

## **Динамика распределения тяжёлых металлов в водной толще северо-восточной части Чёрного моря после 2000 г.**

*И.В. Кораблина,  
Т.О. Барабашин,  
Ж.В. Геворкян,  
А.И. Евсеева*

Азово-Черноморский филиал ФГБНУ  
«ВНИРО» («АзНИИРХ»), г. Ростов-на-Дону

E-mail: korablina\_i\_v@azniirkh.ru

Представлены результаты по содержанию 8-ми наиболее распространённых токсичных тяжёлых металлов в водной толще северо-восточной части Чёрного моря в период с 2000 по 2019 гг. Приведены ежегодные диапазоны содержания отдельных тяжёлых металлов в водной толще. Проведено сравнение обнаруженных концентраций тяжёлых металлов с соответствующими нормативами для морских рыбохозяйственных водоёмов. Выявлены случаи превышения ПДК меди, ртути, цинка, марганца и железа в различные сезоны и года на всех горизонтах отбора проб воды. Проведена привязка к береговой линии, обозначены наиболее проблемные в плане антропогенной нагрузки районы. Дана краткая характеристика каждого из рассматриваемых металлов. Количественная характеристика повышенных концентраций отдельных тяжёлых металлов представлена через кратность ПДК. Показана сезонная динамика содержания отдельных тяжёлых металлов в морской воде в течение всего периода наблюдений (2000–2019 гг.). Оценены тенденции изменения концентраций отдельных тяжёлых металлов в современный период. Рассмотрено возможное влияние повышенных концентраций указанных элементов на комфортность среды обитания гидробионтов.

**Ключевые слова:** северо-восточная часть Чёрного моря, тяжёлые металлы, загрязнение, антропогенная нагрузка, кратность ПДК.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Чёрное море по своему гидрологическому строению является уникальным водоёмом. Это полузакрытое и довольно глубокое море, соединенное с небольшими соседними морями (Мраморное и Азовское) очень узкими проливами (Босфор и Керченский). По этим причинам естественная циркуляции вод в этом крупном водном объекте ограничена, и способность самоочищения во многом обусловлена только внутренними механизмами.

Чёрное море считается водным объектом стратегического и экономического значения. Оно максимально загружено с точки зрения транспортировки различных грузов и, поэтому, крайне уязвимо собственно из-за интенсивного судоходства, а также возникновения аварийных ситуаций, приводящих к попаданию в водоём различных экотоксикантов, включая тяжёлые металлы. В 2017 г. Европейским парламентом была принята рамочная директива в области морской среды, в которой предписано обеспечить экологическое качество и целостность в устьевых, морских и прибрежных экосистемах Чёрного моря для со-

хранения и восстановления водных биоресурсов. Цель директивы в Европейском Союзе крайне актуальна: к 2020 г. управлять экосистемами морей на региональном уровне с возможностью предвидеть все нагрузки и в результате обеспечить хорошее экологическое состояние моря [Bat, Arici, 2018].

В ряду компонентов химического состава природных вод тяжёлые металлы занимают весьма важное положение. Это обусловлено их свойствами в водной среде (поливалентность, высокая реакционная способность, биологическая активность), благодаря которым металлы принимают участие практически во всех физико-химических, химических и биологических процессах, протекающих в водных объектах.

Интерес к содержанию тяжёлых металлов в воде Чёрного моря связан с высокой антропогенной нагрузкой на экосистему. Экологические последствия от антропогенной нагрузки на водоём привлекают повышенное внимание специалистов, т. к. в отличие от других веществ, загрязняющих среду, металлы в естественных условиях не разрушаются, а лишь меняют форму нахождения

и достаточно медленно покидают биохимический цикл, перераспределяясь между различными компонентами природной среды [Dökmeci et al., 2019]. Даже эссенциальные металлы, такие как медь и цинк, при определённом уровне накопления в водной среде становятся потенциальной угрозой для живых систем, нарушая целостность физиологических и биохимических процессов и вызывая серьёзные изменения в метаболических реакциях у гидробионтов [Лобанова, 2008; Atlı, Canlı, 2007; 2010].

Необходимость мониторинговых исследований содержания тяжёлых металлов в Чёрном море связана с антропогенным нарушением природных уровней их содержания в морской среде в результате загрязнения прибрежной акватории [Torcuoglu et al., 2002]. Наибольший интерес вызывают металлы, которые широко и в значительных объёмах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичности для гидробионтов [Strungaru et al., 2017]. Являясь верхними уровнями трофической структуры, водной экосистемы, рыбы аккумулируют металлы в своем организме, отражая тем самым картину загрязнения водоёма. Различные виды гидробионтов реагируют на различные металлы по-разному, в зависимости от видовой принадлежности, возраста, пола, функционального состояния, численности популяции, содержания кислорода в воде и многих других факторов [Григорьев, 2005]. Токсичное действие тяжёлых металлов на гидробионты проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения. Наибольший интерес вызывают металлы,

которые широко и в значительных объёмах используются в производственной деятельности и в результате накопления во внешней среде представляют серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсичности для гидробионтов [Alkan et al., 2016].

В задачу настоящего исследования входила оценка содержания тяжёлых металлов в воде северо-восточной части Чёрного моря за 20-летний период и выявление тенденций их пространственного распределения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Работа основана на обобщении материалов, собранных в ходе экспедиционных наблюдений Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») в северо-восточной части Чёрного моря в 2000–2019 гг. Пробы морской воды отбирались дважды в год (в мае-июне и августе-сентябре) на 25 станциях стандартной сетки наблюдений с поверхностного горизонта (0–0,5 м), слоя термоклина (ТК) и придонного горизонта (в глубоководном районе – с 200 м), что обеспечило высокую репрезентативность исследования (рис. 1).

Всего было собрано и обработано более 3000 проб воды, в которых определялись кислоторастворимые концентрации железа, марганца, цинка, хрома, меди, свинца, кадмия и ртути методами атомной абсорбции с электротермической атомизацией и в «холодном паре». При определении показателей загрязнения воды использовались методики, принятые и утверждённые для мониторинговых природоохранных исследований на федеральном уровне [Барабашин и др., 2018; Практическое руководство ..., 2018]. Отбор, хранение и транспортировка в лабораторию

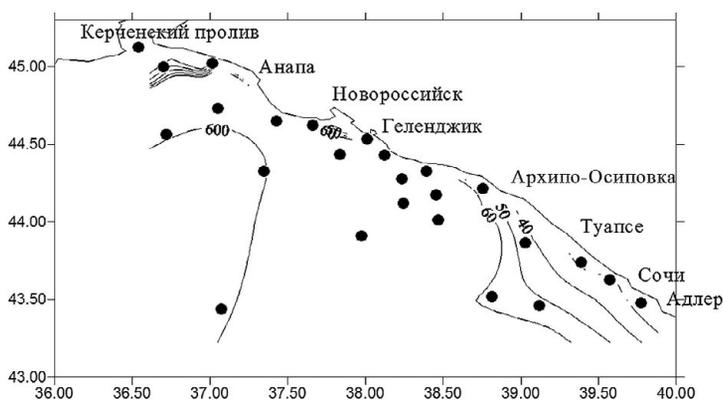


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб воды в Чёрном море, 2000–2019 гг.

проб воды выполнялись в соответствии с требованиями руководящих документов и согласно ГОСТ 17.1.5.05–85 и ГОСТ 31861–2012. Количественная оценка содержания тяжёлых металлов в воде дана в соответствии с нормативами предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Приказ ..., 2018].

## РЕЗУЛЬТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В период с 2000 г. по 2019 г. в воде северо-восточной части Чёрного моря осуществлялся контроль за содержанием железа, марганца, цинка, свинца, меди, кадмия, ртути и хрома. В этот период концентрация железа в водной толще обследованной акватории находилась в диапазоне <5,0–181 мкг/л и составила в среднем 1 мкг/л (табл. 1).

Железо – один из самых распространённых тяжёлых металлов, что объясняет его постоянное присутствие в водоёме. За последние 20 лет наблюдений в различные сезоны 2003 г., 2005 г., 2009 г., 2012 г., 2015 г., 2017 г., 2018 г. и 2019 г.

в воде северо-восточной части Чёрного моря отмечались случаи превышения ПДК<sub>р/х</sub> железа с максимумом в Керченском предпроливье в слое ТК в весенний-раннелетний период 2017 г. (табл. 2).

Являясь биологически активным элементом, железо принимает активное участие в биохимических процессах, протекающих как в водоёмах, так и в живых организмах, их населяющих. Ионы железа необходимы для жизнедеятельности гидробионтов и являются фундаментальным фактором для многих процессов, связанных с переносом кислорода, синтезом порфирина в гемоглобине и миоглобине. Величина токсической концентрации железа зависит от гидрохимического режима водоёма, pH, жёсткости и других гидрохимических факторов. Сниженное содержание кислорода в воде, асфиксия рыб и икры в результате механического осаждения хлопьев гидроокиси – основные лимитирующие факторы повышения токсичности железа. Для северо-восточной части Чёрного моря это актуально в слое сероводорода, крайне обеднённом во-

**Таблица 1.** Диапазоны среднегодовых концентраций тяжёлых металлов в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

Год	Железо	Марганец	Цинк	Хром	Медь	Свинец	Кадмий	Ртуть
2000	14–34	<1,0–2,0	<2,0–3,6	1,0–3,2	<1,0–2,9	<0,40–2,0	0,10–0,28	0,10–0,38
2001	12–21	<1,0–1,9	<2,0–4,6	1,1–2,8	1,0–3,9	0,80–1,8	<0,10–0,36	0,10–0,34
2002	11–18	<1,0–3,0	<2,0–2,7	1,2–13	<1,0–2,8	<0,40–1,4	0,10–0,34	0,10–0,25
2003	4,4–62	<1,0–4,5	<2,0–11	1,1–6,5	<1,0–3,8	<0,40–3,2	0,10–0,46	0,10–0,20
2004	4,0–27	<1,0–10	<2,0–13	<1,0–12	<1,0–2,2	<0,40–2,3	<0,10–0,39	0,02–1,4
2005	3,2–100	<1,0–7,4	<2,0–22	<1,0–2,6	<1,0–7,8	<0,40–1,4	<0,10–0,36	0,05–0,60
2006	5,0–54	<1,0–4,0	2,0–14	<1,0–34	<1,0–13	<0,40–1,3	<0,10–0,19	<0,01–0,70
2007	<5,0–22	<1,0–4,1	<2,0–50	<1,0	<1,0–16	<0,40–1,2	<0,10–0,27	<0,01–0,20
2008	<5,0–47	<1,0–1,6	2,5–25	<1,0	<1,0–12	<0,40–0,91	<0,10–0,29	–*
2009	<5,0–59	<1,5–52	<2,0–17	<1,0–21	<1,0–14	<0,40–1,1	<0,10–0,21	–
2010	<5,0–35	<1,0–258	<2,0–410	<1,0	<1,0–125	<0,40–62	<0,10–1,0	–
2011	<5,0–48	<1,0–244	<2,0–65	<1,0–1,0	<1,0–90	<0,40–2,2	<0,10–0,23	<0,01–0,07
2012	<5,0–86	<1,0–259	<2,0–72	<1,0–3,6	<1,0–8,7	<0,40–4,1	<0,10	–
2013	<5,0–50	<1,0–242	<2,0–303	<1,0–2,6	<1,0–50	<0,40–0,81	<0,10–0,32	<0,01–0,16
2014	<5,0–57	<1,0–290	<2,0–52	<1,0–3,0	<1,0–57	<0,40–1,4	<0,10–0,27	<0,01–2,4
2015	<5,0–100	<1,0–150	<2,0–9,3	<1,0–7,6	<1,0–51	<0,40–1,5	<0,10–1,0	<0,01–2,4
2016	5,0–50	<1,0–221	2,0–180	<1,0–3,8	<1,0–12	<0,40–3,0	<0,10–0,84	<0,01–0,90
2017	6,1–181	<1,0–280	<2,0–886	<1,0–3,7	<1,0–4,2	<0,40–5,5	<0,10–0,38	<0,57–1,7
2018	5,8–118	<1,0–187	<2,0–63	<1,0–1,8	<1,0–2,1	<0,40–2,6	<0,10–0,35	<0,01–0,08
2019	7,2–169	<1,0–390	<2,0–12	<1,0–1,6	<1,0–2,9	<0,40–12	<0,10–2,0	<0,01–0,02
ПДК <sub>р/х</sub>	50	50	50	20	5	10	10	0,1

\* определение не проводилось.

**Таблица 2.** Случаи превышения ПДК железа в водной толще северо-восточной части Чёрного моря, 2003–2019 гг.

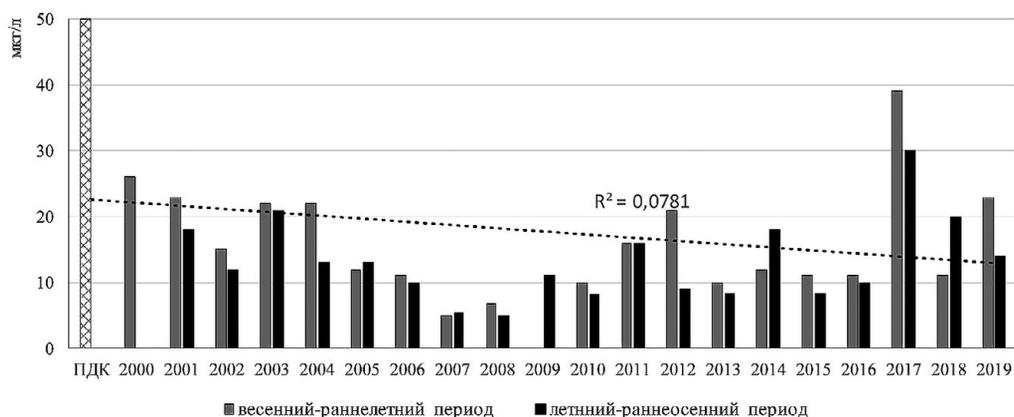
Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
Керченское предпроливье	май-июнь	2003 2017 2019	0,5 – ТК – придонный	1,2–3,9
	август-сентябрь	2012 2015	0,5 придонный	1,7–2,1
«Анапская банка»	май-июнь	2019	0,5 – ТК	1,2–1,8
	август-сентябрь	2017	ТК	2,4
траверз Абрауского п-ова	май-июнь	2017	ТК – придонный	1,2–3,2
траверз м. Кадош	август-сентябрь	2009	0,5	1,2
траверз м. Гуавга	май-июнь	2012	200	1,2
траверз устья р. Псезуапсе	май-июнь	2017	ТК	1,4
траверз устья р. Шахе	август-сентябрь	2018	0,5	2,4
траверз м. Видный	май-июнь	2005	0,5	2

дными биоресурсами. Практически в течение всего периода наблюдений концентрация железа в воде моря в среднем находилась в диапазоне 10–20 мкг/л, что является комфортным для гидробионтов уровнем [Матвеева и др., 2019]. Некоторое снижение до 6 мкг/л отмечалось в 2007–2008 гг., относительный максимум до 30 мкг/л и выше – в 2017 г. В большинстве случаев более высокими концентрации железа в воде моря были в весенний-раннелетний период (13:3). Прослеживается тенденция снижения содержания железа в воде моря (рис. 2).

Концентрация марганца в течение всего периода наблюдений варьировала в широком интервале от <1,0 до 390 мкг/л (табл. 1), составив в среднем 4,7 мкг/л. Случаи превышения ПДК<sub>р/х</sub> марганца в воде моря начали отмечаться практи-

чески ежегодно, начиная с 2010 г., когда в сферу интересов Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ») вошли более удалённые от береговой линии районы с глубинами свыше 200 м.

Чёрное море – самый большой в мире бассейн с бескислородными условиями. Ежегодное зимнее обновление вод достигает глубин примерно 60–80 м, где формируется холодный промежуточный слой. Вертикальный обмен ниже этого слоя происходит за счёт турбулентной диффузии, а ограниченное поступление кислорода приводит к быстрому его потреблению за счёт окисления органического вещества. Первое появление сероводорода наблюдается примерно на 50 м ниже холодного слоя, в северо-восточной части моря это глубины 65–100 м. Здесь

**Рис. 2.** Усреднённая сезонная концентрация железа в воде северо-восточной части Чёрного моря, (мкг/л), 2000–2019 гг.

формируется переходный субокисильный слой между кислородными и сероводородными водами, взаимодействие которых проявляется в резкой смене окислительно-восстановительных потенциалов ряда химических элементов, присутствующих в морской воде [Коршенко, Ковалишина, 2014]. Редокс-зона создается двумя противоположными потоками: направленным вверх потоком восстановленных форм и направленным вниз потоком окисленных форм химических элементов. Эти противоположные потоки создают широкий интервал окислительно-восстановительных потенциалов внутри узкой водной зоны [Кубрякова, 2018]. Именно к этой зоне приурочены экстремумы ряда элементов [Пахомова и др., 2009]. Одним из основных индикаторов окислительно-восстановительных условий является марганец. Его распределение в водной толще Чёрного моря тесно связано с двуслойной структурой вод различной плотности, затрудняющей обмен между ними. Ионы марганца очень чувствительны к изменению окислительно-восстановительных условий среды. Резкое увеличение концентрации элемента как правило предшествует появлению сероводорода. Под скачком плотности, отделяющим относительно лёгкую насыщенную кислородом поверхностную воду от более тяжёлой глубинной, содержание кислорода резко падает, что приводит к формированию зоны аноксии (обычно называемой сероводо-

родной), содержащей сероводород, аммиак и другие элементы, включая марганец, в восстановительной форме. По мере приближения к сероводородному слою вертикальный градиент концентрации марганца растёт.

Также к накоплению марганца в слое вод с бескислородными условиями может приводить и восстановление твёрдофазного 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.

Проведённые исследования показали, что характерными чертами распределения растворённого марганца в водной толще северо-восточной части Чёрного моря 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 хемоклина;
- относительное постоянство концентраций в глубинной воде.

Наиболее высокая концентрация марганца в воде Чёрного моря за последние 20 лет наблюдений зафиксирована на «Анапской банке» на 200-метровой глубине в летний-раннеосенний период 2019 г. (табл. 3).

**Таблица 3.** Случаи превышения ПДК марганца в водной толще северо-восточной части Чёрного моря, 2010–2019 гг.

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
Керченское предпроливье	май-июнь	2019	0,5	4,1
	май-июнь	2011–2014 2017	200	1,6–5,2
«Анапская банка»		2014	200	2,4–7,8
		2015		
	август-сентябрь	2017	0,5; 200	3,5–4,1
		2018 2019		
	2010–2012			
траверз Геленджикской бухты	май-июнь	2012 2017	200	4,9–5,6
	август-сентябрь	2010 2014 2018	0,5; 200	3,6–3,8
	май-июнь	2011–2013 2016	200	1,2–4,7
траверз устья р. Макопсе	август-сентябрь	2010–2012 2014	200	2,7–3,8

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
траверз м. Гуавга	май-июнь	2011 2012	200	2,6–4,1
	август-сентябрь	2010 2014	200	4,6–4,9
траверз устья р. Псезуапсе	май-июнь	2011 2012	200	2–4,9
	август-сентябрь	2010 2012 2013	200	1,6–5,2
траверз устья р. Шахе	август-сентябрь	2010	200	3,4
траверз устья р. Дагомыс Западный	май-июнь	2011 2013	придонный – 200	1,5–4,9
	август-сентябрь	2014	200	5,9
траверз устья р. Мзымта	август-сентябрь	2019	0,5	1,9

В период с 2000 по 2009 гг. концентрация марганца в воде обследованного района моря независимо от сезона в среднем находилась на уровне 1,5 мкг/л. В последние 10 лет содержание марганца составляло в среднем около 8 мкг/л в весенний-раннелетний период и порядка 10 мкг/л – в летний-раннеосенний период за счёт высоких содержаний в придонном и глубоководном слоях. В целом более высокие концентрации марганца отмечались в весенний-раннелетний период 2011–2012 гг. и в летний-раннеосенний период 2010 г., 2014–2015 гг. и 2019 г. Среднегодовой максимум пришелся на 2012 г. (рис. 3).

Концентрация цинка в воде моря в течение всего периода наблюдений варьировала в широком диапазоне от <2,0 до 886 мкг/л (табл. 1) при среднем значении 6,2 мкг/л. Цинк – важный био-

генный элемент. По токсическому воздействию на биоту он занимает промежуточное положение между медью и ртутью с одной стороны, и свинцом и кадмием с другой, существенно влияя на поведенческие и репродуктивные функции рыб. Особенно резко увеличивает восприимчивость многих видов рыб к воздействию цинка в условиях температурного стресса наряду с низким содержанием кислорода: при значительных концентрациях у рыб отмечается отделение эпителия, уменьшается высота жаберных пластинок, нарушается дыхание и возникает гипоксия [Матвеева и др., 2018]. Случаи превышения ПДК<sub>р/х</sub> цинка до 6 раз наблюдались в 2010–2013 гг., до 18 раз – в 2016–2018 гг. с максимумом на траверзе Абрауского п-ова в поверхностном горизонте в летний-раннеосенний период 2017 г. (табл. 4).

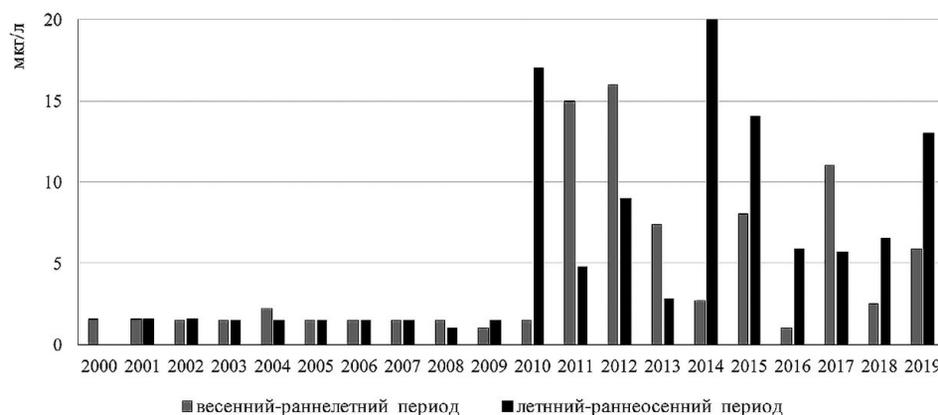


Рис. 3. Усредненная сезонная концентрация марганца в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

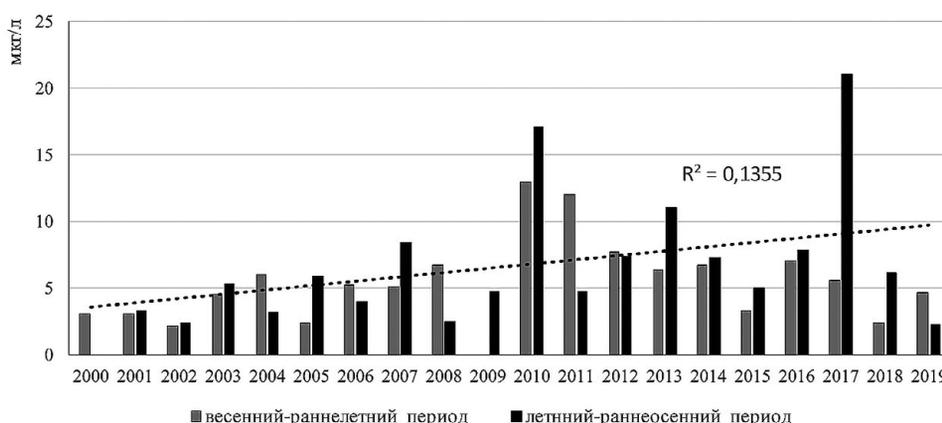
**Таблица 4.** Случаи превышения ПДК цинка в водной толще северо-восточной части Чёрного моря, 2010–2018 гг.

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
Керченское предпроливье	май-июнь	2013 2017	0,5 придонный	2,1–2,5
	август-сентябрь	2016	0,5	3,6
«Анапская банка»	май-июнь	2013 2016	0,5	1,7–6
траверз Абрауского п-ова	август-сентябрь	2017	0,5	18
траверз Геленджикской бухты	май-июнь	2011	200	1,3
	август-сентябрь	2010	200	3,6
траверз м. Гуавга	август-сентябрь	2010	200	3,6
траверз устья р. Псеуапсе	август-сентябрь	2010	200	2,7
		2012	ТК	1,4
траверз устья р. Шахе	август-сентябрь	2018	0,5	1,3

Сезонная динамика содержания цинка в воде моря показывает, что весь период наблюдений условно делится на 2 части: 2000–2009 гг. с более низким средним содержанием (5–6 мкг/л) и 2010–2019 гг. с более высоким средним содержанием (до 9 мкг/л). Среднегодовой максимум концентрации цинка отмечался в 2010 г. В большинстве случаев более высокое содержание цинка в воде моря наблюдалось в летний-раннеосенний период (12:5). От начала периода наблюдений к 2019 г. содержание цинка в воде моря возросло примерно на 25 % (рис. 4). Без снижения существующего уровня антропогенного воздействия на водоём тенденция дальнейшего увеличения содержания цинка в воде моря сохранится.

Концентрации хрома в северо-восточной акватории Чёрного моря в течение всего периода

наблюдений были низкими (<1,0–34 мкг/л) и составили в среднем 1,5 мкг/л (табл. 1). Атомно-абсорбционным методом одновременно определяются оба основных валентных состояния хрома ( $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ ), при этом рыбохозяйственные нормативы на них разные: ПДК<sub>р/х</sub>  $\text{Cr}^{3+}$ =70 мкг/л, ПДК<sub>р/х</sub>  $\text{Cr}^{6+}$ =20 мкг/л [Приказ ..., 2018]. Практически все соединения  $\text{Cr}^{6+}$  растворимы и легко проникают через стенку кишечника. Хронический эффект воздействия проявляется в уменьшении размеров и массы тела, у рыб может наблюдаться значительное снижение скорости размножения и процента выживаемости потомства [Gedik, 2018]. Если теоретически предположить, что в поверхностном горизонте в Керченском предпроливье на траверзе м. Панагия в летний-раннеосенний период 2006 г. все кислоторастворимые соединения хрома находились в состоя-

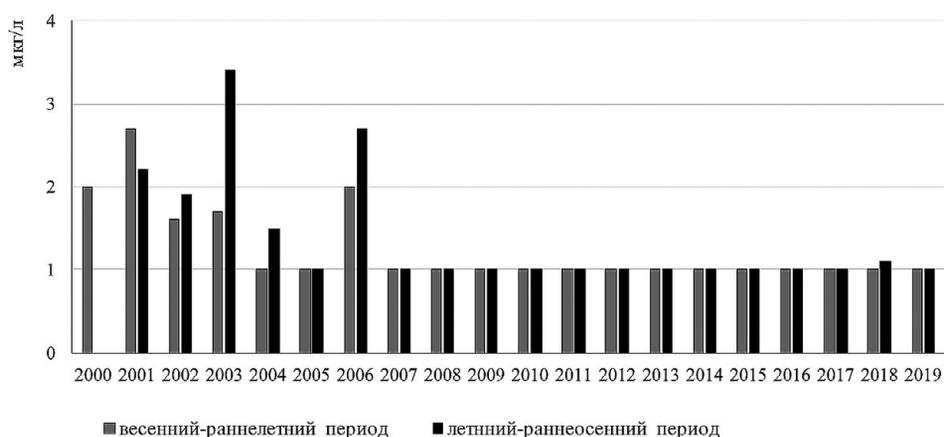
**Рис. 4.** Усредненная сезонная концентрация цинка в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

нии  $Cr^{6+}$ , то можно говорить о единичном случае превышении ПДК в 1,7 раза.

Пространственное распределение хрома показывает более высокие концентрации в период 2000–2006 гг. (до 3,4 мкг/л) и значительно ниже вне зависимости от сезона – в 2008–2019 гг. (рис. 5). Т.е., в последние 13 лет наблюдений содержание хрома в воде моря колеблется на уровне предела обнаружения (1 мкг/л), а по отношению к 2000–2006 гг. снижение около 2-х раз.

Концентрации меди в водной толще в последние 20 лет наблюдений находились в широком интервале <1,0–125 мкг/л (табл. 1) при среднем показателе 1,9 мкг/л. Превышение ПДК<sub>р/х</sub> меди наблюдалось практически в каждом из экспедиционных блоков в 2005–2016 гг. с максимумом в глубоководном районе моря на траверзе м. Гуавга на 200-метровой глубине в летний-раннеосенний период 2010 г. (табл. 5).

Медь – один из важнейших микроэлементов. Физиологическая активность данного металла



**Рис. 5.** Усредненная сезонная концентрация хрома в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

**Таблица 5.** Случаи превышения ПДК меди в водной толще северо-восточной части Чёрного моря, 2005–2016 гг.

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
Керченское предпроливье	май-июнь	2005	ТК	1,4–12
		2007	0,5	
		2011	0,5 – ТК	
		2013	0,5	
		2014	0,5	
	август-сентябрь	2005–2007		
2011		0,5 – ТК – придонный	1,3–2,6	
2013				
2014				
«Анапская банка»	май-июнь	2011	0,5 – ТК – придонный	1,2–2
		2014		
		2016		
Траверз Абрауского п-ова	август-сентябрь	2008	0,5	1,2–8,6
		2010	придонный – 200	
		2012		
		2016		
Траверз Абрауского п-ова	май-июнь	2012	0,5 – ТК – 200	1,2–1,4
	август-сентябрь	2013	0,5	1,8
траверз Геленджикской бухты	май-июнь	2011	ТК – 200	2–18
	август-сентябрь	2009	0,5	1,3

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
траверз м. Гуавга	май-июнь	2011 2014	0,5 200	1,9–2
	август-сентябрь	2009 2010	ТК – 200	1,5–25
траверз м. Кадош	май-июнь	2011	0,5	2,4
	август-сентябрь	2009	ТК	2,8
траверз устья р. Макопсе	май-июнь	2010 2011 2014	0,5 – ТК – 200	1,3–10
	август-сентябрь	2010	0,5; 200	2–14
траверз устья р. Псеуапсе	май-июнь	2011	0,5; 200	1,3–4,4
	август-сентябрь	2010	200	20
траверз устья р. Шахе	май-июнь	2011 2012	0,5	1,4–1,7
	август-сентябрь	2010	200	3,2
траверз устья р. Вулан	май-июнь	2012	0,5	1,2
траверз устья р. Дагомыс Западный	май-июнь	2011 2015	0,5 – ТК	1,2–3,4
	август-сентябрь	2016	ТК	1,3
траверз м. Видный	май-июнь	2011 2012	0,5 – ТК	1,2–1,3
траверз устья р. Мзымта	май-июнь	2015	ТК	10

связана, главным образом, с включением меди в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов, участием в процессе фотосинтеза и влиянием на усвоение азота. По степени токсического воздействия на рыб медь занимает второе (после ртути) место. Хроническое влияние сублетальных доз (свыше 5 мкг/дм<sup>3</sup>) снижает выживаемость, рост и темпы воспроизводства рыб, нарушает их поведенческие функции и окислительную активность жабр. При снижении температуры и содержания кислорода токсичность меди возрастает. Для гидробионтов более токсичны хорошо растворимые в воде хлориды, нитраты и сульфаты меди.

2010 и 2011 гг. характеризовались значительным числом случаев превышения ПДК<sub>р/х</sub> меди (включая средние величины в 1,2 раза). В остальной период распределение меди в водной толще в целом было близким с некоторыми «всплесками» двукратной и более разницы в 2012, 2014 и 2016 гг. В современный период прослеживается слабая тенденция снижения содержания меди в воде моря (рис. 6).

Концентрация свинца в черноморской воде за период с 2000 г. по 2019 г. в среднем составила 0,69 мкг/л, находясь в диапазоне <0,40–62

мкг/л (табл. 1). Было зафиксировано всего 2 случая превышения ПДК<sub>р/х</sub>: в 6,2 раза на траверзе устья р. Макопсе в поверхностном горизонте в весенний-раннелетний период и в 1,2 раза на траверзе Абрауского п-ова в слое ТК в летний-раннеосенний период 2019 г. При остром отравлении рыб свинцом характерны потемнение хвостового стебля (симптом нейротоксикоза) и искривление тела рыб. Хроническое воздействие приводит к снижению в крови количества гемоглобина, эритроцитов и лимфоцитов, при вскрытии обнаруживаются очаговый некроз паренхимы печени, почек и селезёнки, дистрофия мышечных пучков миокарда, хроматолиз нейронов среднего мозга, резорбция половых клеток, гемосидероз в селезёнке и почках [Мусаев и др., 2009]. Практически в течение всего периода исследований сезонных различий в содержании свинца в воде моря не отмечено. Очевиден лишь относительный максимум 2017 г., возникший за счёт более высоких концентраций в летне-раннеосенний период (рис. 7).

Концентрация кадмия в воде моря в течение всего периода наблюдений колебалась в узком диапазоне <0,10–2,0 мкг/л без превышения ПДК<sub>р/х</sub> (табл. 1). Наиболее высокое содержание

ДИНАМИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНОЙ ТОЛЩЕ ...

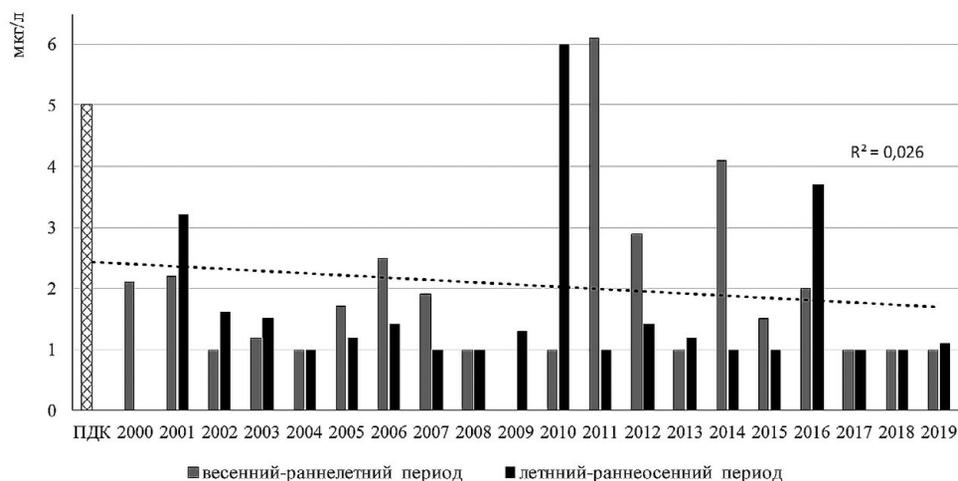


Рис. 6. Усредненная сезонная концентрация меди в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

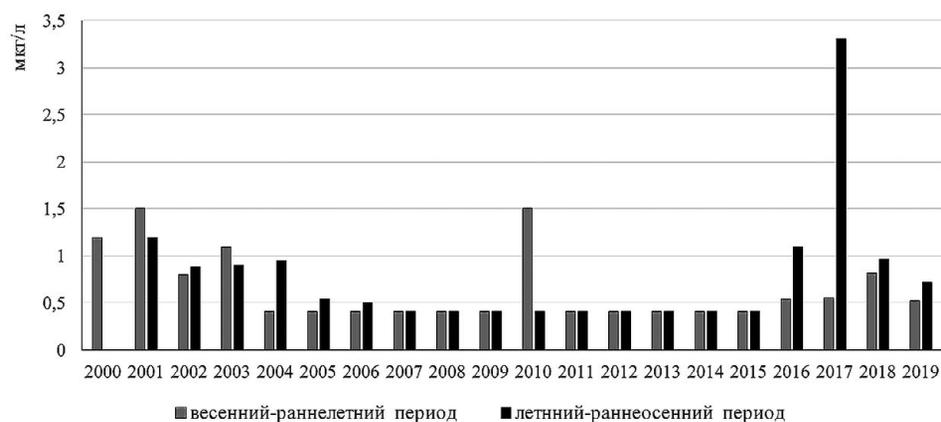


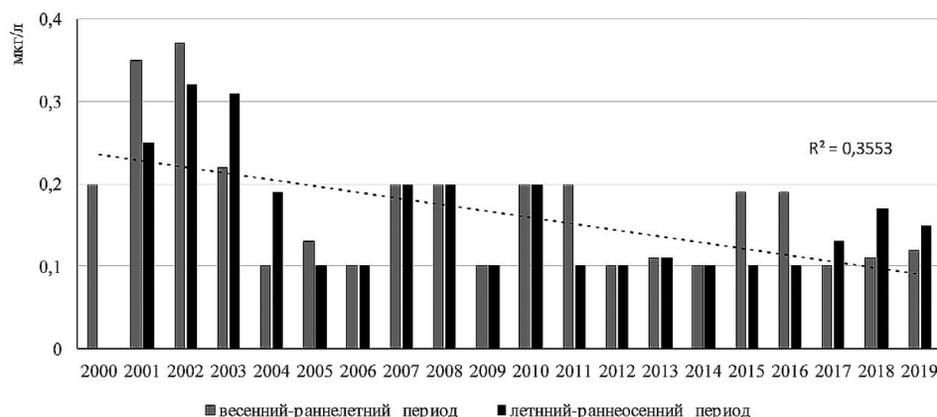
Рис. 7. Усредненная сезонная концентрация свинца в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

отмечено в Керченском предпроливье на траверзе м. Железный Рог в придонном горизонте в летний-раннеосенний период 2019 г. Средняя за весь период наблюдений концентрация составила 0,18 мкг/л. В многолетнем аспекте среднегодовое содержание кадмия в воде обследованной акватории понизилось от начала периода наблюдений к 2019 г. примерно в 1,5 раза, сохранив при этом сезонную пропорциональность (рис. 8).

В течение всего периода наблюдений концентрация ртути в воде обследованной акватории находилась в широком диапазоне <0,01–2,4 мкг/л (табл. 1). Случаи превышения ПДК<sub>р/х</sub> отмечались в оба сезона практически во все годы наблюдений (кроме 2018 г. и 2019 г.), что отразилось на среднемноголетнем показателе, достиг-

шем уровня ПДК<sub>р/х</sub> – 0,11 мкг/л. Максимальные концентрации ртути, превысившие норматив в 24 раза, зафиксированы на траверзе м. Кадош в слое ТК в летний-раннеосенний период 2014 г. и в глубоководной части моря на траверзе м. Гуавга на 200-метровой глубине в весенний-раннелетний период 2015 г. (табл. 6). Узкий временной период и относительная близость районов моря, где наблюдалось значительное превышение ПДК<sub>р/х</sub> ртути, предполагают единый источник её поступления в водоём.

Между концентрацией ртути в воде и её накоплением в рыбе существует положительная корреляция. Интенсивность накопления в гидробионтах возрастает в ряду: рыбы > бентические ракообразные > планктон > моллюски > водоросли > медузы. Собственно в рыбах степень концентри-



**Рис. 8.** Усредненная сезонная концентрация кадмия в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

**Таблица 6.** Случаи превышения ПДК ртути в водной толще северо-восточной части Чёрного моря, 2000–2017 гг.

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
Керченское предпроливье	май-июнь	2001–2006 2013 2015–2017	0,5 – ТК – придонный	1,5–9,3
		август-сентябрь		
«Анапская банка»	май-июнь	2000–2004 2006 2015–2017	0,5 – ТК – придонный	1,5–5,7
		август-сентябрь		
траверз Абрауского п-ова	май-июнь	2000 2001 2003 2004 2006 2015 2017	0,5 – ТК – при- донный	1,4–3,2
		август-сентябрь		
траверз Цемесской бухты	май-июнь	2000–2002	0,5 – ТК – придонный	1,5–5
		август-сентябрь		
траверз Геленджикской бухты	май-июнь	2000 2001 2003–2006 2015	0,5 – ТК – придонный	1,5–3,5
		август-сентябрь		

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
траверзе м. Гуавга	май-июнь	2000 2003 2004 2006 2015	0,5 – ТК – придонный	1,5–24
	август-сентябрь	2004 2005	0,5 – ТК – придонный	2–12
траверз м. Кадош	весенний- раннелетний	2000 2003 2004 2006	0,5 – ТК – придонный	1,5–7
	летний- раннеосенний	2002 2004 2005 2014 2016	0,5 – ТК – придонный	1,5–24
траверз устья р. Псезуапсе	май-июнь	2002–2006	0,5 – ТК – придонный	1,5–5
	август-сентябрь	2004–2006 2014 2016 2017	0,5 – ТК – придонный	1,4–11
траверз устья р. Макопсе	май-июнь	2002–2006 2016	0,5 – ТК – придонный	1,5–4
	август-сентябрь	2004–2006	0,5 – ТК – придонный	2–11
траверз устья р. Шахе	май-июнь	2002–2004 2006 2015	0,5 – ТК – придонный	1,5–4
	август-сентябрь	2004 2005 2014 2016 2017	0,5 – ТК – придонный	2–12
траверз устья р. Вулан	май-июнь	2002 2004 2006 2016	0,5 – ТК – придонный	1,5–9
	август-сентябрь	2002 2004 2005	0,5 – ТК – придонный	1,5–10
траверз устья р. Дагомыс Западный	май-июнь	2002–2006 2015–2017	0,5 – ТК – придонный	1,5–4,4
	август-сентябрь	2004–2006 2014 2015	придонный	1,5–9,2
траверз м. Видный	май-июнь	2002 2003 2015 2017	0,5 – ТК – придонный	1,5–3,1
	август-сентябрь	2002 2004 2005 2016	0,5 – ТК – придонный	1,5–6

Место отбора проб	Период	Год	Горизонт, м	Кратность ПДК, число раз
траверз устья р. Мзымта	май-июнь	2015	ТК	2,3
		2016		1,5
	август-сентябрь	2004 2005	0,5 – ТК – придонный	1,5–3

рования возрастает в ряду: фитофаги > бентофаги > хищники. Концентрация ртути в органах рыб прямо пропорциональна возрасту, места преимущественного накопления – мышцы и печень.

Острая токсичность соединений ртути напрямую связана с температурой и находится в обратной зависимости от содержания растворённого кислорода [Zhelyazkov et al., 2018]. Хроническое воздействие сублетальных доз проявляется в подавлении интенсивности синтеза ферментов и протеинов в почках, печени и мозге рыб; снижении жизнеспособности спермы и задержке эмбриогенеза; ослаблении функций зрения, дыхания и обоняния. Все это приводит к резкому снижению способности рыб к выживаемости и воспроизводству в природе.

В современном мире проблема ртутного загрязнения водоёмов стоит остро [Дмитриев, 2007; Ртутное загрязнение ..., 2018; Стрельникова, 2014]. ВОЗ относит ртуть к одному из десяти основных химических веществ-экококсикантов. Не стала исключением северо-восточная часть Чёрного моря. В оба сезона 2000–2004 гг., 2005 г. (летний-раннеосенний период) и 2006 г. (весенний-раннелетний период) содержание ртути в воде обследованной акватории превышало среднегодовые показатели примерно в 1,8 раза.

За последние 13 лет наблюдений данная ситуация повторилась только в весенне-раннелетний период 2015 г., когда концентрация ртути в морской воде достигала в среднем 1,5 ПДК<sub>р/х</sub>. Тенденция снижения содержания ртути в воде моря очевидна (рис. 9).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За 20 лет наблюдений экосистема Чёрного моря претерпела различные по длительности и интенсивности периоды увеличения и снижения антропогенной нагрузки. Результаты многолетних наблюдений за содержанием тяжёлых металлов в воде северо-восточной части Чёрного моря позволили заключить следующее:

- за 20 лет наблюдений не было ни одного года без случаев превышения ПДК<sub>р/х</sub>;
- превышение ПДК<sub>р/х</sub> только для одного из металлов отмечалось в 2000–2002 гг. и 2004 г. (ртуть) и в 2008 г. (медь);
- одновременное превышение ПДК<sub>р/х</sub> для 4-х металлов наблюдалось в 2012, 2013, 2015 гг. и 2017 г. (железо, марганец, цинк, ртуть), для 3-х металлов – в 2005 г. (железо, медь, ртуть), 2010 г. и 2011 г. (марганец, цинк, медь), 2014 г. и 2016 г. (марганец, медь, ртуть), 2018 г. (железо, марганец, цинк);

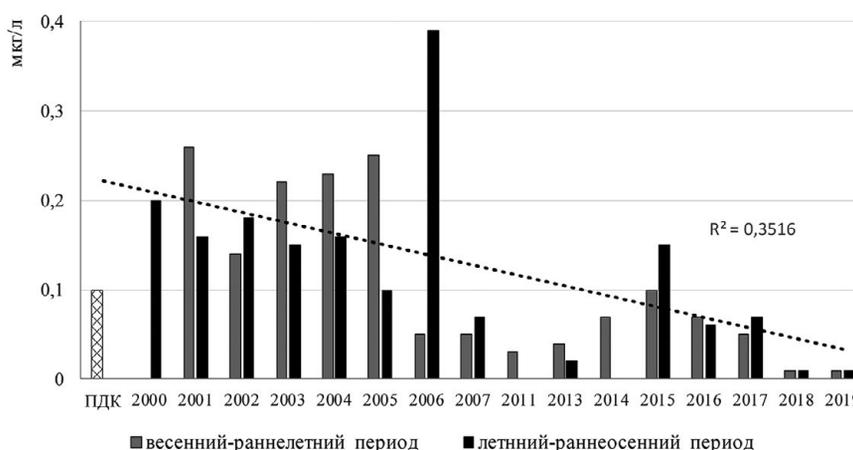


Рис. 9. Усредненная сезонная концентрация ртути в воде северо-восточной части Чёрного моря (мкг/л), 2000–2019 гг.

- наименьшие колебания концентрации отмечены для свинца, в последние 13 лет – для хрома;
- в содержании марганца выделено 2 периода стабильности разных концентраций: 2000–2009 гг. и 2010–2019 гг.;
- от начала периода наблюдений к 2019 г. произошло снижение среднегодовой концентрации железа, меди и кадмия – в 1,5 раза, ртути – в 5,7 раза и увеличение содержания цинка в 1,4 раза (в среднем).

#### ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 17.1.5.05–85. 2010. Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. Межгосударственный стандарт. Контроль качества воды. М.: Стандартинформ. Доступно через: <http://docs.cntd.ru/document/1200008297>. 21.01.2021.
- ГОСТ 31861–2012. 2019. Вода. Общие требования к отбору проб. Межгосударственный стандарт. Вода. М.: Стандартинформ. Доступно через: <http://docs.cntd.ru/document/1200097520>. 21.02.2021.
- Барабашин Т.О., Кораблина И.В., Павленко Л.Ф., Скрипник 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.
- Григорьев Ю.С., Бурмакин В.Н., Бондарев Н.С. 2005. Влияние связывания тяжелых металлов на результаты биотестирования токсичности природных и сточных вод // Вест. красн. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. № 5. С. 125–128.
- Дмитриев А.А. 2007. Ртутные загрязнения // «Военные знания». № 11. С. 2–8.
- Коршенко А.Н., Ковалишина С.П. 2014. Эвтрофикация прибрежных вод Чёрного моря // Тез. докл. межд. науч. конф. «Современное состояние и перспективы наращивания морского ресурсного потенциала юга России», пгт. Кацивели, 15–18 сентября 2014 г. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика. С. 83–86.
- Кубрякова Е.А. 2018. Моделирование процессов горизонтального и вертикального транспорта соли и биогенных элементов в Чёрном море. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Севастополь. 157 с.
- Лобанова Т.А. 2008. Особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб // Вестник КГУ. № 1. С. 18–21.
- Матвеева А.Ю., Кутлин Н.Г., Кардапольцева Д.Г., Муллагалиева А.Т. 2018. Влияние антропогенной нагрузки на аккумуляцию тяжелых металлов в органах и тканях промысловых рыб // Рыбное хозяйство. № 2. С. 132–136.
- Матвеева А.Ю., Яппарова Э.Н., Садыков А.А., Галинурова Ю.Р. 2019. Изменения морфометрических показателей рыб под воздействием тяжелых металлов в водоемах Республики Башкортостан // Рыбное хозяйство. № 1. С. 120–125.
- Мусаев В.С., Мурадова Г.Р., Рабаданова А.И. 2009. Влияние ионов кадмия и свинца на некоторые показатели липидного обмена и систему антиоксидантной защиты сеголеток карпа (*Cyprinus carpio* L.) // Юг России: экология, развитие. № 1. С. 44–53.
- Пахомова С.В., Розанов А.Г., Якушев Е.В. 2009. Растворенные и взвешенные формы железа и марганца в рекоккс-зоне Черного моря // Океанология. Т. 49. № 6. С. 835–850.
- Практическое руководство по химическому анализу элементов водных экосистем. 2018. / ред. Т.О. Барабашин. Ростов-на-Дону: ООО «Мини Тайп». 436 с.
- Приказ Федерального Агентства по рыболовству от 13 декабря 2016 г. N 552 «Об утверждении нормативов качества водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (с изменениями на 12 октября 2018 г.). Доступно через: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/#ixzz5ge58hiT2>. 17.12.2019.
- Ртутное загрязнение в России: проблемы и рекомендации 2018. / ред. Романов А.В., Игнатьева Ю.С. и др. 104 с. Доступно через: [https://docplayer.ru/50576870-Rtutnoezagryaznenie-v-rossii-problemy-i-rekomendacii.html#show\\_full\\_text](https://docplayer.ru/50576870-Rtutnoezagryaznenie-v-rossii-problemy-i-rekomendacii.html#show_full_text). 21.01.2021.
- Стрельникова Л.А. 2014. Война со ртутью // Химия и жизнь. № 3. С. 4–12.
- Alkan N., Alkan A., Gedik K., Fisher A. 2016. Assessment of metal concentrations in commercially important fish species in Black Sea // Toxicology and Industrial Health. V. 32. Is. 3. P. 447–456.
- Atli G., Canli M. 2007. Enzymatic responses to metal exposures in a freshwater fish *Oreochromis niloticus* // Comparative Biochemistry and Physiology. № 145. P. 282–287.
- Atli G., Canli M. 2010. Alterations in ion levels of freshwater fish *Oreochromis niloticus* following acute and chronic exposures to five heavy metals // Turkish J. of Zoology. № 35. P. 725–736.
- Bat L., Arici E. 2018. Heavy Metal Levels in Fish, Molluscs, and Crustacea From Turkish Seas and Potential Risk of Human Health // Food Quality: Balancing Health and Disease. V. 13. P. 159–196.
- Dökmeci A.H., Sabudak T., Dalmiş V. 2019. Bioaccumulation of essential and toxic metals in four different species of bottom fish in the Marmara Sea, tekirdag, Turkey: Risk assessment to human health // Desalination and Water Treatment. V. 148. P. 213–221.
- Gedik K. 2018. Bioaccessibility of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) along the southeastern Black Sea coast // Human and Ecological Risk Assessment. V. 24. Is. 3. P. 754–766.
- Strungaru S.-A., Nicoara M., Teodosiu C., Micu D., Plavan G. 2017. Toxic metals biomonitoring based on prey-predator interactions and environmental forensics techniques: A study at the Romanian-Ukraine cross border of the Black Sea // Marine Pollution Bulletin. V. 124. Is. 1. P. 321–330.
- Topcuoglu S., Kirba-Esoglu E. C., Gungor N. 2002. Heavy metals in organisms and sediments on the Turkish Black Sea coast, 1997–1998 // Environ. Int. № 7. P. 521–526.
- Zhelyazkov G., Yankovska-Stefanova T., Mineva E., Stratev D., Vashin I., Dospatliev L., Valkova E., Popova T. 2018. Risk assessment of some heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) and veined rapa whelks (*Rapana venosa*) for human health // Marine Pollution Bulletin. V. 128. P. 197–201.

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.  
Принята после рецензии 10.02.2021 г.

## The dynamics of the distribution of heavy metals in the water column of the north-eastern part of the Black Sea after 2000

*I.V. Korablina,  
T.O. Barabashin,  
J.V. Gevorkian,  
A.I. Evseeva*

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

The results of content estimation of 8-e most common toxic heavy metals in the water column of the North-Eastern Black Sea in 2000–2019 are presented. Annual ranges for the content of individual heavy metals in the water column are given. Identified values have been compared with the pollution levels for the water bodies of fisheries importance as they are defined in the relevant normative and regulatory framework. Cases of exceedance of maximum permissible concentrations of copper, mercury, zinc, manganese, and iron have been recorded at all sampling depths in various seasons and years. The link to the coastline was carried out, the most problematic areas in terms of anthropogenic load were identified. A brief description of each of the metals under consideration is given. The quantitative characteristic of the increased concentrations of certain heavy metals is presented in terms of the MPC multiplicity. Seasonal dynamics of the content of particular metals in sea water during the entire course of the investigation (2000–2019) is shown. Trends and patterns in variations of their concentrations at the present time are assessed. Possible influence of increased content of the aforementioned elements on comfort the habitat of aquatic living organisms is considered.

**Keywords:** northeastern part of the Black Sea, heavy metals, pollution, anthropogenic load, MPC multiplicity.

### REFERENCES

- GOST 17.1.5.05–85*. 2010. Ochrana prirody (SSOP). Gidrosfera. Obshchie trebovaniya k otboru prob poverhnostnyh i morskikh vod, l'da i atmosferynyh osadkov. Mezghosudarstvennyj standart. Kontrol' kachestva vody [Nature Conservancy (SSOP). Hydrosphere. General requirements for sampling of surface and sea waters, ice and atmospheric precipitation. Interstate standard. Water quality control]. Kontrol' kachestva vody. M.: Standartinform. Accessible via: <http://docs.cntd.ru/document/1200008297>. 21.01.2021.
- GOST 31861–2012*. 2019. Voda. Obshchie trebovaniya k otboru prob. Mezghosudarstvennyj standart. Voda [Water. General requirements for sampling. Mezghosudarstvennyj standart. Voda]. M.: Standartinform. Accessible via: <http://docs.cntd.ru/document/1200097520>. 21.02.2021.
- Barabashin T.O., Korablina I.V., Pavlenko L.F., Skrypnik 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 bioresursy i sreda obitaniya*. T. 1. № 3–4. S. 9–27.
- Grigor'ev Yu.S. Burmakin V.N., Bondarev N.S.* 2005. Vliyaniye svyazyvaniya tyazhelykh metallov na rezul'taty biotestirovaniya toksichnosti prirodnyh i stochnykh vod [Influence of binding of heavy metals on the results of biotesting of toxicity of natural and waste waters] // *Vest. krasn. gos. un-ta. Ser. Estestvennyye nauki*. № 5. C. 125–128.
- Dmitriev A.A.* 2007. Rtutnye zagryazneniya [Mercury pollution] // «Voennyye znaniya». № 11. S. 2–8.
- Korshenko A.N., Kovalishina S.P.* 2014. Evtrofikatsiya pribrezhnykh vod Chernogo moraya [Eutrophication of the Black Sea coastal waters] // *Tez. dokl. mezhd. nauch. konf. «Sovremennoe sostoyanie i perspektivy narashchivaniya morskogo resursnogo potentsiala yuga Rossii»*, pgt. Kaciveli, 15–18 sentyabrya 2014. g. Sevastopol': EKOSI-Gidrofizika. S. 83–86.
- Kubryakova E.A.* 2018. Modelirovaniye processov gorizontalnogo i vertikal'nogo transporta soli i biogennykh elementov v Chernom more [Modeling the processes of horizontal and vertical transport of salt and nutrients in the Black Sea]. Diss. ... kand. fiz.-mat. nauk. Sevastopol': 157 s.
- Lobanova T.A.* 2008. Osobennosti nakopleniya tyazhelykh metallov promyslovymi vidami ryb [Features of the accumulation of heavy metals by commercial fish species] // *Vestnik KGU*. № 1. C. 18–21.
- Matveeva A. Yu., Kutlin N.G., Kardapol'ceva D.G., Mullagalieva A.T.* 2018. Vliyaniye antropogennoy nagruzki na akkumulyatsiyu tyazhelykh metallov v organakh i tkanyakh promyslovykh ryb [Influence of anthropogenic load on the accumulation of heavy metals in organs and tissues of commercial fish] // *Rybnoe hozyajstvo*. № 2. S. 132–136.

- Matveeva A. Yu., Yapparova E.N., Sadykov A.A., Galinurova Yu.R. 2019. Izmeneniya morfometricheskikh pokazatelej ryb pod vozdejstviem tyazhelyh metallov v vodoemah Respubliki Bashkortostan [Changes in fish morphometric parameters under the influence of heavy metals in water bodies of the Republic of Bashkortostan] // Rybnoe hozyajstvo. № 1. S. 120–125
- Musaev V.S., Muradova G.R., Rabadanova A.I. 2009. Vliyanie ionov kadmiya i svinca na nekotorye pokazateli lipidnogo obmena i sistemu antioksidantnoj zashchity segoletok karpa (*Cuprinus carpio* L.) [The effect of cadmium and lead ions on some parameters of lipid metabolism and the antioxidant defense system of carp fingerlings (*Cuprinus carpio* L.)] // Yug Rosii: ekologiya, razvitie. № 1. S. 44–53.
- Pahomova S.V., Rozanov A.G., Yakushev E.V. 2009. Rastvorennyye i vzveshennyye formy zheleza i marganca v rekoks-zone Chernogo morya [Dissolved and suspended forms of iron and manganese in the Rex zone of the Black Sea] // Okeanologiya. T.49. № 6. S. 835–850.
- Prakticheskoe rukovodstvo po himicheskomu analizu elementov vodnyh ekosistem. 2018. [A practical guide to the chemical analysis of elements of aquatic ecosystems] / red. Barabashin T.O. Rostov-na-Donu: OOO «Mini Tajp». 436 s.
- Prikaz Federal'nogo Agentstva po rybolovstvu ot 13 dekabrya 2016 g. N552 «Ob utverzhenii normativov kachestva vodnyh ob"ektov rybohozyajstvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyh koncentracij vrednyh veshchestv v vodah vodnyh ob"ektov rybohozyajstvennogo znacheniya» [On approval of quality standards for water bodies of fishery significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in waters of water bodies of fishery significance] (s izmeneniyami na 12 oktyabrya 2018 g.) Accessible via: <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/2070984/#ixzz5ge58hiT2>. 17.12.2020.
- Rtutnoe zagryaznenie v Rossii: problemy i rekomendacii 2018. [Mercury pollution in Russia: problems and recommendations] / red. Romanov A.V., Ignat'eva Yu.S. i dr. 104 s. Accessible via: [https://docplayer.ru/50576870-Rtutnoe-zagryaznenie-v-rossii-problemy-i-rekomendacii.html#show\\_full\\_text](https://docplayer.ru/50576870-Rtutnoe-zagryaznenie-v-rossii-problemy-i-rekomendacii.html#show_full_text). 21.01.2021.
- Strel'nikova L.A. 2014. Vojna so rtut'yu [War on mercury] // Himiya i zhizn'. № 3. S. 4–12.
- Alkan N., Alkan A., Gedik K., Fisher A. 2016. Assessment of metal concentrations in commercially important fish species in Black Sea // Toxicology and Industrial Health. V. 32. Is. 3. P. 447–456.
- Atli G., Canli M. 2007. Enzymatic responses to metal exposures in a freshwater fish *Oreochromis niloticus* // Comparative Biochemistry and Physiology. № 145. P. 282–287.
- Atli G., Canli M. 2010. Alterations in ion levels of freshwater fish *Oreochromis niloticus* following acute and chronic exposures to five heavy metals // Turkish J. of Zoology. № 35. P. 725–736.
- Bat L., Arici E. 2018. Heavy Metal Levels in Fish, Molluscs, and Crustacea From Turkish Seas and Potential Risk of Human Health // Food Quality: Balancing Health and Disease. V. 13. P. 159–196.
- Dökmeçi A.H., Sabudak T. Dalmiş V. 2019. Bioaccumulation of essential and toxic metals in four different species of bottom fish in the Marmara Sea, tekirdag, Turkey: Risk assessment to human health // Desalination and Water Treatment. V. 148. P. 213–221.
- Gedik K. 2018. Bioaccessibility of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn in Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) along the southeastern Black Sea coast // Human and Ecological Risk Assessment. V. 24. Is. 3. P. 754–766.
- Strungaru S.-A., Nicoara M., Teodosiu C., Micu D., Plavan G. 2017. Toxic metals biomonitoring based on prey-predator interactions and environmental forensics techniques: A study at the Romanian-Ukraine cross border of the Black Sea // Marine Pollution Bulletin. V. 124. Is. 1. P. 321–330.
- Topcuoglu S., Kirba-Esogiu E. C., Gungor N. 2002. Heavy metals in organisms and sediments on the Turkish Black Sea coast, 1997–1998 // Environ. Int. № 7. P. 521–526.
- Zhelyazkov G., Yankovska-Stefanova T., Mineva E., Stratev D., Vashin I., Dospatliev L., Valkova E., Popova T. 2018. Risk assessment of some heavy metals in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) and veined rapa whelks (*Rapana venosa*) for human health // Marine Pollution Bulletin. V. 128. P. 197–201.

### TABLE CAPTIONS

**Table 1.** Ranges of average annual concentrations of heavy metals in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Table 2.** Cases of excess of iron MPC in the water column of the north-eastern part of the Black Sea, 2003–2019

**Table 3.** Cases of exceeding of manganese MPC in the water column of the north-eastern part of the Black Sea, 2010–2019

**Table 4.** Cases of exceeding of zinc MCP in the water column of the north-eastern part of the Black Sea, 2010–2018

**Table 5.** Cases of exceeding of copper MCP in the water column of the north-eastern part of the Black Sea, 2010–2018

**Table 6.** Cases of exceeding of mercury MCP in the water column of the north-eastern part of the Black Sea, 2010–2018

### FIGURE CAPTIONS

**Fig. 1.** Depth of water sampling station in the Black Sea, m

**Fig. 2.** Average seasonal concentration of iron in the water of the north-eastern part of the Black Sea, ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 3.** Average seasonal concentration of manganese in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 4.** Average seasonal concentration of zinc in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 5.** Average seasonal concentration of chromium in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 6.** Average seasonal concentration of copper in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 7.** Seasonal average concentration of lead in water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 8.** Average seasonal concentration of cadmium in the water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019

**Fig. 9.** Average seasonal concentration of mercury in water of the north-eastern part of the Black Sea ( $\mu\text{g} / \text{l}$ ), 2000–2019