

Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря

© 2017 И. А. Немировская*, В. Д. Онегина, Б. В. Коновалов

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

**E-mail: nemir@ocean.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2016 г. После доработки 10.01.2017 г.

Определены концентрации и состав углеводородов, в основном алифатических, во взвеси и донных осадках Геленджикской бухты, акваториях Большого Сочи, Феодосийского залива и центральной части Черного моря. Проведено их сопоставление с содержанием органического углерода и хлорофилла *a*. Показано, что концентрации алифатических углеводородов, превышающие фоновые, встречаются только в прибрежной полосе. С удалением в пелагиаль их содержание резко уменьшается. Нефтяные и пирогенные углеводороды в основном проявляются в составе полициклических ароматических углеводородов. Влияние строительства олимпийских объектов на распределение углеводородов в акватории Большого Сочи было кратковременным, так как концентрации алифатических углеводородов к 2015 г. в поверхностных водах снизились в среднем до 24 мкг/л, в донных осадках – до 18 мкг/г.

Ключевые слова: алифатические углеводороды, полициклические ароматические углеводороды, алканы, взвесь, донные осадки, нефтяное загрязнение-

DOI: 10.22449/0233-7584-2017-4-48-60

Введение. Черное море относится к районам интенсивного судоходства. Ежегодный объем нефтеперевозок здесь в ближайшем будущем может возрасти до 220 – 250 млн. т [1]. Кроме того, в море ежегодно курсируют около 50 тыс. торговых судов и 150 военных кораблей. Все это создает потенциальную угрозу возникновения разливов нефти. С учетом удельной аварийной потери (30 т на 1 млн т перевозимых нефтепродуктов [2]) суммарный объем аварийных разливов в регионе может составлять около 7500 т/год [1]. Одновременно отмечается рост объемов запрещенной перевалки нефти и нефтепродуктов (далее – нефтепродукты) в море на подходе к черноморской части Керченского пролива. К зонам риска в российском секторе Черного моря относят районы, прилегающие к городам Новороссийск, Геленджик, Туапсе, Сочи, Севастополь, а также места якорных стоянок, где сбрасывают в море технологические воды и фекально-бытовые отходы [2 – 4].

Основную массу нефтепродуктов (до 95%) составляют углеводороды (УВ) [5, 6]. Поэтому современная система экологического мониторинга в связи со сложностью анализа основана на определении содержания УВ, которые часто называют нефтяными, не учитывая при этом природный морской углеводородный фон [7]. С целью определения современного уровня загрязнения нефтепродуктами различных районов российского сектора Черного моря авторы проводили исследование алифатических углеводородов (АУВ), в том числе алканов и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), во взвеси поверхностного слоя воды и в донных осадках.

Главная трудность при интерпретации данных о нефтяном загрязнении моря, особенно при низких (фоновых) уровнях, связана с существованием (кроме антропогенных) природных источников поступления УВ в морскую среду. К их числу относятся процессы жизнедеятельности и метаболизма морских организмов, сопровождающиеся биосинтезом УВ, которые являются постоянными компонентами органического вещества (ОВ) [6, 8]. Кроме того, значительный вклад в общий углеводородный баланс вносит природное поступление нефти при высачивании УВ из осадочной толщи, включающее грязевый вулканизм, природные флюиды газа и нефти, газогидраты [2, 3]. Поэтому актуальность определения содержания и состава УВ для реальной оценки нефтяного загрязнения акваторий не вызывает сомнения.

Материалы и методика. В ходе исследований в период 2012 – 2015 гг. было отобрано и проанализировано 123 пробы взвеси, выделенной из поверхностных вод, 14 проб, взятых с различных горизонтов, и 53 пробы донных осадков. Пробы воды отбирали из поверхностных вод при приближении судна к станции для избежания попадания пленки, а с глубинных горизонтов – пластиковым батометром. Для определения органических соединений, в том числе УВ, взвесь выделяли на предварительно прокаленные при 450°C стекловолкнистые фильтры *GF/F* (0,7 мкм), а для определения концентрации и состава взвеси – на предварительно отмытые (4%-ной особо чистой соляной кислотой) и взвешенные поликарбонатные ядерные фильтры (0,45 мкм) под вакуумом при 0,4 атм. Пробы донных осадков отбирали дночерпателем «Океан».

Углеводороды экстрагировали из проб взвесей и подсушенных при 50°C проб донных осадков на ультразвуковой бане «Сапфир». Предварительно из донных осадков для анализа ситованием выделяли фракцию 0,25 – 0,5 мм. В качестве экстрагента использовали метилхлорид. Липиды (суммарная экстрагируемая фракция) определяли до колоночной хроматографии на силикагеле, АУВ – после колоночной хроматографии на силикагеле; АУВ выделяли гексаном, ПАУ – смесью гексана с бензолом (3:2) [6]. Концентрацию липидов и АУВ определяли ИК-методом по полосе 2930 см⁻¹, в качестве стандарта использовали смесь: 37,5% изооктана, 37,5% гексадекана, 25% бензола [5] на приборе *IR Affinity-1 Shimadzu*, Япония.

Состав алканов определяли методом капиллярной газожидкостной хроматографии (колонок длиной 30 м, жидкая фаза *ZB-5*) на хроматографе *Intersmat GC 121-2*, оснащенном пламенно-ионизационным детектором при программировании температуры от 100 до 320°C со скоростью 8°/мин.

Содержание и состав ПАУ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматографе *LC-20 Prominence Shimadzu* с колонкой *Envirosep PP* и флуоресцентным детектором *RF-20A*. Калибровали прибор при помощи индивидуальных ПАУ и их смесей производства фирмы *Supelco*. В качестве доминантных ПАУ определены: нафталин (Н), фенантрен (Ф), антрацен (АН), флуорантен (ФЛ), пирен (П), хризен (ХР), перилен (ПЛ), бенз(а)пирен (БП), 1,12-бензперилен (БПЛ).

Органический углерод ($C_{\text{орг}}$) в донных осадках определяли методом сухого сжигания на отечественном анализаторе АН-7529. Для пересчета концентраций АУВ в осадках в концентрации $C_{\text{орг}}$ использовали коэффициент 0,86 [6].

Определение концентрации хлорофилла *a* проводили спектрофотометрическим методом согласно [9].

Результаты и обсуждение. В Геленджикской бухте летом 2012 г. концентрации АУВ в поверхностных водах изменялись в диапазоне 5 – 15 мкг/л, среднее значение составляло 9 мкг/л (табл. 1), что было даже ниже фонового уровня для прибрежных морских районов (20 мкг/л [6]), и намного ниже ПДК для нефтяных УВ (50 мкг/л). Повышенные концентрации АУВ так же, как и хлорофилла *a*, наблюдались в береговой зоне, особенно в ее восточной части. Такое же распределение АУВ в поверхностных водах было отмечено в этом районе в 2010 г. [7] и, скорее всего, оно было обусловлено динамикой вод. Математическое моделирование показало [10], что основной водный поток поступает в бухту из открытого моря через центр горловины, что может способствовать разбавлению загрязненной воды в бухте. Далее водный поток доходит до берега и образует водовороты в западной части бухты и более сильный – в восточной. Западная часть бухты вентилируется лучше восточной, где выходящая вода может несколько раз вовлекаться в круговорот. Поэтому концентрирование АУВ, хлорофилла *a* и взвеси происходит на востоке бухты. Основу взвеси на прибрежных станциях составляли обломки минеральных частиц, диатомовые водоросли, а также сферы сгорания [10]. Летом 2013 г. содержание АУВ в поверхностных водах возросло (в среднем до 18 – 20 мкг/л), но оставалось ниже значений ПДК. Район повышенных концентраций в Геленджикской бухте сместился на северо-запад, но по-прежнему оставался в прибрежной зоне (рис. 1, *a*).

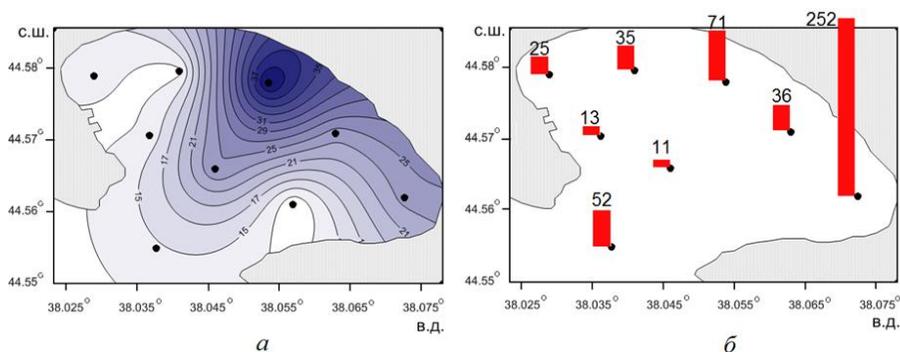


Рис. 1. Распределение АУВ в Геленджикской бухте летом 2013 г.: *a* – в поверхностных водах (мкг/л); *b* – в поверхностном слое донных осадков (мкг/г). Точки – станции отбора проб

В составе АУВ, выделенных из взвеси поверхностных вод, доминировали биогенные низкомолекулярные автохтонные алканы, отношение низко- к высокомолекулярным гомологам колебалось в диапазоне 4 – 5. Основной источник АУВ – фитопланктон, на это указывал максимум при $n-C_{17}$, а увеличение гомологов $n-C_{20}$, $-C_{22}$ свидетельствовало об их микробной трансформации.

ции [6]. Плавное распределение гомологов в высокомолекулярной области ($CPI = 0,95 - 1,07$) типично для алканов взвеси и может быть обусловлено присутствием как природных, так и выветренных нефтяных УВ. Подобный состав алканов характерен для водной толщи Черного и Азовского морей [11].

В июне 2015 г. на разрезе Геленджикская бухта – открытое море концентрации АУВ в поверхностных водах были практически постоянными (в среднем 24 мкг/л, табл. 1). Существование корреляции между содержанием АУВ и липидов ($r = 0,94$, $n = 18$) как в поверхностном слое, так и во всей толще воды указывает на высокую степень преобразования АУВ [6].

Т а б л и ц а 1

Содержание органических соединений во взвеси поверхностных вод

Район	АУВ, мкг/л		Липиды, мкг/л		Хл <i>a</i> , мкг/л		Взвесь, мг/л	
	Интервал	Среднее	Интервал	Среднее	Интервал	Среднее	Интервал	Среднее
2012 г.								
Геленджикская бухта	5 – 15	9	22 – 40	31	0,25 – 1,90	0,60	0,58 – 1,62	0,90
2013 г.								
Геленджикская бухта	11 – 42	20	33 – 100	58	0,15 – 1,30	0,30	Нет данных	
Большой Сочи	4 – 675	47	58 – 876	120	0,14 – 0,37	0,27	1,38 – 31,57	6,88
2014 г.								
Геленджикская бухта*	2 – 67	15	Нет данных					
Большой Сочи	4 – 84	22	7 – 357	74	0,36 – 1,73	0,89	1,16 – 8,70	3,46
2015 г.								
Геленджикская бухта – открытое море	23 – 24	24	76 – 123	94	0,20 – 0,51	0,34	0,28 – 0,41	0,35
Большой Сочи	14 – 33	24	28 – 119	63	Нет данных		1,45 – 31,10	12,25
Феодосийский залив	14 – 90	35	32 – 213	83	0,03 – 0,28	0,12	0,44 – 2,38	1,2
Центральная часть Черного моря	9 – 21	14	24 – 47	37	0,01 – 0,22	0,14	0,24 – 0,38	0,28

*По данным [23].

Донные осадки, отобранные летом 2013 г., в Геленджикской бухте в основном были представлены заиленным песчаным материалом с влажностью 21 – 34% (в среднем 28%) и содержанием АУВ 11 – 252 мкг/г (табл. 2). Концентрации АУВ так же, как ОВ в целом, зависят от гранулометрического состава осадков. Наиболее высокие значения наблюдаются в донных отложениях с повышенным содержанием илистой фракции (рис. 1, б). Установленные величины превышали фоновые концентрации (для песчаных осадков

– 10 мкг/г, для илистых – 50 мкг/г [6, 12]). Содержание АУВ в составе $S_{\text{орг}}$ на многих станциях было больше 1% (табл. 2), что характерно для осадков, загрязненных нефтью [6].

Т а б л и ц а 2

Содержание органических соединений в поверхностном слое донных осадков

Количество проб	Район	АУВ, мкг/г		$S_{\text{орг}}$, %		АУВ, % $S_{\text{орг}}$	Влажность, %	
		Интервал	Среднее	Интервал	Среднее		Интервал	Среднее
2013 г.								
8	Геленджикская бухта	11 – 252	62	0,09 – 0,69	0,32	1,62	21 – 34	28
2014 г.								
18	Большой Сочи	5 – 119	31	0,06 – 0,35	0,14	2,1	22 – 26	24
2015 г.								
8	Геленджикская бухта – открытое море	4 – 28	15	0,57 – 1,31	1,03	0,13	34 – 57	45
2	Большой Сочи	14 – 21	18	0,25 – 0,58	0,41	0,48	22 – 33	27
9	Феодосийский залив	17 – 80	33	0,39 – 1,16	0,88	0,35	24 – 54	45
6	Центральная часть Черного моря	23 – 34	27	1,54 – 4,70	3,26	0,09	55 – 94	72

Однако в составе алканов доминировали биогенные природные АУВ: в низкомолекулярной области так же, как в поверхностных водах, – гомолог $n-C_{17}$, в высокомолекулярной области – повышенное содержание в серии нечетных гомологов $n-C_{27} - C_{31}$, имеющих терригенную природу [6, 12]. При трансформации нефтяных УВ первыми исчезают алканы (особенно низкомолекулярные), однако интенсивные автохтонные процессы, происходящие на границе вода – осадок, способствуют образованию биогенных соединений ($n-C_{17}$). Такой состав алканов установлен в осадках прибрежных районов не только Черного моря [11, 13], но и других морей [6].

Содержание доминантных ПАУ ($\Sigma 7$ ПАУ) в осадках этого района изменялось в пределах 23 – 31 нг/г. Их количество (в %) уменьшалось в следующей последовательности: П(24,6) > ФЛ(24,0) > ХР(21,0) > ПЛ(14,5) > БП(5,7) > Ф(5,6) > БПЛ(4,6). Несмотря на сравнительно небольшую площадь Геленджикской бухты, состав ПАУ изменялся в зависимости от местоположения станций (рис. 2, а). Пирен (маркер пирогенных процессов) преобладал над периленом, имеющим природный терригенный генезис [12, 14, 15], и на прибрежных станциях 116 и 118 отношение П/ПЛ составило 2,7 – 3,8. Это может указывать на поступление свежих продуктов сгорания топлива. Также на прибрежных станциях концентрация флуорантена была выше, чем фенантрена, имеющего природное происхождение (ФЛ/Ф = 5,6 – 10,0), в отличие от ст. 112, расположенной в центральной части бухты, где это отношение составило всего 1,5. Все это свидетельствует о том, что источником поступления загрязнения является береговая зона.

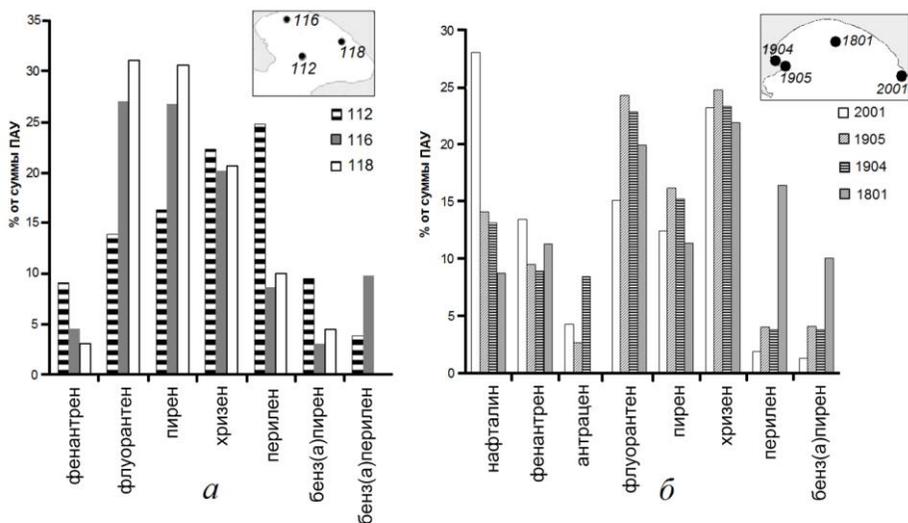


Рис. 2. Соотношение незамещенных ПАУ в донных осадках: *а* – в Геленджикской бухте; *б* – в Феодосийском заливе (на вставках приведено расположение станций)

В алевритопелитовых осадках на разрезе Геленджикская бухта – открытая часть Черного моря в июне 2015 г. содержание АУВ было низким как в пересчете на сухую массу (4 – 28 мкг/г), так и в составе $C_{орг}$ (0,13%, табл. 2), т. е. так же, как в водах, соответствовало фоновому уровню.

В прибрежном районе Большого Сочи наиболее высокие концентрации АУВ в поверхностных водах установлены в мае 2013 г., 4 – 675 мкг/л (табл. 1). В районе впадения р. Мзымта максимальная концентрация составила 238 мкг/л, в среднем 78 мкг/л, 1,6 ПДК. По модели, предложенной академиком А. П. Лисицыным [16], область смешения речных и морских вод (маргинальный фильтр) состоит из трех основных зон, принципиально различающихся по их функциям: гравитационной, физико-химической и биологической. В гравитационной зоне вследствие подпора речных вод морскими происходит осаждение песчано-алевритовых фракций, эта область характеризуется высокой мутностью вод и затрудненным фотосинтезом. В физико-химической зоне происходит захват коллоидов и растворенных соединений (зона флокуляции и коагуляции). После осаждения различных соединений с просветлением воды развивается фитопланктон и возникает биологическая зона (ассимиляция и трансформация растворенных веществ минерального и органического состава).

На геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море содержание АУВ в поверхностных водах уменьшалось в 6 раз при переходе от речных вод к морским. Распределение АУВ подчинялось закономерностям маргинального фильтра и коррелировало с содержанием взвеси ($r = 0,95$, $n = 13$). В гравитационной зоне с выпадением крупных частиц взвеси происходило наиболее резкое снижение содержания АУВ (рис. 3). «Потери» в их концентрациях достигали 74%. В физико-химической зоне ($S = 1,5$ епс) в процессах флокуляции и коагуляции содержание АУВ достигало 80 мкг/л. В биологической

зоне ($S = 13,5$ епс) с просветлением воды и образованием фитопланктона также наблюдался рост концентраций АУВ, но в меньшей степени, чем в других зонах маргинального фильтра (до 60 мкг/л).

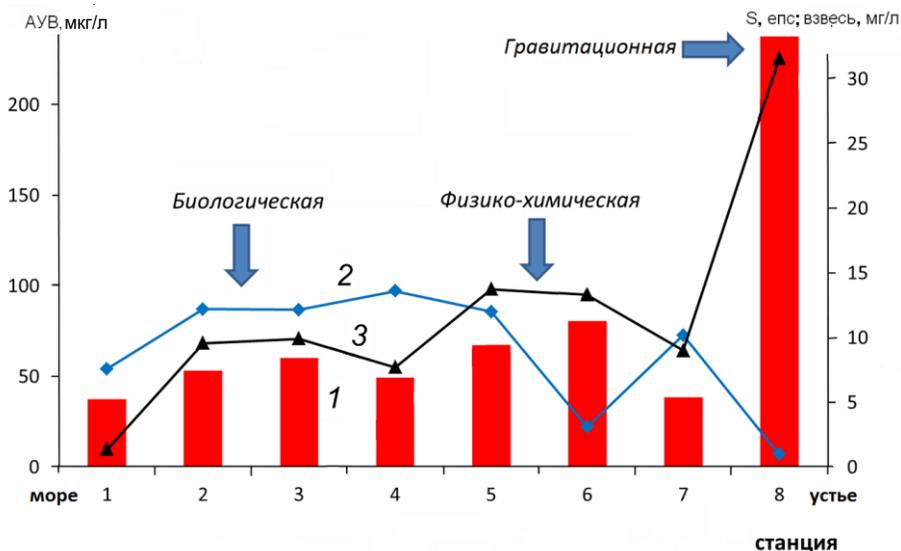


Рис. 3. Распределение в поверхностных водах концентраций АУВ (1), солёности (2) и взвеси (3) на геохимическом барьере р. Мзымта – Черное море (май 2013 г.)

В районе впадения р. Кудепста содержание АУВ было ниже, чем в устьевой области р. Мзымта, но также уменьшилось в 2 раза при переходе от речных вод к морским. Последнее, видимо, связано с особенностью водосбора р. Кудепста, ее меньшим стоком по сравнению с р. Мзымта, а также с удаленностью от стройки олимпийских объектов. Наиболее высокие концентрации АУВ в этом районе установлены в водах р. Битха (32 – 675 мкг/л, в среднем 127 мкг/л, $n = 7$), протекающей по полигону отходов, что вызвало ее резкое загрязнение органическими (в 15 раз выше фона) и биогенными (силикатами – в 18 раз, аммиачным азотом – в 40 раз выше фона) веществами [17]. При разбавлении речных вод морскими содержание АУВ постепенно уменьшалось. Однако на мористых станциях разреза уровень АУВ остался достаточно высоким, 38 – 53 мкг/л.

В мае 2014 г., после окончания олимпийской стройки, содержание АУВ в поверхностных водах этого района снизилось в среднем в 1,6 раза (до 32 мкг/л), взвеси – примерно в 2 раза (до 3,46 мг/л, табл. 1).

В мае 2015 г. произошло дальнейшее снижение концентраций АУВ на фоне увеличения содержания взвеси (табл. 1). При этом стоит отметить резкое уменьшение (в 6 раз) содержания АУВ в месте впадения р. Битха (рис. 4), что связано с закрытием полигона отходов.

В песчаных прибрежных донных осадках в районе Большого Сочи к 2015 г. также произошло снижение концентраций АУВ в среднем с 31 до

18 мкг/г (табл. 2). Низкое содержание в составе $C_{орг}$ (< 1%) косвенно указывает на природный генезис АУВ.

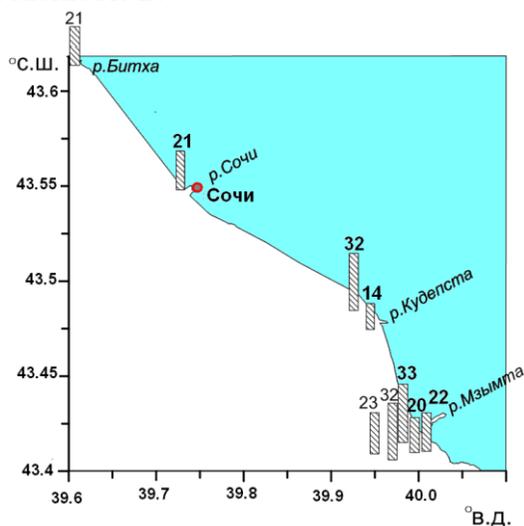


Рис. 4. Распределение концентраций АУВ (мкг/л) в поверхностных водах района Большого Сочи в мае 2015 г.

В поверхностных водах Феодосийского залива в мае 2015 г. содержание АУВ изменялось в диапазоне 14 – 90 мкг/л (табл. 1) и уменьшалось от м. Чауда к Феодосийскому порту (рис. 5, а).

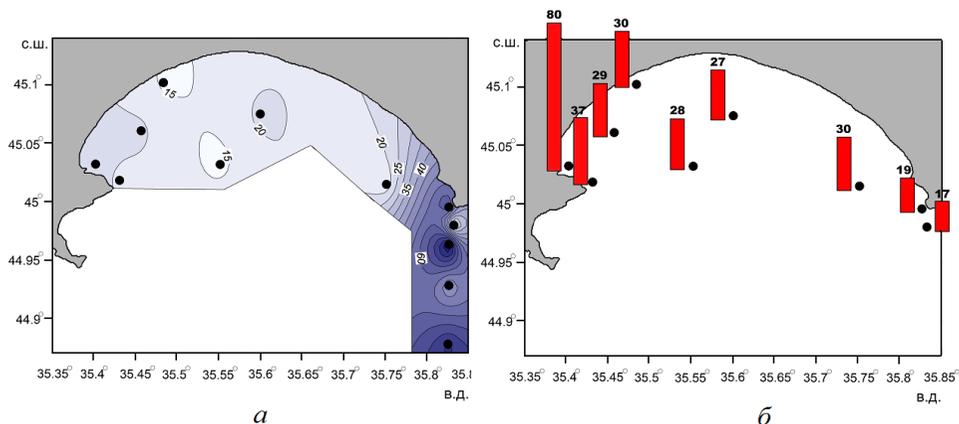


Рис. 5. Содержание АУВ в Феодосийском заливе в мае 2015 г.: а – в поверхностных водах (мкг/л); б – в донных осадках (мкг/г)

В противоположность поверхностным водам в песчаных осадках у м. Чауда содержание АУФ составило всего 17 мкг/г, что сопоставимо с данными других исследователей [11]. Низкие значения АУВ обусловлены малой сорбционной способностью песчано-ракушечных осадков и выходами скальных пород, а также высокой динамической активностью водной толщи [18]. Повышенные концентрации АУВ наблюдаются в тонкодисперсных осадках Феодосийского порта (до 80 мкг/г, рис. 5, б).

Содержание ПАУ в донных осадках Феодосийского залива изменялось в диапазоне 6 – 348 нг/г, при этом их более высокие концентрации установлены как в районе порта, так и у м. Чауда. Среднее содержание незамещенных полиаренов (в %) уменьшалось в следующей последовательности: ХР (23) > ФЛ (21) > Н (16) > П (14) > Ф (11) > ПЛ (7) > БП (5) > АН (4) (рис. 2, б).

Несмотря на доминирование в составе ПАУ хризена, имеющего в основном биогенный генезис, повышенные концентрации флуорантена и пирена могут указывать на загрязнение осадков пирогенными ПАУ. Это подтверждается также преобладанием пирена над периленом (П/ПЛ = 4 – 6,6), исключение установлено в осадках ст. 1801 (П/ПЛ = 0,7), расположенной в центральной части залива. Максимальная концентрация нафталина (28%) на станции, расположенной у м. Чауда, может указывать на загрязнение осадков в этом районе нефтяными УВ [6, 12].

При проведении комплексного мониторинга центральной части Черного моря в пределах экономической зоны России в сентябре 2015 г. (81-й рейс НИС «Профессор Водяницкий») были установлены довольно низкие концентрации АУВ: в поверхностных водах 9 – 21 мкг/л (табл. 1, рис. 6, а), в заиленных донных осадках 23 – 34 мкг/г (табл. 2, рис. 6, б), т. е. они оказались на уровне фоновых [6]. На природное происхождение АУВ в донных осадках косвенно указывают зависимости между влажностью осадка, концентрациями $C_{орг}$ и АУВ, значения которых колебались в интервале $r = 0,75 – 0,89$ ($n=8$), а также низкое содержание АУВ в составе $C_{орг}$ (в среднем 0,09%) [6].

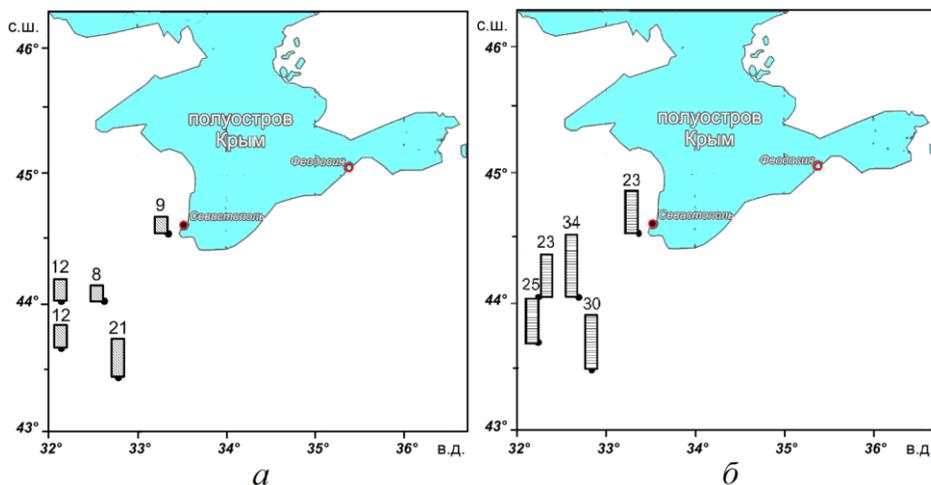


Рис. 6. Содержание АУВ в центральной части Черного моря осенью 2015 г.: а – в поверхностных водах (мкг/л); б – в донных осадках (мкг/г)

Таким образом, в изучаемых районах наблюдалась большая изменчивость концентраций АУВ во взвеси поверхностных вод, обусловленная как гидрологическими особенностями исследованных акваторий, так и поступлениями нефтепродуктов, а также быстрой утилизацией органических соединений в морских водах [19, 20]. Изучение межсезонной изменчивости содержания различных загрязняющих веществ в поверхностных водах Геленджикской бухты показало, что происходит последовательное увеличение концен-

траций АУВ от лета (15 мкг/л) к зиме (30 мкг/л) с максимумом весной (67 мкг/л) [20]. При повышенных летних температурах трансформация ОВ, в том числе АУВ, возрастает, а с понижением температуры процессы деградации замедляются и происходит накопление АУВ [6].

В связи с гидрофобными свойствами рост концентраций АУВ обычно наблюдается в районах с более высоким содержанием взвеси. В меньшей степени распределение АУВ зависит от продукционных характеристик района, в частности хлорофилла *a* [6]. Поступление загрязняющих веществ может нарушать эти зависимости. Поэтому в поверхностных водах Геленджикской бухты летом 2012 г. распределение взвеси и хлорофилла *a* совпадало ($r = 0,86$, $n = 12$). В то же время, несмотря на низкое содержание АУВ, зависимость в распределении АУВ и взвеси выражена в меньшей степени: $r = 0,40$. В связи с отсутствием крупных промышленных объектов на берегу в районе Геленджикской бухты, а также с удаленностью от основных судоходных путей на распределение АУВ влияют в основном природные автохтонные процессы. Низкая продуктивность этого района (концентрации хлорофилла *a* меньше 1 мкг/л) обуславливает и низкое содержание АУВ в поверхностных водах.

Акватория, примыкающая к Большому Сочи, ранее считалась одной из наиболее загрязненных в российской части Черного моря [9, 13, 14]. Как показали наши данные, окончание строительства олимпийских объектов и проводимая рекреационная политика привели к снижению количества загрязняющих веществ в данном районе. На геохимическом барьере река – море распределение АУВ подчинялось закономерностям маргинального фильтра, и в районе впадения р. Мзымта наблюдалась зависимость в распределении АУВ и взвеси.

Причиной высоких концентраций АУВ в Феодосийском заливе у м. Чауда является поступление загрязненных вод из Керченского пролива [18, 21, 22]. К основным источникам загрязнения относятся порты, расположенные на берегу промышленные предприятия, коллекторы канализационных вод, грузовые терминалы, площадки рейдовой перевалки, грунтовые свалки. Согласно данным спутникового зондирования и прямых измерений в Феодосийском заливе, достаточно часто происходит поступление вод из Азовского моря, они прижимаются к берегу Основным Черноморским течением [18], что способствует аккумулярованию АУВ в районе м. Чауда. Было установлено [22], что продуцируемые этими источниками линзы загрязненной воды отличаются высоким содержанием растворенного ОВ, нефтепродуктов, взвеси. Согласно данным мониторинга в водах Керченского пролива в 2013 и 2014 гг., концентрации, равные или превышающие ПДК, возросли вдвое (до 49%) с максимумом в августе (210 мкг/л, 4,2 ПДК) [23].

В донных осадках распределение концентраций УВ в значительной степени зависит от их гранулометрического типа. В частности, различие в накоплении АУВ донными осадками при смене их гранулометрического состава привело к тому, что в устьевой области Дуная в поверхностном слое песчанистых отложений среднее содержание АУВ составило 20 мкг/г, в илистых с примесью ракушки – 31 мкг/г, а собственно в илах – 179 мкг/г сухого осадка [6]. Этим подтверждается реализация повышенной сорбционной емкости тонкодисперсного материала по отношению к АУВ. Поэтому в проти-

воположность поверхностным водам повышенные концентрации АУВ в донных осадках наблюдаются в районе порта Феодосии.

Полученные результаты по содержанию АУВ в донных осадках исследуемых районов согласуются с более ранними данными по прибрежным осадкам российского шельфа (15 – 170 мкг/г) [14] и по глубоководным осадкам Черного моря (10 – 103 мкг/г). Уровни АУВ совпали с концентрациями, установленными для осадков Средиземного моря, но они оказались значительно ниже, чем в акваториях с постоянными нефтяными поступлениями [6, 14].

Содержание ПАУ в исследованных осадках, несмотря на влияние нефтяных и пирогенных источников, согласно классификации *EPA* [24], было довольно низким: в Геленджикской бухте – до 31 нг/г, в Феодосийском заливе – до 348 нг/г. Эти концентрации считаются фоновыми, или незначительными [12, 24], что совпало с данными работ [13, 14], согласно которым содержание Σ 17 ПАУ в осадках Черного моря было ниже 100 нг/г. Ранее наиболее высокое содержание было определено в осадках в районе выноса Дуная (635 нг/г) и в портовых акваториях Одессы (638 нг/г). В этих пробах в составе ПАУ осадков преобладали нефтяные и пирогенные полиарены. Однако и эти осадки считаются умеренно загрязненными, так как при концентрациях до 2000 нг/г вредные эффекты от воздействия ПАУ на человека не наблюдаются [24].

Выводы.

Наиболее высокие концентрации АУВ установлены в прибрежных районах российского сектора Черного моря. В составе алканов взвеси и донных осадков доминировали природные компоненты. Нефтяные и пирогенные УВ фиксируются в основном в составе ПАУ.

Аккумуляция УВ происходила в донных осадках (особенно прибрежных, где их концентрации превышали фоновые в пересчете на сухую массу) и в составе $S_{орг}$. Нефтяные УВ повышают в воде и осадках уровень АУВ, создавая тем самым современный углеводородный фон.

В районе Большого Сочи отмечено уменьшение концентраций АУВ в поверхностных водах и в донных осадках в 2015 г. по сравнению с 2013 г., воздействие строительства олимпийских объектов было кратковременным.

В районе Феодосийского залива в качестве основного источника загрязнения поверхностных вод рассматривается поступление АУВ (до 90 мкг/л) из Керченского пролива. Там же установлены повышенные концентрации АУВ и ПАУ в осадках (80 мкг/г), так как их содержание определяет гранулометрический состав отложений. Высокая доля нафталина в составе ПАУ (9 – 28%) может указывать на присутствие свежих нефтепродуктов.

Авторы благодарны П. О. Завьялову, М. Д. Кравчишиной, Н. В. Козинной, З. Ю. Реджеповой за помощь в отборе проб, Л. В. Деминой, А. В. Медведевой, Г. А. Сычковой – за помощь в проведении анализов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (программа № 0149-2015-0056), а также на этапе обобщения результатов и подготовки публикации при финансовой поддержке Российского научного фонда (гранты 14-27-00114П и 14-50-00095) и госзадания 0149-2014-0038.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И.* Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. – М.: Ин-Октаво, 2005. – 375 с.
2. *Патин С.А.* Нефтяные разливы и их воздействие на морскую среду и биоресурсы. – М.: ВНИРО, 2008. – 508 с.
3. *Митягина М.И., Лаврова О.Ю., Бочарова Т.Ю.* Спутниковый мониторинг нефтяных загрязнений морской поверхности // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. – 2015. – 12, № 5. – С. 130 – 149. – URL: http://d33.infospace.ru/d33_conf/sb2015t5/130%E2%80%9393149.pdf (дата обращения: 14.12.2016).
4. *Бондур В.Г., Гребенюк Ю.В.* Дистанционная индикация антропогенных воздействий на морскую среду, вызванных заглубленными стоками: моделирование, эксперименты // Исследование Земли из космоса. – 2001. – № 6. – С. 49 – 67.
5. *Руководство по химическому анализу морских вод.* РД 52.10. 243 – 92 / Под ред. С.Г. Орадковского. – СПб.: Гидрометеониздат, 1993. – 265 с. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200042955> (дата обращения: 16.01.2017).
6. *Немировская И.А.* Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). – М.: Научный мир, 2013. – 432 с.
7. *Качество морских вод по гидрохимическим показателям.* Ежегодник 2010 г. / Под ред. А.Н. Коршенко. – Обнинск: Артифлекс, 2011. – 196 с. – URL: http://oceanography.ru/images/stories/lmz/docs/ez/2010/ez_2010.pdf (дата обращения: 10.11.2016).
8. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. – М.: Наука, 2001. – 375 с.
9. *ГОСТ 17.1.4.02-90.* Вода. Методика спектрофотометрического определения хлорофилла *a*. – М.: Госкомприроды, 1990. – 16 с.
10. *Немировская И.А., Полякова А.В., Юхимук В.Д.* Распределение и состав углеводородов в прибрежных водах северо-восточной части Черного моря // Вестник МГУ. Сер. 5. География. – 2013. – № 6. – С. 16 – 22. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21004044> (дата обращения: 11.08.2016).
11. *Ларин А.А., Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В. и др.* Загрязнение прибрежной акватории российского Причерноморья нефтяными компонентами // Морской экологический журнал. – 2011. – Вып. 2. – С. 49 – 55.
12. *Tolosa I., De Mora S., Sheikholeslami M.R. et al.* Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments // Mar. Pollut. Bull. – 2004. – 48, Iss. 1 – 2. – P. 44 – 60. – doi:10.1016/S0025-326X(03)00255-8
13. *Wakeham S.G.* Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea sediments // Mar. Chem. – 1996. – 53, Iss. 3 – 4. – P. 187 – 205. – doi:10.1016/0304-4203(96)00003-5
14. *Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I. et al.* Petroleum and PAH contamination of the Black Sea // Mar. Pollut. Bull. – 2002. – 44, Iss. 1. – P. 48 – 62. – doi:10.1016/S0025-326X(01)00189-8
15. *AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme).* Assessment 2007: Oil and Gas Activities in the Arctic – Effects and Potential Effects. Vol. 2. – Oslo: AMAP, 2010. – P. 4-1 – 4-86.
16. *Лисицын А.П.* Потоки осадочного вещества, природные фильтры и осадочные системы «живого океана» // Геология и геофизика. – 2004. – 45, № 1. – С. 15 – 48.
17. *Завьялов П.О., Маккавеев П.Н., Коновалов Б.В. и др.* Гидрофизические и гидрохимические характеристики морских акваторий у устьев малых рек российского побережья Черного моря // Океанология. – 2014. – 54, № 3. – С. 293 – 308. – doi:10.7868/S0030157414030150

18. *Кондратьев С.И.* Изменения в гидрохимическом составе вод Феодосийского залива в результате проникновения азовоморских вод зимой 2006 – 2007 гг. // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексные исследования ресурсов шельфа. – Севастополь. ЭКОСИ-Гидрофизика, 2009. – Вып. 18. – С. 30 – 37. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=29078357> (дата обращения: 11.07.2016).
19. *Ломакин П.Д., Чельженко А.И., Чельженко А.А.* Поле концентрации растворенного органического вещества в Азовском море и Керченском проливе на базе оптических наблюдений // Морской гидрофизический журнал. – 2016. – № 5. – С. 76 – 88. – doi:10.22449/0233-7584-2016-5-76-88
20. *Агатова А.И.* Биохимические подходы к оценке продуктивности вод Мирового океана // Тр. ВНИРО. – 2014. – 152. – С. 15 – 40. – URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_22883124_85496346.pdf (дата обращения: 03.01.2017).
21. *Часовников В.К., Чжу В.П., Очередник О.А. и др.* Оценка уровня техногенных загрязнений в прибрежной зоне Черного моря в районе Геленджика // Океанология. – 2016. – 56, № 1. – С. 76 – 80. – doi:10.7868/S0030157416010020
22. *Кушнир В.М., Поважный В.В., Бердников С.В.* Минеральная и органическая компоненты взвеси по данным космических съемок и непосредственных измерений в Азовском море и Керченском проливе // Морской гидрофизический журнал. – 2014. – № 2. – С. 22 – 31.
23. *Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2014 г. /* Под ред. А.Н. Коршенко. – М.: Наука, 2015. – 156 с. – URL: http://oceanography.ru/images/stories/lmz/docs/ez/2014/ez_2014.pdf (дата обращения: 12.12.2016).
24. *Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP).* – Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. – 71 p. – URL: <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/2757/ta2757.pdf> (дата обращения: 07.05.2017).

Hydrocarbons in the suspended matter and the bottom sediments in different regions of the Black Sea Russian sector

I. A. Nemirovskaya*, V. D. Onegina, B. V. Konovalov

*P.P. Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
e-mail: nemir@ocean.ru

Content and composition of hydrocarbons (mainly the aliphatic ones) in the suspended matter and the bottom sediments in the Gelendzhik Bay, the Big Sochi water area, the Feodosiya Bay and the Black Sea central part are defined and compared with the total organic carbon and chlorophyll *a* contents. It is shown that the aliphatic hydrocarbons concentrations exceeding the background ones are found only in the coastal zone. Advancing to the pelagic zone is accompanied by sharp decrease of their concentrations. Petroleum and pyrogenic hydrocarbons are mainly manifested in the polycyclic aromatic hydrocarbons composition. Influence of construction of the Olympic facilities upon distribution of hydrocarbons in the Big Sochi water area was of short duration, and already by 2015 the aliphatic hydrocarbons concentration decreased, on the average, up to 24 µg/l in the surface waters, and up to 18 µg/g – in the bottom sediments.

Keywords: aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkanes, suspended matter, bottom sediments, oil pollution.