.

3. По суммарному содержанию индивидуальных ПАУ загрязнение воды исследуемого района характеризовалось сопоставимыми и невысокими значениями, а загрязнение донных отложений — наиболее высокими концентрациями в Каламитском заливе.

4. По индикаторным соотношениям, характеризующим генезис загрязнения исследуемой акватории полиаренами, только в воде Каламитского залива преобладали «техногенные» ПАУ, в остальных районах отмечено преобладание ПАУ природного происхождения. В составе «техногенных»

ПАУ присутствовали как петрогенные, так и пирогенные углеводороды.

5. Проведенные исследования показали, что характерными чертами распределения растворенного марганца в водной толще Чёрного моря в акватории Крымского полуострова являются:

- низкое содержание в поверхностных слоях воды;
- резкое увеличение (скачок) в слое дефицита кислорода на границе с сероводородной зоной и достижение максимальных концентраций в первых десятках метров редокс-зоны;
- относительное постоянство концентраций в глубинной воде (от 200 м).

ЛИТЕРАТУРА

- Барабашин Т.О., Кораблина И.В., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Короткова Л.И. 2018. Методическое обеспечение мониторинга загрязнения водных объектов Азово-Черноморского бассейна // Водные биоресурсы и среда обитания. Т. 1. № 3–4. С. 9–27.
- ГН 2.1.7.2041–06 «Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». Утвержден 19.01.2006 г. Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации. Введен в действие с 1 апреля 2006 год. Изд-во: Роспотребнадзор. 2006 г. 18 с.
- Котельянец Е.А., Гуров К.И., Тихонова Е.А., Кондратьев С.И. 2019. Загрязняющие вещества в донных отложениях Балаклавской бухты (Чёрное море) // Морской гидрофизический журнал. Т. 35. № 5. С. 469–480. DOI: 10.22449/0233-7584-2019-5-469-480
- Малахова Л.В., Егоров В.Н., Малахова Т.В. 2019. Хлороорганические соединения в компонентах экосистем Севастопольских бухт, морской акватории природного заповедника «Мыс Мартыан» и Ялтинского порта // Вода: химия и экология. № 1–2. С. 57–62.
- Малахова Л.В., Малахова Т.В. 2018. Загрязнённость стойкими хлороорганическими соединениями воды и донных отложений Чёрного моря (по данным экспедиционных исследований на НИС «профессор Водяницкий») // Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование. Сб. стат. Всерос. науч. конф. с межд. участием, посвящ. 125-летию профессора В.А. Водяницкого, Севастополь, 28 мая — 1 июня, 2018 г. Севастополь: «Колорит». С. 142–148.
- Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. 2017. Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Чёрного моря //

- Морской Гидрофизический Журнал. № 4. С. 48–60. DOI: 10.22449/0233-7584-2017-4-48-60.
- Немировская И.А., Онегина В.Д., Лисицин А.П., Коновалов Б.В. 2019. Происхождение углеводов во взвеси и донных осадках в районе Крымского полуострова // Доклады Академии наук. Т. 484. № 5. С. 600–604. DOI: 10.31857/S0869-56524845600-604.
- Павленко Л.Ф., Анохина Н.С., Корпакова И.Г., Темердашев З.А. 2010. О выборе стандартных смесей при определении «углеводородного индекса» в водных объектах методами инфракрасной и люминесцентной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Т. 76. № 4. С. 71–74.
- Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В. 2009. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в редокс-зоне Чёрного моря // Океанология. Т. 49. № 6. С. 835–850.
- Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. Приоритетные токсиканты в воде, донных отложениях, гидробионтах. 2018 / Под ред. Барабашина Т.О. Ростов н/Д: Мини Тайп. 436 с.
- Соловьёва О.В., Тихонова Е.А., Миронов О.А. 2017. Содержание нефтяных углеводородов в прибрежных водах крымского полуострова // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. Т. 3 (69). № 3. С. 147–155.
- Соловьёва О.В., Тихонова Е.А., Клименко Т.Л., Скрыпник Г.В., Вотникова Т.В. 2019. Органические вещества донных отложений в условиях урбанизации побережья (на примере бухты Казачьей, Чёрное море) // Океанология. № 2. С. 234–242. DOI: 10.31857/S0030-1574592234-242
- Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. 2016. О некоторых методических аспектах оценки нефтяного загрязнения водных объектов с учётом деградации нефтепродуктов во времени // Аналитика и контроль. Т. 20. № 3. С. 225–235. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.006
- Тихонова Е.А., Котельянец Е.А., Соловьёва О.В. 2016. Оценка уровня загрязнения донных отложений крымского побережья Чёрного и Азовского морей // Принципы экологии. № 5. С. 56–70. DOI: 10.15393/j1.art.2016.5283
- Тихонова Е.А., Бурдиян Н.В., Соловьёва О.В. 2017. Химико-микробиологическая характеристика вод и донных отложений Керченского пролива и прилегающих акваторий // Морской биологический журнал. Т. 2. № 3. С. 75–85. DOI: 10.21072/mbj.2017.02.3.07
- Хаустов А.П., Редина М.М. 2017. Геохимические маркёры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязнённых объектах // Геохимия. № 1. С. 57–67. DOI: 10.7868/S0016752516120049

Поступила в редакцию 21.11.2019 г.
Принята после рецензии 24.07.2020 г.

Habitat of aquatic
biological resources

**Content of toxic substances in the deep-sea and coastal areas of the
Black Sea off the Crimean Peninsula in spring —autumn, 2019**

T.O. Barabashin, I.V. Korablina, L.F. Pavlenko, G.V. Skripnik, A.N. Bogachev, V.N. Beloysov

Azov Sea branch of FSBSI «VNIRO» («AzNIIRKH»), Rostov-on-Don, Russia

Based on the results of 4 surveys conducted in the Black Sea off the Crimean Peninsula in spring, summer and autumn, 2019, an assessment was made of the water and bottom sediments polluted with petroleum components, PAH, organochlorine pesticides, PCBs, heavy metals, arsenic and caesium-137. In the water column of the deep-sea region and the western coast of the Crimean Peninsula, hydrocarbon concentrations ranged from <0.015 to 0.39 mg/l. Resins and asphaltenes were found in the surface waters of the eastern Crimea only in summer and autumn, and made up 7.3–40% of the total oil components. The concentrations of petroleum products in the studied sediments varied from <0.02 to 0.96 g/kg of dry weight. The portion of resins and asphaltenes was in the range of 15–30%. Total concentrations of individual PAHs in the studied waters varied from 7.04 to 96.01 ng/l, in bottom sediments they ranged from 33 to 366 mcg/kg of dry weight. Benzo(a)pyrene, an indicator for PAHs contamination, made up 0.3–3.4% in water and 0.5–1.1% in bottom sediments on the amount of total PAHs. No excess of MPC for naphthalene and benzo(a) pyrene was found in the water. MPC for organochlorine pesticides and PCBs set for the fishery waters (MPC_f) were also not exceeded. A single case of 2.2 times exceeded MPC_f for iron was recorded in the deep-sea region off the cape Ayu-Dag. In all the seasons, in deep-sea of the Black Sea, an excess of MPC_f for manganese was detected, which is not associated with anthropogenic pollution, but with the accumulation of manganese in the hydrosulfuric water layer. Higher concentrations of copper, lead, cadmium, zinc, nickel and arsenic were observed in bottom sediments of the deep-sea stretch between Sevastopol Bay and Cape Meganom. As to the bottom sediments of the shelf, the highest concentrations of chromium, mercury, iron and manganese were found in Feodosiysky Bay, Lake Donuzlav and off Cape Sarych,

Keywords: Black Sea, pollution, petroleum products, polyarenes, organochlorine compounds, heavy metals.

DOI: 10.36038/2307-3497-2020-181-187-205

REFERENCES

- Barabashin T.O., Korablina I.V., Pavlenko L.F., Skripnik G.V., Korotkova L.I.* 2018. Metodicheskoe obespechenie monitoringa zagryazneniya vodnyh ob'ektov Azovo-CHernomorskogo bassejna [Methodological support for monitoring pollution of water bodies in the Azov-Black Sea basin] // *Vodnye biosursy i sreda obitaniya*. T. 1. № 3–4. S. 9–27.
- GN 2.1.7.2041–06 «Predelno-dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v pochve» [Maximum allowable concentration (MPC) of chemicals in the soil]. Utverzhen 19.01.2006 g. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom Rossiiskoi Federatsii. Vveden v deistvie s 1 aprelya 2006 god. Izd-vo: Rospotrebnadzor. 2006 g. 18 s.
- Kotel'yanec E.A., Gurov K.I., Tihonova E.A., Kondrat'ev S.I.* 2019. Zagryaznyayushchie veshchestva v donnyh otlozheniyah Balaklavskoj buhty (Chernoe more) [Pollutants in the bottom sediments of Balaklava Bay (Black Sea)] // *Morskoj gidrofizicheskij zhurnal*. T. 35. № 5. S. 469–480. DOI: 10.22449/0233–7584–2019–5–469–480
- Malahova L.V., Egorov V.N., Malahova T.V.* 2019. Hlororganicheskie soedineniya v komponentah ekosistem Sevastopol'skih buht, morskoj akvatorii prirodnogo zapovednika «Mys Mart'yan»

- i Yaltinskogo porta [Organochlorine compounds in the ecosystem components of the Sevastopol bays, the marine area of the Cape Martyan Natural Reserve and the Yalta Port] // *Voda: himiya i ekologiya*. № 1–2. S. 57–62.
- Malahova L.V., Malahova T.V.* 2018. Zagryaznennost' stojkimi hlorganicheskimi soedineniyami vody i donnyh otlozhenij Chernogo morya (po dannym ekspedicionnyh issledovanij na NIS «professor Vodyanickij») [Contamination with persistent organochlorine compounds of water and bottom sediments of the Black Sea (according to field research on the R/V «Professor Vodyanitsky»)] // *Zagryaznenie morskoy sredy: ekologicheskij monitoring, bioindikaciya, normirovanie*. Sb. stat. Vseros. nauch. konf. s mezhd. uchastiem, posvyashch. 125-letiyu professora V.A. Vodyanickogo, Sevastopol', 28 maya — 1 iyunya, 2018 g. Sevastopol': «Kolorit». 327 s.
- Nemirovskaya I.A., Onegina V.D., Kononov B.V.* 2017. Uglevodorody vo vzvesi i osadkah razlichnyh rajonov rossijskogo sektora Chernogo moray [Hydrocarbons in suspension and sediments of various regions of the Russian sector of the Black Sea] // *Morskoy Gidrofizicheskij Zhurnal*. № 4. S. 48–60. DOI: 10.22449/0233-7584-2017-4-48-60.
- Nemirovskaya I.A., Onegina V.D., Lisicin A.P., Kononov B.V.* 2019. Proiskhozhdenie uglevodorodov vo vzvesi i donnyh osadkah v rajone Krymskogo poluostrova [The origin of hydrocarbons in suspension and bottom sediments in the region of the Crimean Peninsula] // *Doklady Akademii nauk*. T. 484. № 5. S. 600–604. DOI: 10.31857/S0869-56524845600-604.
- Pavlenko L.F., Anohina N.S., Korpakova I.G., Temerdashev Z.A.* 2010. O vybere standartnyh smesey pri opredelenii «uglevodorodnogo indeksa» v vodnyh ob'ektah metodami infrakrasnoj i lyuminescentnoj spektroskopii [On the selection of standard mixtures in determining the “hydrocarbon index” in water bodies by infrared and luminescent spectroscopy] // *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. T. 76. № 4. S. 71–74.
- Pahomova S.V., Rozanov A.G., Yakushev E.V.* 2009. Rastvorennyye i vzveshennyye formy zheleza i manganca v redoks-zone Chernogo moray [Dissolved and suspended forms of iron and manganese in the redox zone of the Black Sea] // *Okeanologiya*. T. 49. № 6. S. 835–850.
- Prakticheskoe rukovodstvo po himicheskomu analizu elementov vodnyh ekosistem. Prioritetnye toksikanty v vode, donnyh otlozheniyah, gidrobiontah* [A practical guide to the chemical analysis of elements of aquatic ecosystems. Priority toxicants in water, bottom sediments, aquatic organisms]. 2018 / Pod red. Barabashina T.O. Rostov n/D: Mini Tajp. 436 s.
- Solov'eva O.V., Tihonova E.A., Mironov O.A.* 2017. Soderzhanie neftyanyh uglevodorodov v pribrezhnyh vodah Krymskogo poluostrova [The content of petroleum hydrocarbons in the coastal waters of the Crimean Peninsula] // *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo Biologiya. Himiya*. T. 3 (69). № 3. S. 147–155.
- Solov'eva O.V., Tihonova E.A., Klimenko T.L., Skrypnik G.V., Votnova T.V.* 2019. Organicheskie veshchestva donnyh otlozhenij v usloviyah urbanizacii poberezh'ya (na primere buhty Kazach'ej, Chernoe more) [Organic matter of bottom sediments in the conditions of urbanization of the coast (for example, Cossack Bay, Black Sea)] // *Okeanologiya*. № 2. S. 234–242. DOI: 10.31857/S0030-1574592234-242
- Temerdashev Z.A., Pavlenko L.F., Korpakova I.G., Ermakova YA.S., Ekilik V.S.* 2016. O nekotoryh metodicheskikh aspektah ocenki neftyanogo zagryazneniya vodnyh ob'ektov s ucheto degradacii nefteproduktov vo vremeni [On some methodological aspects of the assessment of oil pollution of water bodies taking into account the degradation of oil products over time] // *Analitika i kontrol'*. T. 20. № 3. S. 225–235. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.006
- Tihonova E.A., Kotel'yanec E.A., Solov'yova O.V.* 2016. Ocenka urovnya zagryazneniya donnyh otlozhenij krymskogo poberezh'ya Chernogo i Azovskogo morej [Assessment of the level of pollution of bottom sediments of the Crimean coast of the Black and Azov Seas] // *Principy ekologii*. № 5. S. 56–70. DOI: 10.15393/jl.art.2016.5283
- Tihonova E.A., Burdiyan N.V., Solov'yova O.V.* 2017. Himiko-mikrobiologicheskaya harakteristika vod i donnyh otlozhenij Kerchenskogo proliva i prilegayushchih akvatorij [Chemical and microbiological characteristics of the waters and bottom sediments of the Kerch Strait and adjacent waters] // *Morskoy biologicheskij zhurnal*. T.2. № 3. S. 75–85. DOI: 10.21072/mbj.2017.02.3.07
- Haustov A.P., Redina M.M.* 2017. Geohimicheskie markery na osnove sootnoshenij koncentracij PAU v nefiti i neftezagryaznennyh ob'ektah [Geochemical markers based on the ratios of PAH concentrations in oil and oil-contaminated objects] // *Geohimiya*. № 1. S. 57–67. DOI: 10.7868/S0016752516120049

TABLE CAPTIONS

- Table 1.** Water and bottom sediment sampling stations in the coastal and deep-sea areas of the Black Sea, April-May, July-August 2019.
- Table 2.** Water and bottom sediment sampling stations in the Black Sea coastal region, May-June, August-September 2019
- Table 3.** List of identified individual PCB congeners
- Table 4.** PAH ratios in water and bottom sediments of the Black Sea in the Crimean Peninsula region
- Table 5.** Ranges of concentrations of OCPs in the water column and bottom sediments (on dry weight) of the deep-sea region and the shelf zone of the Black Sea off the coast of the Crimean Peninsula, 2019
- Table 6.** Ranges of concentrations of PCB congeners in the water column of the deep-sea region and the shelf zone of the Black Sea off the coast of the Crimean Peninsula, ng/l
- Table 7.** Range of concentrations of heavy metals and arsenic in the deep-sea region and the shelf zone of the Black Sea off the coast of the Crimean Peninsula, 2019, $\mu\text{g/l}$
- Table 8.** Average concentrations of heavy metals and arsenic in the water column of the deep-sea region and on the shelf of the Black Sea off the Crimean coast, 2019, $\mu\text{g/l}$
- Table 9.** The content range of heavy metals, arsenic and cesium-137 in the bottom sediments of the deep-sea and on the shelf of the Black Sea off the coast of the Crimean Peninsula, 2019, mg / kg dry weight

FIGURE CAPTIONS

- Fig. 1.** The distribution of hydrocarbons in the water of coastal and deep-sea regions of the Black Sea near the Crimean Peninsula, mg/l
- Fig. 2.** Hydrocarbon distribution in bottom sediments of the coastal and deep-sea regions of the Black Sea near the Crimean Peninsula, g/kg dry weight
- Fig. 3.** Concentrations of hydrocarbons in water off the coast of the Crimean Peninsula in spring-summer period 2019, mg/l
- Fig. 4.** Concentrations of hydrocarbons in water off the coast of the Crimean Peninsula in summer-autumn period of 2019, mg/l
- Fig. 5.** Hydrocarbon concentrations in bottom sediments off the coast of the Crimean Peninsula in the spring-summer and summer-autumn periods of 2019, g/kg dry weight
- Fig. 6.** Average concentrations of manganese, iron, and zinc in the water column of the deep-sea region (April-May, July-August) and on the shelf (May-June, August-September) of the Black Sea in the Crimean Peninsula, 2019
- Fig. 7.** Average concentrations of cadmium, lead, copper, and nickel in the water column of the deep-sea region (April-May, July-August) and on the shelf (May-June, August-September) of the Black Sea in the Crimean Peninsula, 2019
- Fig. 8.** The average content of cadmium, mercury and manganese in the bottom sediments of the deep-sea region (April-May, July-August) and on the shelf (May-June, August-September) of the Black Sea in the Crimean Peninsula, 2019, on a dry mass
- Fig. 9.** Average content of cesium-137, arsenic, lead, iron, copper, nickel, zinc and chromium in the bottom sediments of the deep-sea region (April-May, July-August) and on the shelf (May-June, August-September) of the Black Sea in the waters of the Crimean Peninsula, 2019, on dry weight