



Среда обитания водных биологических ресурсов

Углеводороды донных отложений прибрежной акватории мыса Казантип (Азовское море)

О.В. Соловьёва¹, Е.А. Тихонова¹, Т.О. Барабашин², Г.В. Скрипник²

¹ Институт биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН (ФГБУН ФИЦ «ИнБЮМ»), пр-т Нахимова, 2, г. Севастополь, 299011

² Азово-Черноморский филиал ФГБНУ «ВНИРО» («АзНИИРХ»), ул. Береговая, 21 в, г. Ростов-на-Дону, 344002

barabashin_t_o@azniirkh.ru

Целью работы является изучение донных отложений прибрежной зоны м. Казантип в Азовском море комплексов углеводородных загрязнений. Эта акватория является участком с высоким уровнем рекреационной нагрузки, несмотря на наличие там заповедника, а также характеризуется изрезанностью береговой линии, что обуславливает особенности накопления загрязнений в донных осадках.

Материалом для исследования послужили пробы верхнего слоя донных отложений, которые отбирались в летний период 2021 г. в прибрежной акватории м. Казантип (Азовское море) ручным пробоотборником с глубин до 1,5 м как в пределах заповедной территории, так и за её границами. Определение углеводородов в донных отложениях проводилось методами газовой и жидкостной хроматографии в соответствии с аттестованными методиками.

В работе приводятся новые оригинальные материалы по распределению углеводородов в донных отложениях в районе м. Казантип, а также даётся оценка локального уровня загрязнений морских грунтов данной акватории. Приводится соотношение углеводородов различного происхождения в донных отложениях. Кроме того, указываются возможные пути и источники поступления загрязнений.

В результате исследования показано, что донные отложение прибрежной зоны м. Казантип не являются загрязнёнными, и значения концентраций основных групп углеводородов находятся значительно ниже средних значений для Азовского моря. Но, несмотря на это, прослеживаются следы свежих поступлений нефтяных углеводородов, которые могут иметь как антропогенное, так и природное происхождение.

Ключевые слова: углеводороды, донные отложения, *n*-алканы, ПАУ, Азовское море, Казантип.

Hydrocarbons in bottom sediments of coastal waters of the Kazantip peninsula (Azov Sea)

Olga V. Soloveva¹, Elena A. Tikhonova¹, Timofey O. Barabashin², Galina V. Skrypnik²

¹ A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (A.O. Kovalevsky «IBSS RAS»), 2, Nakhimov avenue, Sevastopol, 299011, Russia

² Azov Sea branch of «VNIRO» («AzNIIRKH»), 21 в, Beregovaya st., Rostov-on-Don, 344002, Russia

The aim of the article is to study the bottom sediments of the coastal zone of Kazantip peninsula in the Sea of Azov of complexes of hydrocarbon pollution. This water area is a site with a high level of recreational load, despite the presence of a nature reserve there, and is also characterized by a rugged coastline, which causes the accumulation of pollution in bottom sediments. **The material** for the study was samples of the upper layer of bottom sediments, which were taken in the summer of 2021 in the coastal waters of Cape Kazantip (Sea of Azov) with a manual sampler from depths of up to 1.5 m both within the protected area and beyond its borders. Determination of hydrocarbons in bottom sediments was carried out by gas and liquid chromatography in accordance with certified methods. **The paper presents** new original materials on the distribution of hydrocarbons in bottom sediments in the area of Kazantip peninsula, as well as an assessment of the local level of pollution of marine soils in this area. The ratio of hydrocarbons of different origin in bottom sediments is given. In addition, possible ways and sources of pollution are indicated. **As a result** of the study, it was shown that the bottom sediments of the coastal zone of Kazantip peninsula are not polluted and the concentrations of the main groups of hydrocarbons are within the range of average values for the Sea of Azov. But, despite this, there are traces of fresh inflows of petroleum hydrocarbons, which can be of both anthropogenic and natural origin.

Keywords: hydrocarbons, bottom sediments, *n*-alkanes, PAHs, Sea of Azov, Kazantip.

ВВЕДЕНИЕ

Исследованию прибрежных акваторий и их загрязнению уделяется большое внимание. В качестве загрязнителей донных отложений и воды прибрежных акваторий, находящихся под антропогенным влиянием, рассматриваются различные элементы и соедине-

ния неорганической и органической природы [Sun et al., 2019; Liu et al., 2020]. При этом загрязнение прибрежных акваторий органическими веществами имеет не меньшее значение, зачастую, большие масштабы [Nemirovskaya et al., 2017; Nemirovskaya, Khramtsova, 2021]. В настоящее время вопросами идентификации

углеводородов в компонентах окружающей, в том числе и морской среды, занимаются как отечественные специалисты [Nemirovskaya et al., 2022], так и зарубежные [Zhang, Volkma, 2020; Rushdi et al., 2021]. Несмотря на значительное количество публикаций по этому вопросу, проблемы, связанные с органическим загрязнением, в частности, с происхождением углеводородов, освещены недостаточно. В качестве объектов исследования, зачастую представлены акватории с высокой антропогенной нагрузкой, и, заведомо повышенными уровнями содержания углеводородов (в частности, нефтяных). Особенности содержания, распределения и миграции указанных соединений и веществ в пределах относительно благополучных природоохраненных акваторий практически не изучены.

В качестве природоохранной территории, с одной стороны, и антропогенно нагруженной, с другой на территории Крымского п-ова можно рассматривать м. Казантип. На мысе расположен Казантипский заповедник. Его берега омывают с одной стороны воды Арабатского, с другой – Казантипского зал. Азовского моря. Общая площадь заповедника 450,1 га. Прибрежный аквальный комплекс мыса – водно-болотное угодье международного значения, которое охраняется в рамках Рамсарской конвенции. Внутренняя котловина м. Казантип в состав заповедника не входит, в настоящее время здесь ведётся добыча нефти. Побережье м. Казантип чрезвычайно изрезанное. Поверхность многих внешних склонов представляет собой чередование карстовых воронок, трещин, нагромождения скал. Небольшие бухты ограничены известняковыми обрывами, переходящими в степь. Кроме того, на берегах двух бухт (б. Русская и б. Тарская) расположены места отдыха, с которых в акваторию моря могут попадать органические вещества [Болтачёв и др., 2016].

Следует отметить, что значительная трудность в интерпретации данных об углеводородном загрязнении связана с естественным биогенным происхождением многих углеводородов (УВ). Также необходимо проводить различие между естественным фоном и загрязнителями, их источниками поступления. На современном этапе развития науки генезис органических веществ, в т.ч. УВ, позволяет определить их молекулярный состав и рассчитать на его основании биомаркеры [Екро et al., 2012; Zhang et al., 2014], которые в той или иной степени указывают происхождение данного класса веществ.

Основная часть загрязнителей, в том числе наиболее канцерогенных полициклических ароматических углеводородов, концентрируется в донных отложениях. Таким образом, донные осадки являются важным

объектом фонового мониторинга. Проблема исследований их загрязнения для последующей оценки негативного воздействия данного класса веществ на биоту состоит в том, что в настоящее время не существует разработанных нормативов, например, предельно допустимых концентраций (ПДК), регламентирующих опасный уровень их загрязнения [Орлов и др., 2002].

Таким образом, цель настоящего исследования состоит в определении уровней и происхождения УВ донных отложений прибрежной акватории природоохранной территории (на примере Казантипского заповедника) с целью оценки экологического качества среды по исследуемым показателям.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследования послужили пробы верхнего слоя донных отложений, которые отбирались в летний период 2021 г. в прибрежной акватории м. Казантип (Азовское море) ручным проботборником с глубин до 1,5 м согласно карте-схеме (рис. 1). Отбор и подготовка проб донных осадков для определения в них углеводородов выполнялись в соответствии с нормативными документами [ГОСТ 17.1.5.01–80; ISO 5667–12:1995; ISO 5667–19:2001]. Исследованный район представляет собой аквальный комплекс заповедной территории. При этом, в центральной части Казантипского п-ова ведётся нефтедобыча. Ст. 1, 2 и 8 находятся за пределами охраняемой территории, ст. 7 – на её юго-восточной границе, остальные станции (ст. 3–6) – в акваториях, прилегающих к землям заповедника.

Определение алифатических углеводородов (АУВ) и нормальных алканов (н-алканов). Определение концентраций АУВ проводили на базе Центра коллективного пользования «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Высушенный и просеянный образец в количестве 1–2 г экстрагировали в 150 мл *n*-гексана в аппарате Сокслета в течение одного часа. Полученный экстракт очищали на стеклянной колонке, заполненной оксидом алюминия для удаления полярных соединений. Полученный экстракт концентрировали до 1 мл.

Аликвотную часть сконцентрированного экстракта вводили микрошприцем в нагретый до 250 °С испаритель газового хроматографа «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке НТ8 с размерами 30 x 0,32 мм с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм (Thermo Scientific). Температура колонки программировалась от 40 °С до 300 °С (скорость подъёма температуры 10 °С/мин.). Поток газа-носителя

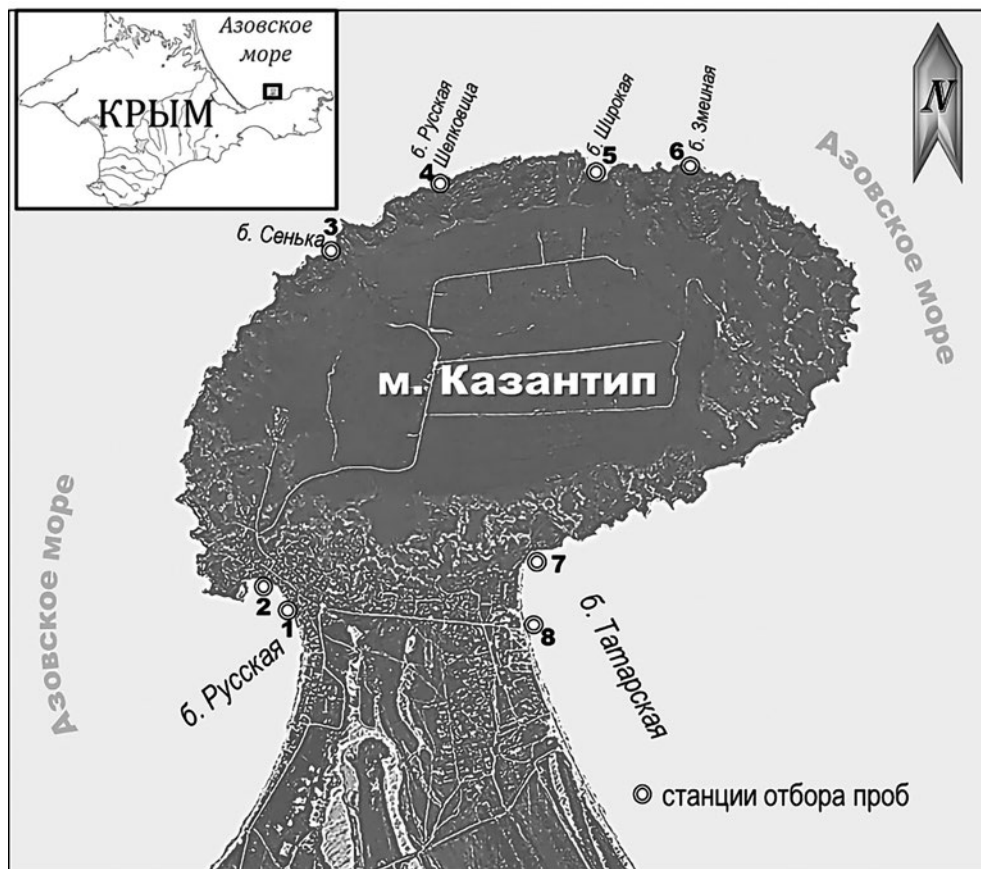


Рис. 1. Карта-схема отбора проб донных отложений в прибрежной акватории м. Казантип (Азовское море), лето 2021 г.

Fig. 1. Scheme of bottom sediment sampling in the coastal waters of the Kazantip peninsula (Sea of Azov), summer 2021

ля (азот) в колонке — 2,5 мл/мин. без деления потока. Температура детектора 320 °С.

Количественное определение содержания *n*-алканов проводили путём абсолютной калибровки пламенно-ионизационного детектора смесью *n*-алканов. В качестве последней использовали стандартный образец ASTM D2887 Reference Gas Oil (фирма «SUPELCO», США). Для обработки результатов использовали программное обеспечение «Хроматэк Аналитик 3,0», метод абсолютной калибровки и процентной нормализации.

Хроматографически неразделённый фон (UCM) рассчитывали путём вычитания пиков хроматографически разделённых соединений из общей экстрагированной *n*-гексаном смеси углеводородов. Общее количество АУВ и UCM определяли количественно, приняв коэффициент отклика за 1,0 на основе *n*-алканов.

Для того, чтобы понять, как образовались поступившие в окружающую среду УВ, существуют маркеры — соотношения определённых нормальных и изопреноидных алканов или их суммы друг к другу. В данной работе внимание было уделено следующим

индексам и соотношениям: CPI_2 , Pr/Ph , C_{17}/Pr , C_{18}/Ph , LWH/HWH , C_{31}/C_{19} .

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Определение ПАУ в донных отложениях проводили [Барабашин и др., 2018] согласно ФР.1.31.2007.03548 «Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов» в Аналитическом испытательном центре Азово-Черноморского филиала ФГБНУ «ВНИРО». Она основана на их выделении из донных осадков и почв экстракцией смесью гексана и ацетонитрила (10:1), концентрировании экстракта, хроматографическом отделении углеводородной фракции в тонком слое оксида алюминия, концентрировании его элюата. Идентификация и количественное определение ПАУ проводится методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификацию и определение индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях проводили на жидкостном хроматографе Beta-10US фирмы «ЕКМ» с лю-

минесцентным детектором (RF-5301 PC) и колонкой Yanapak ODS-T.

Для определения происхождения ПАУ использовали следующие соотношения: (флуорантен+пирен)/(фенантрен+хризен), $\Sigma(2-4)/\Sigma(5-6)$, бенз(а)пирен/хризен, нафталин/2-метилнафталин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание алифатических углеводородов в донных отложениях прибрежной акватории м. Казантип колебалось в пределах от 3,8 до 24,0 мг/кг, в среднем составляя $12,4 \pm 2,5$ мг/кг воздушно-сухого донного осадка (возд.-сух.д.о.) (рис. 2). Концентрация *n*-алканов составляла 1,7 до 9,6 мг/кг возд.-сух.д.о. Характерные для донных отложений Азовского моря концентрации (400–1000 мг/кг) [Павленко и др., 2018] на 1–2 порядка выше определённых нами показателей. Данные уровни являются безопасными с точки зрения их воздействия на биоту [Мионов и др., 1986].

На 7-и из 8-и станций пробоотбора отсутствовал неразделённый фон (табл. 1), возникающий, как правило в результате хронического углеводородного загрязнения [Немировская, 2013].

На рис. 3 приведён пример хроматограмм с отсутствием неразделённого фона (ст. 8) и с его наличием (ст. 6). Видно, что «горб» формируется в области низкомолекулярных соединений. Наличие «горба» в низкотемпературной области в большей мере связывают с продуктами бактериальной деградации природных органических соединений [Bouloibassi, Saliot, 1993], нежели с накоплением техногенных углеводородов [Немировская, 2013].

В донных отложениях Казантипского п-ова идентифицированы *n*-акланы в диапазоне $C_{17} - C_{33}$ (рис. 4). При этом, на ст. 1, 2 (б. Русская) и 7 (б. Татарская) пик был смещён в сторону высокомолекулярных соединений. На остальных участках распределение *n*-алканов было достаточно равномерным с незначительным преобладанием (до 16% от суммы) относительно лёг-

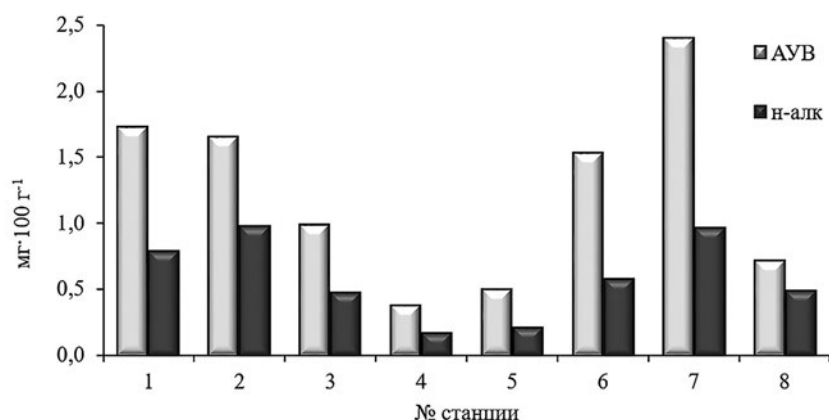


Рис. 2. Концентрации алифатических углеводородов и *n*-алканов (мг/кг) в донных отложениях в прибрежной акватории м. Казантип (Азовское море), 2021 г.

Fig. 2. Concentrations of aliphatic hydrocarbons and *n*-alkanes (mg/kg) in bottom sediments in the coastal waters of the Kazantip peninsula (Sea of Azov), 2021

Таблица 1. Углеводородный состав (мг/кг) донных отложений прибрежной акватории м. Казантип
 Table 1. Hydrocarbon composition (mg/kg) of bottom sediments in the coastal area of the Kazantip peninsula

№ станции	АУВ, мг/кг	<i>n</i> -алканы, мг/кг	УСМ, мг/кг	Диапазон <i>n</i> -алканов	Доминирующие (>10%) <i>n</i> -алканы
1	17,3	7,9	н/о*	$C_{19} - C_{32}$	C_{28}, C_{29}, C_{30}
2	16,5	9,7	н/о	$C_{17} - C_{33}$	C_{28}, C_{29}, C_{30}
3	9,9	4,7	н/о	$C_{18} - C_{33}$	C_{20}, C_{22}
4	3,8	1,7	н/о	$C_{17} - C_{31}$	C_{18}, C_{19}, C_{20}
5	5,0	2,1	н/о	$C_{17} - C_{32}$	$C_{18}, C_{19}, C_{20}, C_{21}, C_{22}$
6	15,3	5,7	66,3	$C_{17} - C_{33}$	C_{18}, C_{19}, C_{21}
7	24,0	9,6	н/о	$C_{17} - C_{33}$	C_{28}, C_{29}
8	7,2	4,8	н/о	$C_{17} - C_{32}$	$C_{20}, C_{21}, C_{22}, C_{23}$

* – не обнаружен (н/о).

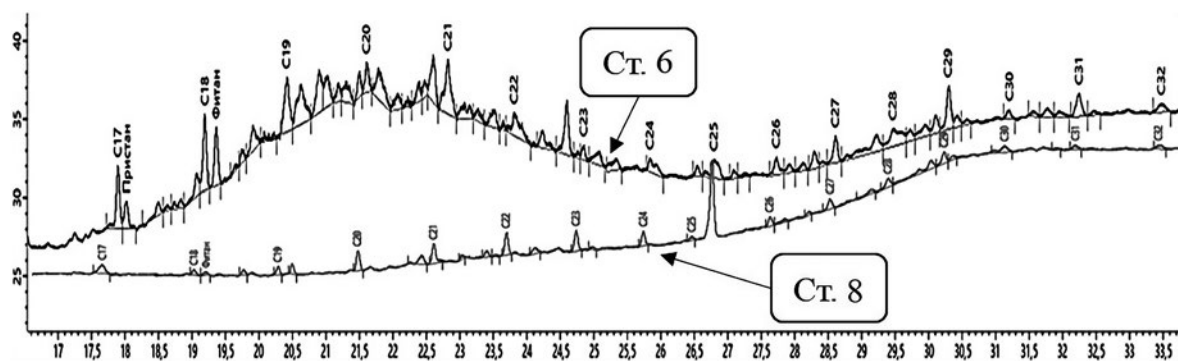


Рис. 3. Характерные хроматограммы *n*-алканов с неразделённым фоном (ст. 6) и без разделённого фона (ст. 8) донных отложений прибрежной акватории м. Казантип, 2021 г.

Fig. 3. Characteristic chromatograms of *n*-alkanes with a non-separated background (station 6) and without a separated background (station 8) of bottom sediments of the coastal water area of the Kazantip peninsula, 2021

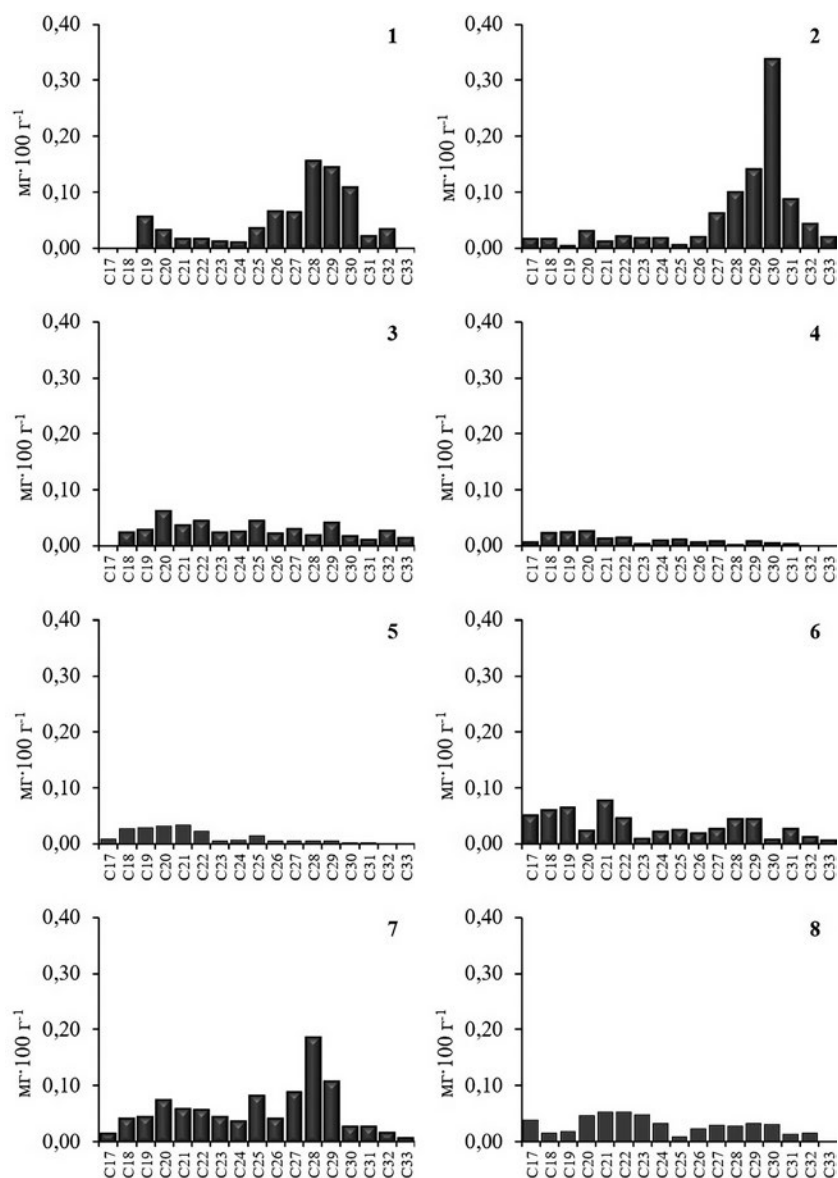


Рис. 4. Идентифицированные *n*-алканы донных отложений прибрежной акватории м. Казантип, 2021 г.

Fig. 4. Identified *n*-alkanes from bottom sediments of the coastal area of the Kazantip peninsula, 2021

ких соединений ($C_{18} - C_{23}$). На ст. 6 (б. Змеиная), где удалось зафиксировать наличие нафтно-ароматического «горба», преобладающими по массе соединениями были C_{18} , C_{18i} – соответствующие деятельности бактерий и C_{19} , C_{21} – которые преимущественно являются продуктами деятельности фитопланктона.

В качестве решения проблемы идентификации происхождения загрязнений в отечественной и зарубежной литературе предложен подход, основанный на использовании геохимических маркеров [Bouloibassi, Saliot, 1993]. Классический способ дифференциации углеводородов между биогенными или нефтяными основан на ряде критериев, включая соотношения по алифатическим углеводородам – индекс нечётности CPI (carbon petroleum index) – или по маркерным изопреноидам [Хаустов, Редина, 2014]. В роли маркеров могут выступать отдельные компоненты нефти и нефтепродуктов, в частности – вещества из категории суперэкоксикантов – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Однако проблема идентификации природы загрязнений (источника поступления УВ и ПАУ и, следовательно, содержащих их нефтей и нефтепродуктов) осложняется тем, что это распространённые вещества, формирующиеся во многих как природных, так и техногенных процессах. В связи с этим более точную картину происхождения загрязнений можно сформировать, применяя индикаторные соотношения для АУВ и ПАУ. Такие соотношения в настоящее время активно используются отечественными и зарубежными (США, Канада, КНР, Тайвань и др.) исследователями [Bouloibassi, Saliot, 1993].

Анализ диагностических индексов (табл. 2) показывает, что соотношение CPI_2 [Petersen et al., 2007; Commendatore, Esteves, 2004], которое зачастую используется для идентификации нефтяного загрязнения, в данном позволяет диагностировать вероятное

наличие нефтяных углеводородов на ст. 7 в акватории б. Татарской.

Высокие концентрации *n*-алканов относительно изо-гомологов (Pr, Ph), выражающиеся соотношениями C_{17}/Pr и C_{18}/Ph в большинстве случаев превышает 1, что свидетельствует о незначительной степени трансформации *n*-алканов в донных отложениях [Tarozo et al., 2010]. При этом соотношение содержания пристана и фитана было ниже единицы, что является признаком петрогенного происхождения УВ [Volkman et al., 1992].

Соотношение содержания *n*-алканов с низкой и высокой молекулярной массой является также индикатором происхождения углеводородов [Wang et al., 2006]. В нашем случае, данное соотношение имело значения, характерные для присутствия свежих нефтепродуктов на ст. 4 (б. Русская Шелковица), 5 (б. Широкая) и 6 (б. Змеиная).

Соотношение *n*-алканов C_{31} и C_{19} позволяет судить, что биогенные углеводороды донных отложений Казантипского п-ова содержат *n*-алканы преимущественно аллохтонного и смешанного происхождения. В отдельных случаях (акватории б. Русская Шелковица и б. Широкая (ст. 4, 5)) отмечается преобладание автохтонных соединений [Fagbote, Olanirekun, 2013].

При интерпретации данных об индивидуальном составе *n*-алканов и отдельных изопреноидов донных отложений и, основанных на них маркеров побережья Казантипа, необходимо учитывать высокую степень развития гетеротрофного бактериального сообщества, в том числе и углеводородоокисляющих бактерий, в акваториях б. Русская и б. Татарская (ст. 1, 2, 7), приуроченных к поселениям и рекреационным зонам и находящимся за пределами заповедной зоны [Тихонова, Бурдиян, 2020] и имеющие, как показало настоящее исследование, высокие показатели содержания АУВ в донных отложениях (рис. 2). На осталь-

Таблица 2. Диагностические индексы донных отложений прибрежной акватории м. Казантип, 2021 г.

Table 2. Diagnostic indices of bottom sediments in the coastal waters of the Kazantip peninsula, 2021

Индекс	ст. 1	ст. 2	ст. 3	ст. 4	ст. 5	ст. 6	ст. 7	ст. 8
CPI_1	1,82	0,62	0,63	0,80	1,04	1,88	0,86	1,39
CPI_2	0,72	0,63	1,43	1,79	1,62	1,39	1,08	0,76
Pr/Ph	н/о*	0,34	0,00	0,08	0,27	0,57	0,04	0,00
C_{17}/Pr	н/о	4,71	н/о	5,55	2,21	1,91	7,00	н/о
C_{18}/Ph	н/о	1,51	0,96	1,56	1,76	1,28	0,82	1,41
LWH/HWH	0,19	0,13	0,71	1,72	2,81	1,29	0,44	0,87
C_{31}/C_{19}	0,39	15,37	0,38	0,16	0,08	0,43	0,62	0,72

* – не обнаружен (н/о).

ных участках, за исключением б. Змеиная (ст. 6) с повышенными концентрациями АУВ, находящейся в акватории, прилегающей к заповедным землям, показатели развития углеводородокисляющей микрофлоры [Tikhonova et al., 2022] и концентрации углеводородов были невысокими, что свидетельствует о незначительном потенциале самоочищения от углеводородного загрязнения донных отложений.

Можно заключить, что в донных отложениях прибрежных акваторий п-ова Казантип зафиксированы невысокие концентрации АУВ. При этом, исходя из индивидуального состава *n*-алканов и изопреноидов, можно полагать, что в донные отложения акватории постоянно поступает нефть и нефтепродукты.

Концентрация ПАУ колебалась в пределах от 6 до 985 нг/г, при среднем 282 ± 118 нг/г (рис. 5). Повышенные значения отмечены на ст. 1, 2, 6. Станции 1 и 2 (б. Русская) примыкают к посёлку Мысовой и находятся недалеко от причального комплекса и эллингов, что и может быть причиной повышенных концентраций ПАУ в донных отложениях. В отличие от них ст. 6 расположена далеко от антропогенных объектов и прилегает к заповедной территории (б. Змеиная), при этом на ней зафиксированы максимальные значения содержания ПАУ. Согласно Программе мониторинга опасных веществ Белого и Печерского морей,¹ донные отложения с уровнем менее 300 нг/г относятся к фоновым. До 2000 нг/г влияние содержания ПАУ считается незначительным. Типичными для Азовского моря являются показатели 4,1–927 нг/г [Павленко и др., 2018]. Таким образом, полученные нами значения являются относительно безопасными и лежат в пределах, характерных для акватории Азовского моря.

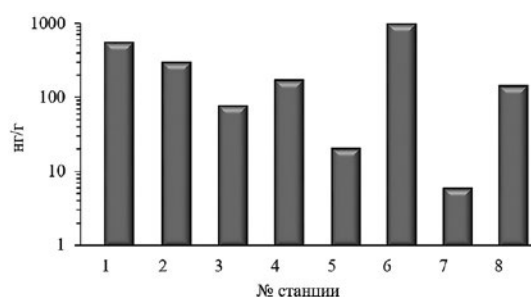


Рис. 5. Суммарное содержание ПАУ в прибрежных донных отложениях Казантипского п-ова, 2021 г.

Fig. 5. Total content of PAHs in coastal bottom sediments of the Kazantip peninsula, 2021

Относительно повышенного содержания ПАУ на ст. 6 индивидуальный состав ПАУ на ней, как и на некоторых других станциях (ст. 3, 8, 4, 5) отлича-

ется преобладанием в составе ПАУ двухъядерных соединений — нафталина и 2-метилнафталина (53–98%) (рис. 6 А), что обычно связывают со свежим нефтяным загрязнением [Ровинский и др., 1988].

При этом на ст. 6 соотношение нафталина и 2-метилнафталина является показательным для выявления свежих нефтяных поступлений. В свежей нефти метилированный гомолог, как правило, преобладает над нафталином. В нашем случае, соотношение данных компонентов было в диапазоне 0–1,25, при среднем — 0,62 (табл. 3). На станциях с повышенным содержанием ПАУ (ст. 1, 2, 6), данное соотношение было в пределах 0,44–0,62 (табл. 3), что демонстрирует двукратное превышение содержания 2-метилнафталина над нафталином, что в свою очередь, является свидетельством свежего поступления нефти. В целом, если говорить о превышении фоновых значений, то они формируются за счёт повышенного содержания двухъядерных ПАУ. Весомое преобладание двухъядерных соединений влечёт за собой существенное преобладание лёгких (2–4 кольца) соединений над тяжёлыми (5–6 колец), что также является признаком наличия нефтяного загрязнения среды [Soclo et al., 2005]. Данное соотношение колебалось в диапазоне 1,73–52,05, со средним — 22,7 (табл. 3).

В целом, для донных отложений Азовского моря указывается на преобладание двухъядерных ПАУ, доля которых составляла около 44% (рис. 6 Б), с типичным преобладанием нафталина [Павленко и др., 2018].

Следует отметить, что большая часть из исследованных соединений имеет концентрации ниже или в районе фоновых. Только для нафталина (ст. 6) и 2-метилнафталина (ст. 1, 6) зафиксированы концентрации (>290 нг/г), вызывающие отрицательных биологический эффект¹. При этом данные показатели, всё же, лежат в области «незначительного загрязнения».

Для оценки индекса «техногенности» ПАУ использовали отношение суммы концентраций пирена и флуорантена к сумме концентраций фенантрена и хризена [Ровинский и др., 1988]. Значения данного показателя находились в диапазоне 0,48–1,14 со средним — 0,79, что демонстрирует преобладание ПАУ не пирогенного происхождения. В отдельных случаях (ст. 1 и 4) отмечено незначительное доминирование т.н. «антропогенных» соединений. Соотношение антропогенного бенз(а)пирена к природному хризену также указывает на незначительный вклад продуктов горения в формирование уровня ПАУ донных отложений данного региона.

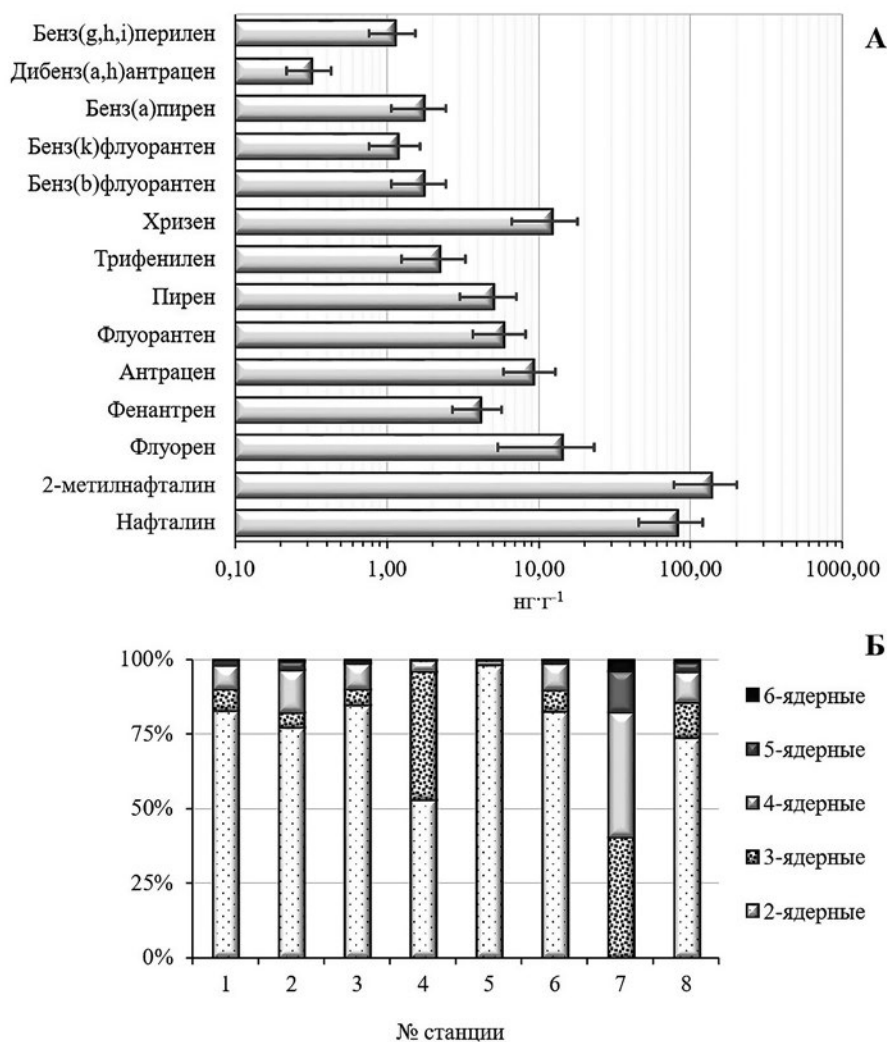


Рис. 6. Содержание отдельных ПАУ (А) и их массовых фракций (Б) в прибрежных донных отложениях м. Казантип, 2021 г.
Fig. 6. The content of individual PAHs (A) and their mass fractions (B) in coastal bottom sediments of the Kazantip peninsula, 2021

Таблица 3. Показатели диагностических соотношений отдельных ПАУ прибрежных донных отложений м. Казантип, 2021 г.
Table 3. Indicators of diagnostic ratios of individual PAHs in coastal bottom sediments of the Kazantip peninsula, 2021

Диагностическое соотношение	ст. 1	ст. 2	ст. 3	ст. 4	ст. 5	ст. 6	ст. 7	ст. 8
(флуорантен+пирен)/(фенантрен+хризен)	1,14	0,55	0,76	1,10	0,56	0,94	0,76	0,48
$\Sigma(2-4)/\Sigma(5-6)$	16,40	6,69	15,76	52,05	12,91	67,23	1,73	8,86
бенз(a)пирен/хризен	0,17	0,15	0,08	0,13	0,12	0,11	0,22	0,23
нафталин/2-метилнафталин	0,57	0,44	0,94	1,25	0,62	0,00	н/о	0,50

Таким образом, судя по индивидуальному составу ПАУ, в котором преобладают двухъядерные ПАУ, а также исходя из значений индекса «техногенности», можно полагать, что основными источниками ПАУ, в донных отложениях м. Казантип являются поступление сырой нефти и биогенных углеводородов.

Азовское море является внутренним, его побережье и акватория интенсивно эксплуатируются, в том

числе и с целью перевалки и транспортировки углеводородного сырья, поэтому оно характеризуется как загрязнённое нефтью и нефтепродуктами [Матишов и др., 2014]. Поступление указанных соединений с морскими водами может быть одной из причин их накопления в прибрежных донных отложениях. Второй вероятной причиной наличия идентифицированных нефтяных углеводородов в донных отложениях

данной акватории может быть добыча нефти, ведущаяся в центральной части котловины Казантипского п-ова. В северной части п-ова существуют колодцы с солоноватой водой, собирающейся на территории мыса, и накапливающиеся в этом районе. Возможно, данный факт связан с выносом этими водами нефти из районов её добычи. При этом следует отметить, что сведения о составе и запасах подземных вод на исследуемом полигоне отсутствуют, что осложняет детальную интерпретацию данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В прибрежных акваториях п-ова Казантип зафиксированы уровни содержания АУВ на 1–2 порядка ниже характерных (в среднем $12,4 \pm 2,5$ мг/кг возд.-сух.д.о.) и ПАУ (в среднем 282 ± 118 нг/г возд.-сух.д.о.), не превышающие характерные показатели для Азовского моря и не влекущие за собой отрицательных биологических эффектов. При этом, в составе как *n*-алканов, так и ПАУ донных отложений обнаружены маркеры свежего нефтяного загрязнения, что является признаком наличия антропогенного воздействия на аквальный комплекс, учитывая заповедный статус большей части побережья и наличие в прибрежных акваториях мест гнездовья разнообразной орнитофауны. Среди исследованных районов выделялась акватория б. Змеиная, где можно предполагать природное высачивание углеводородов: в донных отложениях выявлены наличие хроматографически-неразделённого фона, маркеры свежего нефтяного загрязнения и повышенные концентрации ПАУ.

Относительно источника поступления нефти и нефтепродуктов в донные отложения прибрежных акваторий п-ова их причиной может быть как поступление с морскими водами из других районов моря, подверженного в целом нефтяному загрязнению, так и локальные факторы. Как уже указывалось, в центральной части п-ова существует нефтяное месторождение и в настоящее время ведётся нефтедобыча. Возможно, данный факт связан с выносом подземными водами нефтепродуктов из мест их добычи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов при подготовке данной статьи.

Соблюдение этических норм

Все применимые этические нормы соблюдены.

Финансирование

Работа выполнена в рамках гос. задания ФИЦ ИНБЮМ «Молисмологические и биогеохимические

основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8).

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. DOI: 10.47921/2619-1024_2018_1_3-4_9
- Болтачёв А.Р., Алёмов С.В., Загородняя Ю.А., Карпова Е.Л., Манжос Л.А., Губанов В.В., Литвинюк Н.А. 2016. Подводный мир Казантипского природного заповедника: к 15-летию Казантипского природного заповедника. Симферополь: Бизнес-Информ. 112 с.
- Котова В.Е., Андреев Ю.А., Черновьянц М.С. 2017. Идентификация источников поступления полициклических ароматических углеводородов в донные отложения озера Байкал // Вода: химия и экология, 4, 71–76.
- Матишов Г.Г., Степаньян О.В., Харьковский В.М., Соьер В.Г. 2014. Современные данные по загрязнению Азовского и Чёрного морей углеводородами нефти // Вестник ЮНЦ. 10 (4): 49–52.
- Миронов О.Г., Миловидова Н.Ю., Кирюхина Л.Н. 1986. О предельно допустимых концентрациях нефтепродуктов в донных осадках прибрежной зоны Чёрного моря // Гидробиологический журнал. Т. 22. Вып. 6. С. 76–78.
- Немировская И.А. 2013. Нефть в океане (загрязнение и природные источники). М.: Научный мир, 432 с.
- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. 2002. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа. 334 с.
- Павленко Л.Ф., Скрыпник Г.В., Клименко Т.Л., Анохина Н.С., Экилик В.С., Севостьянова В.С., Барабашин Т.О. 2018. Многолетняя динамика нефтяного загрязнения среды обитания гидробионтов Азовского моря // Вопросы рыболовства. 19(4), с. 534–544.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. 1988. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат. 224 с.
- Тихонова Е.А., Бурдиян Н.В. 2020. Химико-микробиологическая характеристика донных отложений прибрежной акватории Казантипского природного заповедника (Азовское море) // Труды Карадагской научной станции им. Т.И. Вяземского – природного заповедника РАН. 5 (2 (14)): 40–47.
- Хаустов А.П., Редина М.М. 2014. Полициклические ароматические углеводороды как геохимические маркеры нефтяного загрязнения окружающей среды // Экспозиция нефть газ. 4 (36), с. 92–96.
- Bouloibassi I., Saliot A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH) // Oceanologica Acta. V. 16, iss. 2. P. 145–161.
- Commendatore M. G., Esteves J. L. 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) // Mar. Pol. Bull. 48: 910–918.

- Ekpo B.O., Fubara E.P., Ekpa O.D., Marynowski L. 2012. Distributions of fossil fuel biomarkers in sediments as proxies for petroleum contamination of coastal environment of the Niger Delta, Southeastern Nigeria // *J. of Applied Sciences in Environmental Sanitation*. 7: 75–86.
- Fagbote O.E., Olanipekun E.O. 2013. Characterization and sources of aliphatic hydrocarbons of the sediments of River Oluwa at Agbabu Bitumen deposit area, Western Nigeria // *J. Sci. Res. Rep.* 2(1):228–248.
- Liu C., Yin J., Hu L., Zhang B. 2020. Spatial distribution of heavy metals and associated risks in sediment of the urban river flowing into the Pearl River Estuary, China. // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 78: 622–630.
- Nemirovskaya I.A., Onegina V.D., Kononov B.V. 2017. Hydrocarbons in the Suspended Matter and the Bottom Sediments in Different Regions of the Black Sea Russian Sector // *Physical Oceanography*. 4: 46–58.
- Nemirovskaya I.A., Khrantsova A.V. 2021. Features of the Hydrocarbon Distribution in the Bottom Sediments of the Norwegian and Barents Seas // *Fluids*. 6: 456.
- Nemirovskaya I.A., Zavalov P., Khrantsova A.V. 2022. Hydrocarbon pollution in the waters and sediments of the Kerch Strait // *Mar. Pol. Bul.* 180(1): 113760.
- Petersen H.I., Nytoft H.P., Ratanasthien B., Foopatthanakamol A. 2007. Oils from Cenozoic rift-basins in central and northern Thailand: source and thermal maturity // *J. of petroleum geology*. 30: 59–78.
- Rushdi A.I., El-Mubarak A.H., Simoneit B.R.T., Goni M.A., Qurban M.A., Bazeyad A.Y., Al-Otaibi M.T., Muhammed Z.N., Al-Mutlaq K.F. 2021. Natural and anthropogenic sources of extractable organic matter in sediments from the coastal zone of the Arabian Gulf in Saudi Arabia, Preprint. (Version 1) available at Research Square. DOI 10.21203/rs.3.rs-1153446/v1.
- Soclo H.H., Garrigues P.H., Ewald M. 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas // *Mar. Pol. Bul.* 40(5): 387–396.
- Sun C., Zhang Z., Cao H., Xu M., Xu L. 2019. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries // *Chemosphere*. 219, 538–545.
- Tarozo R., Frena M., Madureira L.A.S. 2010. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna estuarine system, South Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Braz. Chem. Soc.* 21(12):2308–2318.
- Tikhonova E.A., Soloveva O.V., Burdiyan N.V. 2022. Bottom Sediments of the Kazantip Nature Reserve Coastal Water Area (Azov Sea) as an Indicator of the Water Area Wellbeing // *Processes in GeoMedia*. V. 5 / Ed. T. Chaplina. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG. 253–262. (Ser.: Springer Geology). DOI 10.1007/978-3-030-85851-3_28.
- Volkman J.K., Holdsworth D.G., Neil G.P., Bavor H.J.J.R. 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments // *Sci. Total Environ.* 112: 203–219.
- Wang X.C., Sun S., Ma H.Q., Liu Y. 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao (China) // *Mar. Pol. Bull.* 52: 129–138.
- Zhang Z., Volkman J.K. 2020. Isotopically enriched n-alkan-2-ones with even chain predominance in a torbanite from Sydney Basin, Australia // *Organic Geochemistry*. 144: 104018.
- Zhang S., Li S., Dong H., Zhao Q., Lu X., Shi J. 2014. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: evidence based on microelement sand n-alkanes // *Mar. Pol. Bull.* 88 (1–2), 389–397.

REFERENCES

- Barabashin T.O., Korablina I.V., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Korotkova L.I. 2018. Methodological support of pollution monitoring of the Azov and Black seas water bodies // *Aquatic Bioresources & Environment*. V. 1. no. 3–4. P. 9–27. DOI: 10.47921/2619-1024_2018_1_3-4_9
- Boltachev A.R., Alemov S.V., Zagorodnyaya Yu.A., Karpova E.P., Manzhos L.A., Gubanov V.V., Litvinyuk N.A. 2016. Underwater world Kazantip nature reserve. Simferopol, 112 p.
- Kotova V.E., Andreev Yu.A., Chernov'yants M.S. 2017. Identification of the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments of lake Baikal // *Water: Chemistry and Ecology*. V. 4.: 71–76.
- Matishov G.G., Stepanyan O.V., Kharkovskiy V.M., Soier V.G. 2014. Current data on water pollution of the sea of Azov and Black sea with petroleum hydrocarbons // *Vestnik SSC*. 10. (4): 49–52.
- Mironov O.G., Milovidova N. Yu., Kiryukhina L.N. 1986. On maximum permissible concentrations of petroleum products in bottom sediments of the Black sea littoral // *Hydrobiological magazine*. V. 22. № 6: 76–78.
- Nemirovskaya I.A. 2013. Oil in the ocean (pollution and natural sources). Moscow: Nauchniy Mir, 432 p.
- Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaia I.N. 2002. Ecology and protection of the biosphere under chemical pollution. Moscow: Vysshaya shkola. 334 p.
- Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Klimenko T.L., Anokhina N.S., V.S. Ekylic, Sevostyanova M.V., Barabashin T.O. 2018. Long-term dynamics of oil pollution of hydrobionts environment in the Azov sea // *Problems of fisheries*. V. 19. № 4. P. 534–544.
- Rovinskii F. Ia., Teplitskaia T.A., Alekseeva T.A. 1988. Initial monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. L.: Gidrometeoizdat: 224.
- Tikhonova E.A., Burdiyan N.V. 2020. The Chemical-microbiological characteristics of sea bottom sediments of the coastal aquatoria of Kazantip nature reserve (Azov sea) // *Trudy Karadagskoi nauchnoi stantsii im. T.I. Viazemskogo prirodnogo zapovednika RAS*. 5 (2(14):40–47.
- Khaustov Alexandr P. 1, Redina Margarita M. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a geochemical markers for oil pollution of the environment // *Exposition Oil & Gas magazine*. 4 (36): 92–96.
- Bouloibassi I., Saliot A. 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using

- hydrocarbon markers (NAN, LAB, PAH) // *Oceanologica Acta*. V. 16, iss. 2. P. 145–161.
- Commendatore M.G., Esteves J.L.* 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) // *Mar. Pol. Bull.* 48: 910–918.
- Ekpo B.O., Fubara E.P., Ekpa O.D., Marynowski L.* 2012. Distributions of fossil fuel biomarkers in sediments as proxies for petroleum contamination of coastal environment of the Niger Delta, Southeastern Nigeria // *J. of Applied Sciences in Environmental Sanitation*. 7: 75–86.
- Fagbote O.E., Olanipekun E.O.* 2013. Characterization and sources of aliphatic hydrocarbons of the sediments of River Oluwa at Agbabu Bitumen deposit area, Western Nigeria // *J. Sci. Res. Rep.* 2(1):228–248.
- Liu C., Yin J., Hu L., Zhang B.* 2020. Spatial distribution of heavy metals and associated risks in sediment of the urban river flowing into the Pearl River Estuary, China. // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 78: 622–630.
- Nemirovskaya I.A., Onegina V.D., Kononov B.V.* 2017. Hydrocarbons in the Suspended Matter and the Bottom Sediments in Different Regions of the Black Sea Russian Sector // *Physical Oceanography*. 4: 46–58.
- Nemirovskaya I.A., Khrantsova A.V.* 2021. Features of the Hydrocarbon Distribution in the Bottom Sediments of the Norwegian and Barents Seas // *Fluids*. 6: 456.
- Nemirovskaya I.A., Zavalov P., Khrantsova A.V.* 2022. Hydrocarbon pollution in the waters and sediments of the Kerch Strait // *Mar. Pol. Bull.* 180(1): 113760.
- Petersen H.I., Nytoft H.P., Ratanasthien B., Foopatthanakamol A.* 2007. Oils from Cenozoic rift-basins in central and northern Thailand: source and thermal maturity // *J. of petroleum geology*. 30: 59–78.
- Rushdi A.I., El-Mubarak A.H., Simoneit B.R.T., Goni M.A., Qurban M.A., Bazeyad A.Y., Al-Otaibi M.T., Muhammed Z.N., Al-Mutlaq K.F.* 2021. Natural and anthropogenic sources of extractable organic matter in sediments from the coastal zone of the Arabian Gulf in Saudi Arabia, PREPRINT (Version 1) available at Research Square. DOI 10.21203/rs.3.rs-1153446/v1.
- Soclo H.H., Garrigues P.H., Ewald M.* 2000. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas // *Mar. Pol. Bull.* 40(5): 387–396.
- Sun C., Zhang Z., Cao H., Xu M., Xu L.* 2019. Concentrations, speciation, and ecological risk of heavy metals in the sediment of the Songhua River in an urban area with petrochemical industries // *Chemosphere*. 219, 538–545.
- Tarozo R., Frena M., Madureira L.A.S.* 2010. Geochemical markers as a tool to assess sedimentary organic matter sources of the Laguna estuarine system, South Brazil: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Braz. Chem. Soc.* 21(12):2308–2318.
- Tikhonova E.A., Soloveva O.V., Burdiyan N.V.* 2022. Bottom Sediments of the Kazantip Nature Reserve Coastal Water Area (Azov Sea) as an Indicator of the Water Area Wellbeing // *Processes in GeoMedia*. V. 5 / Ed.T. Chaplina. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG. 253–262. (Ser.: Springer Geology). DOI 10.1007/978-3-030-85851-3_28.
- Volkman J.K., Holdsworth D.G., Neil G.P., Bavor H.J.J.R.* 1992. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments // *Sci. Total Environ.* 112: 203–219.
- Wang X.C., Sun S., Ma H.Q., Liu Y.* 2006. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao (China) // *Mar. Pol. Bull.* 52: 129–138.
- Zhang Z., Volkman J.K.* 2020. Isotopically enriched n-alkan-2-ones with even chain predominance in a torbanite from Sydney Basin, Australia // *Organic Geochemistry*. 144: 104018.
- Zhang S., Li S., Dong H., Zhao Q., Lu X., Shi J.* 2014. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: evidence based on microelement sand n-alkanes // *Mar. Pol. Bull.* 88 (1–2), 389–397.

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.

Принята после рецензии 29.08.2023 г.