

УДК 628.394.17: 665.6(282.247.36)(262.54)(265.5)

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИБРЕЖНОЙ АКВАТОРИИ РОССИЙСКОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

©2013 г. Л. Ф. Павленко, Г. В. Скрышник, Н. С. Анохина, Т. Л. Клименко,  
А. И. Евсеева, В. С. Экилик, А. А. Ларин, И. Г. Корпакова

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,  
Ростов-на-Дону, 344002  
E-mail: riasfp@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.10.2013 г.

По результатам исследований, проведенных в северо-восточной части Черного моря в различные сезоны 1993–2012 гг., дана характеристика загрязнения водной толщи и донных отложений российского Причерноморья нефтяными компонентами (углеводородами и смолистыми веществами) и полициклическими ароматическими углеводородами. Представлены данные об уровнях накопления нефтяных углеводородов и индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в органах и тканях промысловых рыб Черного моря в современный период.

*Ключевые слова:* северо-восточная часть Черного моря, загрязнение, нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды, водная среда, донные отложения, промысловые рыбы.

Шельф северо-восточной части Черного моря имеет важное рыбохозяйственное значение, являясь районом промысла, миграции, нагула и нереста многих видов рыб, в том числе промысловых. После ввода в строй в 2003 г. Каспийского трубопроводного консорциума (КТК) здесь происходит основной российский нефтяной экспорт. В настоящее время осуществляется строительство новых нефтяных терминалов в районе г. Новороссийск, работает на полную мощность подводный газопровод из бухты Инал к берегам Турции, планируется прокладка нового трубопровода «Южный поток». В связи с этим многократно возрастает опасность загрязнения акватории шельфа нефтяными компонентами, в том числе полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ), которые в той или иной мере воздействуют на все группы живых организмов в морской среде, вызывая изменения в структуре сообществ.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В нашей работе обобщены результаты наблюдений за уровнем нефтяного загрязнения водной толщи (с 1993 г.) и донных отложений (с 2001 г.) северо-восточной части Черного моря по настоящее время. Наблюдения за накоплением ПАУ в органах и тканях промысловых рыб проводятся с 2006 г., нефтяных углеводородов (НУ) – с 2003 г.

Содержание нефти и нефтепродуктов (НП) в воде и донных отложениях оценивали по сумме основных нефтяных компонентов (углеводородов и смолистых веществ) в соответствии с ФР.1.31.2005.01511 и ФР.1.31.2005.01512. Индивидуальные ПАУ в воде и донных отложениях определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с люминесцентным и УФ-

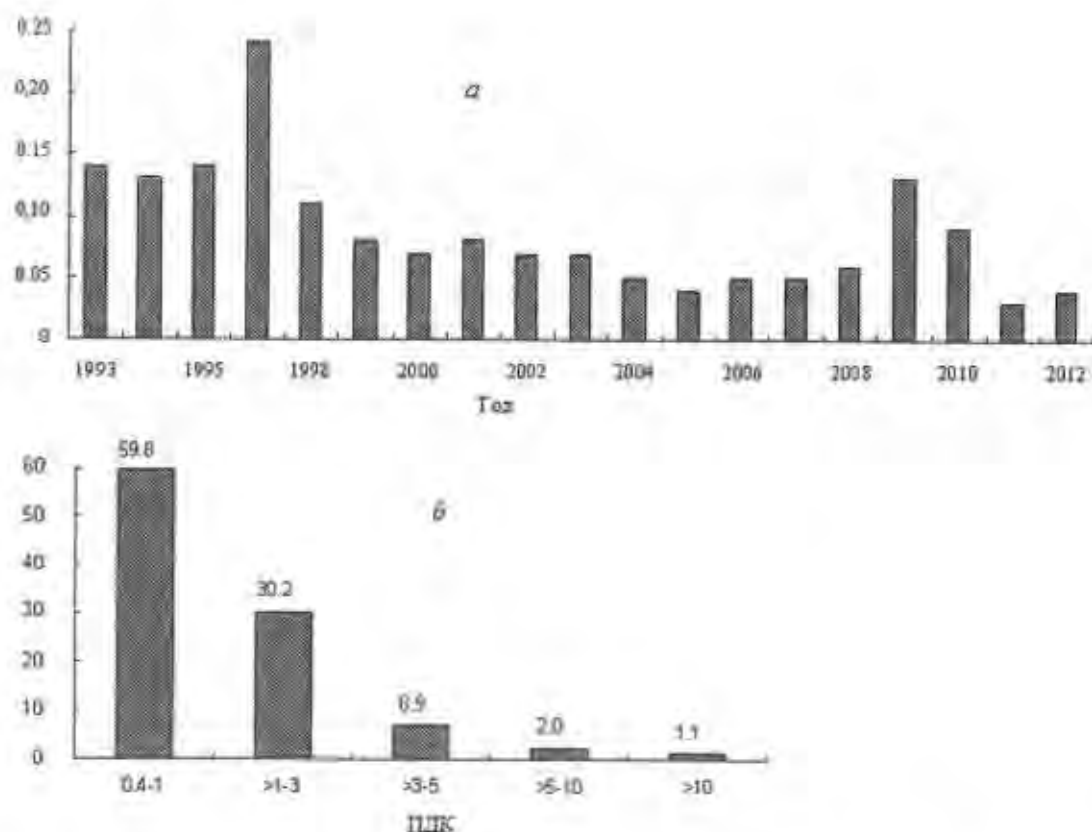
спектрофотометрическим детектированием в соответствии с ФР.1.31.2007.03947 и ФР.1.31.2007.03548. Определение НУ (общую сумму углеводородов всех классов) в биологических пробах проводили в соответствии с ФР.1.31.2013.15608, индивидуальных ПАУ – методом ВЭЖХ согласно ФР 1.31.2011.10982.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика нефтяного загрязнения

За весь период весенних, летних и осенних наблюдений концентрации НП в воде северо-восточного побережья Черного моря варьировали в широком диапазоне –  $<0,015$ – $4,90$  мг/л. В различные годы наблюдений средние концентрации НП в водной среде составили  $0,03$ – $0,24$  мг/л (рис. 1, а).

Почти в 60% проанализированных за этот период проб воды концентрации НП были на уровне или ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) для рыбохозяйственных водосемов, составляющей  $0,05$  мг/л (рис. 1, б). Количество проб воды, в которых концентрации НП превышали ПДК в 10 и более раз, составляли 1,1% от общего количества проанализированных (100–150 проб в год).



**Рис. 1.** Динамика нефтяного загрязнения (а) и частота встречаемости различных концентраций нефтепродуктов (б) в водной толще северо-восточной части Черного моря в 1993–2012 гг.

**Fig. 1.** Dynamics of oil pollution (a) and frequency of occurrence of different petroleum products (b) in the water column of the north-eastern Black Sea in 1993–2012.

До 2012 г. весь период наблюдений может быть условно разделен на три подпериода, в течение которых нефтяное загрязнение было сравнительно сопоставимым. Наиболее высокий уровень нефтяного загрязнения прибрежных вод моря отмечался в 1993–1998 гг. В среднем за год в этот период концентрации НП менялись от 0,11 до 0,24 мг/л. В последующий период – с 1999 по 2008 гг. – концентрации НП уменьшились до 0,04–0,08 мг/л. В 2009–2010 гг. уровень нефтяного загрязнения водной толщи увеличился до 0,09–0,13 мг/л. Усредненные за обозначенные выше периоды концентрации НП превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов в 1,2–3,6 раза. В разные периоды частота встречаемости проб воды, в которых концентрации НП превышали ПДК, составляла 35–78 % от общего числа проанализированных проб.

В 2011–2012 гг. отмечены минимальные за все годы наблюдений уровни загрязнения НП водной толщи российского сектора Черного моря – 0,03–0,04 мг/л – и частота встречаемости проб воды с превышением ПДК – 10 %.

Обобщение данных по уровню нефтяного загрязнения водной толщи отдельных прибрежных станций за обозначенные выше периоды показало, что в 1993–1998 гг. наиболее высокий уровень загрязнения (до 10 ПДК) фиксировался в районе Керченского предпроливья. Повышенное загрязнение данного района обусловлено расположением здесь якорной стоянки, где происходит перевалка грузов, а также интенсивным судоходством. В 1999–2008 гг., когда загрязнение северо-восточного побережья Черного моря было минимальным, составляя в среднем 1,2 ПДК, в некоторых районах (г. Анапа, г. Туапсе и пос. Дагомыс) концентрации НП практически постоянно превышали ПДК в 2–3 раза.

В 2009–2010 гг. максимальный уровень загрязнения НП (5–8 ПДК) отмечался на участке моря от пос. Южная Озерсевка (район, находящийся в зоне влияния нефтяного терминала КТК) до пос. Архипо-Осиповка. В районе Керченского предпроливья нефтяное загрязнение водной толщи также было высоким, превышая ПДК в среднем в 5–6 раз. Аномальная концентрация НП, превысившая ПДК в 98 раз, обнаружена в 2009 г. в поверхностном слое водной толщи в районе г. Геленджик. В прибрежной части района часто обнаруживались концентрации НП, составляющие 10–30 ПДК.

Исследование состава парафиновых углеводородов, обнаруженных в пробах воды с аномально высокими концентрациями НП, показало, что они имели преимущественно нефтяное происхождение, так как индексы нечетности CPI (отношение нечетных гомологов к четным в высокомолекулярной области) не превышали «1» (Немировская, Бреховских, 2008). Исходя из отношения площадей разделенных и неразделенных соединений («забор»/«горб») на хроматограммах, следует, что в большинстве исследуемых проб воды присутствует как сравнительно свежее, так и глубоко трансформированное нефтяное загрязнение.

В последние годы наблюдений (2011–2012) в весенний период более высокое загрязнение НП (1,4–1,8 ПДК) обнаружено в поверхностном слое Керченского предпроливья и придонном слое у побережья пос. Абрау-Дюрсо. В этом же районе наиболее загрязненным оказался и поверхностный слой воды – концентрация НП превысила ПДК в 1,2 раза. В 10-метровом слое более высокие концентрации НП (1,2–1,4 ПДК) обнаружены в районе городов Геленджик и Туапсе и пос. Джубга.



В осенний период более высокое загрязнение (1,4–2,0 ПДК) обнаружено в поверхностном слое и на глубине 10 м в районе пос. Южная Озеревка.

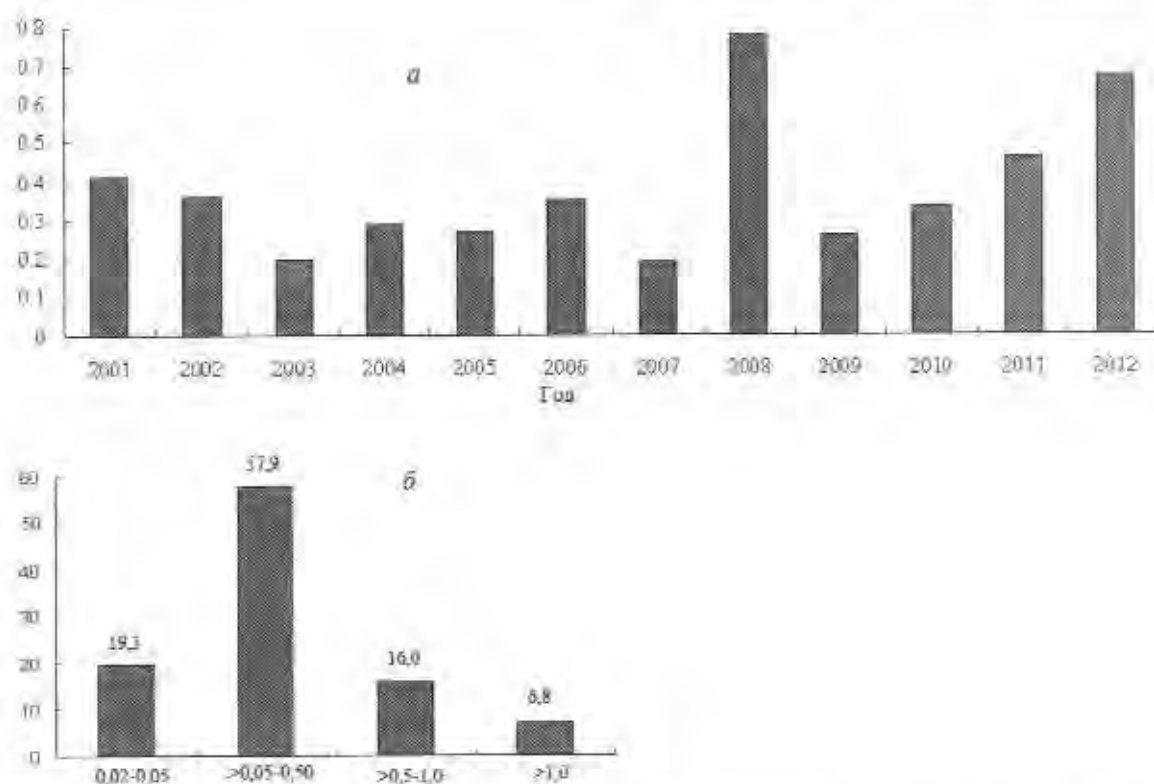
В глубоководном районе концентрации НП за весь период наблюдений варьировали в основном в интервале  $<0,015$ – $0,20$  мг/л. В единичных пробах воды фиксировали концентрации более 10 ПДК. В 52% проанализированных проб воды концентрации НП были ниже ПДК.

Вертикальное распределение нефтяного загрязнения в водной толще всего исследуемого побережья не имеет четко выраженной тенденции. Только в районе с максимальным уровнем загрязнения (Анапа – Новороссийск) более высокие концентрации НП чаще обнаруживаются в поверхностном слое водной толщи, что характерно при поступлении свежего нефтяного загрязнения.

Пространственное распределение загрязняющих веществ как вдоль побережья, так и по вертикали водной толщи связано не только с источниками их поступления, но и с особенностями гидродинамики вод в зоне шельфа Черного моря. Существенным фактором, влияющим на распределение загрязняющих веществ по горизонтали и по вертикали водной толщи в прибрежных районах Черного моря, являются прибрежные антициклонические вихри, формирующиеся между основным черноморским течением и берегом. Они образуют прибрежные зоны конвергенции, в которых аккумулируются загрязняющие вещества (Техногенное загрязнение ..., 1996). Таким образом, в прибрежной части шельфовой зоны Кавказского побережья в компактных или протяженных пятнах загрязненных вод создаются условия для вовлечения токсических компонентов в трофические цепи, увеличивается время контакта загрязняющих веществ с гидробионтами, что приводит к накоплению токсикантов в органах и тканях промысловых черноморских рыб.

Загрязнение донных отложений прибрежной акватории российского Причерноморья исследовали в различные сезоны 2001–2012 гг. Диапазон обнаруженных концентраций НП находился в пределах  $<0,015$ – $2,67$  г/кг сухой массы. В среднем в донных отложениях побережья концентрации НП в различные годы составляли  $0,19$ – $0,78$  г/кг (рис. 2, а). Максимальное загрязнение обнаружено в 2008 г. В остальные годы концентрации НП в среднем по исследуемому району находились в сравнительно узких пределах –  $0,19$ – $0,46$  г/кг. Содержание НП в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируется, поэтому оценку степени загрязнения проводили в соответствии с зарубежными нормами, так называемыми «голландскими листами», которые используются организациями Росгидромета (Ежегодник ..., 2004). В соответствии с этими нормами частота встречаемости концентраций НП в донных отложениях, не превышающих допустимый уровень ( $0,05$  г/кг), составляла менее 20% от проанализированных за весь период наблюдений проб донных отложений (рис. 2, б). Наиболее часто (почти 60%) фиксировали концентрации НП в пределах  $>0,05$ – $0,50$  г/кг сухой массы.

Максимальное загрязнение НП в большинстве случаев наблюдений отмечалось в донных отложениях в районе пос. Южная Озеревка и на выходе из Цемесской бухты, т.е. в том же районе, где фиксируется и максимальное загрязнение водной толщи. Однако пространственное распределение нефтяного загрязнения прибрежных донных отложений зависит не только от масштабов поступления нефтепродуктов, но и от гранулометрического состава донных осадков, определяющего их адсорбционную способность. Например, в Керченском предпроливье, где



**Рис. 2.** Нефтяное загрязнение (*a*, г/кг сухой массы) и частота встречаемости различных концентраций нефтепродуктов (*b*, %) в донных отложениях северо-восточной части Черного моря в 2001–2012 гг.

**Fig. 2.** Oil pollution (*a*, g/kg dry weight) and frequency of occurrence of different concentrations of petroleum products (*b*, %) in the bottom sediments of the north-eastern Black Sea in 2001–2012.

уровень нефтяного загрязнения водной толщи довольно высок, донные отложения загрязнены в меньшей степени, чем другие районы побережья. Это обусловлено преобладанием в предпроливье грубодисперсных осадков, представленных в основном песком и ракушкой, обладающих низкой адсорбционной способностью.

Повышенное загрязнение донных отложений нефтепродуктами характерно также для районов (пос. Архипо-Осицовка, г. Туапсе и Сочи), где в осадках преобладают мелкодисперсные илы.

*Характеристика загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами.* Загрязнение воды и донных отложений прибрежной акватории северо-восточной части Черного моря оценивали по сумме концентраций 14 полиаренов: нафталина, 2-метилнафталина, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена, пирена, трифенилена, хризена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, бенз(а)пирена, дибенз(а, h)антрацена, бенз(г, h, i)перилена. В различные сезоны 2006–2012 гг. суммарные концентрации ПАУ в воде моря варьировали от 0,3 до 146 нг/л. Среднегодовые концентрации ПАУ менялись от 6,5 до 37 нг/л. Массовая доля канцерогенных ПАУ в сумме идентифицированных соединений в отдельных пробах воды менялась от 0,2 до 38,6%. Встречаемость бенз(а)пирена, относящегося к наиболее опасным соединениям из-за высокой канцерогенной активности, составляла в среднем 32,7%. Но ни в одной из исследованных проб воды концентрации

бенз(а)пирена не превысили допустимую норму – 5 нг/л. Не превышали ПДК и концентрации нафталина (4 мкг/л). Для остальных ПАУ нормативные показатели не установлены.

Присутствие ПАУ отмечается по всей прибрежной акватории Черного моря. Наиболее высокие концентрации полиаренов обнаруживаются в воде у пос. Южная Озереевка и Джубга, г. Геленджик и Туапсе.

Известно, что присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено как естественными, так и антропогенными процессами. Для оценки происхождения обнаруженных ПАУ используются различные соотношения между углеводородами антропогенного и природного происхождения (Ровинский и др., 1988; Чернова, 1993; Немировская и др., 1997; Немировская, 2005). В настоящей работе для расчета индекса «техногенности» ПАУ использовали отношение концентраций суммы флуорантена и пирена к сумме фенантрена и хризена. Преобладание «техногенных» ПАУ соответствует значениям индекса  $>1$  (Павленко и др., 2008).

В то же время «техногенные» ПАУ могут иметь нефтяное или пиролитическое происхождение. Присутствие нефтяных и пирогенных соединений оценивали по индексу «пироженности», рассчитанному по отношению флуорантена к сумме флуорантена и пирена и отмечающему преобладание полиаренов пирогенного происхождения при значениях индекса  $<0,5$ .

В воде прибрежной акватории моря в основном преобладали 2–4-ядерные соединения (фенантрен, флуорантен, нафталин, флуорен), концентрации которых в сумме составляли в среднем более 80% от суммарной концентрации ПАУ. Для большинства проб воды величина отношения флуорантен/(флуорантен+пирен) была  $>0,5$ , что позволяет сделать вывод о нефтяном происхождении обнаруженных полиаренов.

В донных отложениях, по данным наблюдений 2006–2012 гг., концентрации суммы идентифицированных ПАУ находились в диапазоне от 1,69 до 123 мкг/кг сухой массы. Среднегодовые концентрации ПАУ в исследуемый период менялись в диапазоне от 28,6 до 41 мкг/кг сухой массы. Концентрации полиаренов в донных отложениях на участке от пос. Южная Озереевка до г. Туапсе в 3–4 раза превышали концентрации ПАУ, фиксируемые на остальных участках. Канцерогенные ПАУ в донных отложениях от суммы идентифицированных соединений составляли 33,8–90%. Доля бенз(а)пирена была незначительной – в среднем 0,7% от суммы ПАУ, однако встречаемость его в донных отложениях превышала 90%.

Преобладание «техногенных» соединений регистрировалось в донных отложениях практически по всей прибрежной акватории Черного моря. Среди обнаруженных ПАУ преобладали фенантрен, хризен, бенз(б)флуорантен, флуорен, трифенилен. Массовая доля «тяжелых» 4–5-ядерных ПАУ, образующихся в основном в результате пиролитических процессов, в среднем составляла 64%, а их встречаемость была в 2–4 раза выше, чем в воде. Однако индекс «пироженности» для всех проб донных отложений превышал значение 0,5, что предполагает присутствие в донных отложениях не только пирогенных, но и нефтяных ПАУ.

*Накопление нефтяных углеводородов в органах и тканях промысловых рыб.* За время исследований (2003–2012 гг.) по накоплению НУ в рыбах, обитающих в северо-восточной прибрежной акватории Черного моря, проанализированы ор-



ганы и ткани более десяти видов рыб. В рыбах анализировали мышцы, печень, гонады, в отдельных случаях – жабры. Для анализа мелких видов рыб (шпрот, бычки, барабуля) либо молоди использовали интегральные пробы. Наиболее частыми объектами исследования были камбала-калкан, мерланг, ставрида, акула-катран и шпрот. Накопление НУ изучали также в органах и тканях бычков, пиленгаса, смарида, ставриды, окуня, барабули, тарани, сингиля и ската-лисы.

Концентрации НУ в проанализированных органах и тканях различных видов рыб находились в пределах  $<3\text{--}32$  мг/кг сырой массы (табл. 1). Распределение НУ в органах рыб в первую очередь зависит от количества присутствующих в них липидов, в которых НУ хорошо растворимы. При хроническом загрязнении среды обитания рыб максимальное накопление НУ для большинства видов фиксируется в печени. В то же время в некоторых случаях более высокое накопление отмечается в менее жирных органах (например, в гонадах или мышцах). Вероятно, это связано с составом липидов, однако этот вопрос мало изучен и требует проведения дальнейших исследований.

В печени камбалы-калкана более высокие концентрации НУ –  $5\text{--}18$  мг/кг сырой массы – отмечены в весенне-летний период. Осенью и зимой концентрации варьировали в пределах  $<3\text{--}7$  мг/кг. В этот диапазон не укладываются концентрации, обнаруженные в печени камбалы-калкана, выловленной в сентябре 2008 г. в районе ст. Благовещенская. Их значения составили  $16\text{--}20$  мг/кг и скорее всего связаны с повышенным уровнем загрязнения акватории Керченского пролива. В печени мерланга и катрана, выловленных в августе 2008 г. в этом же районе, также обнаружено повышенное содержание НУ –  $9\text{--}12$  мг/кг. В мышцах и гонадах камбалы-калкана явной зависимости накопления НУ от времени года не отмечено. Диапазон концентраций НУ в мышцах за все годы наблюдений варьировал в пределах  $<3\text{--}6$  мг/кг, в гонадах –  $<3\text{--}14$  мг/кг сырой массы.

Обнаруженные в печени акулы-катрана концентрации НУ варьировали в широком диапазоне –  $<3\text{--}21$  мг/кг. Максимальное накопление нефтяных углеводородов зафиксировано в печени катрана, выловленного в сентябре 2006 г. в районе

**Таблица 1.** Концентрации нефтяных углеводородов в органах и тканях черноморских рыб (по данным наблюдений 2003–2012 гг.), мг/кг сырой массы

**Table 1.** Concentrations of petroleum hydrocarbons in organs and tissues of the Black Sea fishes (observations of 2003–2012), mg/kg wet weight

Вид рыб	Объект исследования			
	печень	гонады	мышцы	жабры
Камбала-калкан	$<3\text{--}20$	$<3\text{--}14$	$<3\text{--}6$	$<3\text{--}13$
Мерланг	$3\text{--}32$	$<3\text{--}6$	$<3\text{--}4$	$<3\text{--}12$
Акула-катран	$<3\text{--}21$	$<3\text{--}5$	$<3\text{--}5$	$<3$
Ставрида	$<3$	-	$8\text{--}10$	-
Смарида	$<3$	-	$5$	-
Скат-лиса	$<3$	$4$	$4$	-
Пиленгас	$<3\text{--}22$	$<3\text{--}14$	$<3\text{--}12$	$<3$

Примечание: «-» – нет данных.

Note: «-» – no data.

г. Анапа. В гонадах и мышцах концентрации НУ менялись в узком интервале –  $<3\text{--}5$  мг/кг сырой массы.

Максимальное накопление НУ в печени мерланга (32 мг/кг) обнаружено в 2010 г. в особях, выловленных в районе пос. Джубга. Концентрации НУ в мышцах и гонадах, как и для камбалы-калкана и акулы-катрана, были сопоставимыми и варьировали в диапазоне  $<3\text{--}6$  мг/кг сырой массы.

В мышцах ставриды обнаружено довольно высокое накопление НУ –  $8\text{--}4$  мг/кг сырой массы. При этом в печени рыб, выловленных в 2004 г. в районах г. Анапа и Сочи, концентрации НУ были ниже предела обнаружения –  $<3$  мг/кг сырой массы.

В мышцах пилентаса, выловленного в районе пос. Агой в 2011 г., концентрации НУ составляли  $7\text{--}12$  мг/кг сырой массы, в гонадах –  $8\text{--}14$  мг/кг, в печени  $13\text{--}20$  мг/кг. В интегральных пробах шпрота, бычков и барабули, выловленных в разные годы, концентрации НУ менялись в диапазоне от  $<3$  до  $10$  мг/кг сырой массы.

Присутствие НУ в жабрах рыб характерно для свежего нефтяного загрязнения. Наиболее высокие концентрации НУ были обнаружены в жабрах камбалы-калкана, выловленной в 2007 г. в районе пос. Магри ( $13$  мг/кг) и в 2009 г. – в районе пос. Б. Утриш ( $7\text{--}12$  мг/кг). В жабрах мерланга, выловленного в 2008 г. в районе г. Сочи и ст. Благовещенская, концентрации НУ были также высокими ( $6\text{--}12$  мг/кг).

В интегральных пробах хамсы, барабули и шпрота, выловленных в 2012 г., концентрации НУ находились в интервале  $3\text{--}8$  мг/кг сырой массы.

*Накопление полициклических ароматических углеводородов в органах и тканях промысловых рыб.* Опасность ПАУ, обладающих мутагенной и канцерогенной активностью, обусловлена их способностью к накоплению в жизненно важных органах гидробионтов. Некоторые ПАУ, содержащиеся в организме рыб даже в малых концентрациях, могут вызывать патологические изменения, проявляющиеся в индуцировании биохимических реакций ферментных систем, повышении частоты гистопатологических нарушений, распространении уродств на стадии развития эмбрионов и личинок и т. д. (Addison, 1992; ICES, 1994; GESAMP, 1995). Отмечено, что накопление ПАУ в организме рыб сопровождается метаболизмом этих веществ, в процессе которого образуются химически активные соединения, оказывающие повреждающее воздействие на ДНК, РНК, вызывающее мутагенез и канцерогенез в потомстве (Кирсо и др., 1988).

В период 2006–2012 гг. накопление ПАУ, включенных в список Агентства по защите окружающей среды США (US EPA), изучали в органах и тканях акулы-катрана, камбалы-калкана и мерланга, выловленных в северо-восточной части Черного моря. Концентрации суммы идентифицированных ПАУ в органах и тканях рыб в среднем возрастали в следующем порядке: мышцы → гонады → печень.

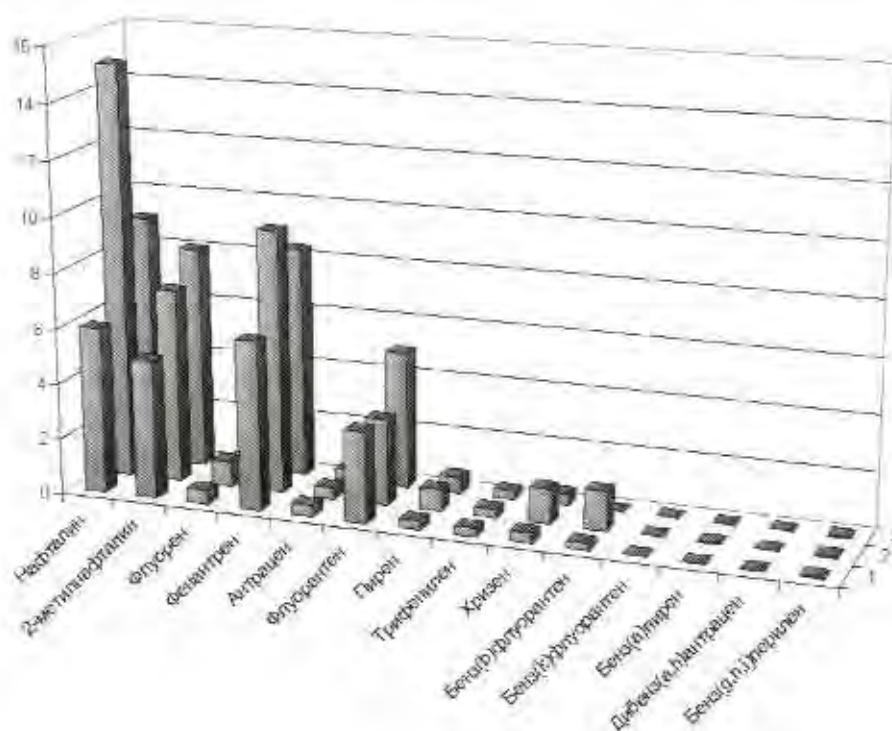
В мышцах исследованных рыб концентрации суммы ПАУ находились в пределах  $<0,01\text{--}5,6$  мкг/кг сырой массы и в среднем были в  $5\text{--}10$  раз ниже, чем в печени. Максимальное накопление полиаренов зарегистрировано в печени акулы-катрана –  $46,1$  мкг/кг сырой массы (табл. 2). Доля канцерогенных ПАУ в печени акулы-катрана также была максимальной по сравнению с другими видами рыб –  $12,9\%$ . Наиболее низкое накопление ПАУ обнаружено в печени камбалы-калкана.



**Таблица 2.** Концентрация суммы идентифицированных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, мкг/кг сырой массы) и относительное содержание канцерогенных ПАУ (%) в печени некоторых видов рыб Черного моря в 2006–2012 гг.

**Table 2.** Concentrations of total polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH,  $\mu\text{g/kg}$  wet weight) and relative content of cancerogenic PAH (%) in the liver of some Black Sea fish species in 2006–2012

Вид рыб	$\Sigma$ ПАУ		Канцерогенные ПАУ	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Акула-катран	8,4–46,1	39,8	3,3–12,9	7,0
Камбала-калкан	7,4–29,9	22,7	1,5–7,2	3,2
Мерланг	12,2–36,5	30,8	1,2–3,2	1,7



**Рис. 3.** Концентрации индивидуальных полициклических ароматических углеводородов (мкг/кг сырой массы) в печени черноморских рыб: 1 – камбалы-катрана, 2 – акулы-катрана, 3 – мерлаша.

**Fig. 3.** Concentrations of single polycyclic aromatic hydrocarbons ( $\mu\text{g/kg}$  wet weight) in the liver of the Black Sea fishes: 1 – Black sea turbot, 2 – dogfish, 3 – whiting.

В печени рыб в более высоких концентрациях присутствовали 2–4-ядерные углеводороды нефтяного происхождения: нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен (рис. 3). Образующиеся в результате пиролизических процессов 5–6-ядерные ПАУ обнаружены в рыбе на уровне предела обнаружения –  $<0,01$  мкг/кг.

Современные уровни концентраций ПАУ в печени рыб Черного моря заметно выше, чем в печени некоторых рыб Баренцева моря, где они обнаружены в пределах 3,67–9,15 мкг/кг сырой массы (Жилин, Киреева, 2010).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования нефтяного загрязнения водной среды северо-восточной части Черного моря показали, что наиболее загрязненными районами моря являются участки от пос. Южная Озереевка до пос. Архипо-Осиповка и Ксрченское предпроливье. Максимальное загрязнение донных отложений в большинстве случаев наблюдений отмечается в районе пос. Южная Озереевка и на выходе из Цемесской бухты.

Наиболее высокие концентрации полиаренов обнаруживаются в воде у пос. Южная Озереевка и Джубга, г. Геленджик и Туапсе. Концентрации полиаренов в донных отложениях на участке от пос. Южная Озереевка до г. Туапсе в 3–4 раза превышают концентрации ПАУ, фиксируемые на остальных участках.

Оценить опасность накопленных в рыбах НУ и ПАУ при употреблении в пищу не представляется возможным из-за отсутствия нормативных документов по содержанию этих токсикантов в сырой рыбе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Жилин А. Ю., Киреева Л. И. Полициклические ароматические углеводороды в промысловых рыбах Баренцева моря // Матер. междунар. конф. «Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана». Владивосток: Дальрыбвтуз, 2010. С. 132–136.

Ежегодник 2004. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. С. 11.

Курсо У. Э., Стом Д. И., Белых Л. И., Ирха Н. И. Превращение канцерогенных и токсических веществ в гидросфере. Таллин: Валгус, 1988. С. 48–49.

Немировская И. А. Углеводороды в экосистеме Белого моря // Океанология, 2005. Т. 45, № 5. С. 678–688.

Немировская И. А., Бреховских В. Ф. Генезис углеводородов во взвеси и в донных осадках северного шельфа Каспийского моря // Там же. 2008. Т. 48, № 1, С. 48–58.

Немировская И. А., Аникиев В. В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // ЖАХ. 1997. Т. 52, № 4, С. 392–396.

Павленко Л. Ф., Скрыпник Г. В., Кленкин А. А., Корпакова И. Г. Загрязнение Азовского моря полиароматическими углеводородами // Вопр. рыболовства. 2008. Т. 9, №4 (36). С. 861–869.

Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.

Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря / Под ред. И. Ф. Глумова, М. В. Кочеткова. М.: Недра, 1996. 502 с.

ФР.1.31.2005.01511. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод. Ростов-на-Дону, Вираз, 2005. 14 с.

ФР.1.31.2005.01512. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. Ростов-на-Дону, Вираз, 2005. 14 с.

ФР.1.31.2007.03548. Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. Ростов-на-Дону: Вираз, 2007. 10 с.

ФР.1.31.2007.03947. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2007. 17 с.

ФР.1.31.2011.10982. Методика измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Ростов-на-Дону: Вираз, 2011. 15 с.

ФР.1.31.2013.15608. Методика измерений массовых долей нефтяных углеводородов в пробах гидробионтов пресных и морских водных объектов люминесцентным методом. Ростов-на-Дону: Вираз, 2013. 18 с.

Чернова Т. Г. Углеводородные ассоциации в экосистеме Черного моря // Океанология. 1993. Т. 33. № 1. С. 79–85.

Addison R. F. Detecting the effects of marine pollution // Science Review. Dartmouth: Nova Scotia, 1992. P. 9–12.

ICES. Report of the joint meeting of the Working Group on marine sediments in relation to pollution and the Working Group on biological effects of contaminants // International Council for the Exploration of the Sea. ICES. 1994. 19 p.

GESAMP. Biological indicators and their use the measurement of the condition of the marine environment // GESAMP Reports and Studies. № 55, 1995. 56 p.

#### **POLLUTION OF RUSSIAN COASTAL WATERS OF THE BLACK SEA BY PETROLEUM PRODUCTS AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS**

©2013 y. L. F. Pavlenko, G. V. Skrypnik, N. S. Anokhina, T. L. Klimenko, A. I. Evseeva, V. S. Ekilik, A. A. Larin, I. G. Korpakova

*Azov Fisheries Research Institute, Rostov-on-Don, 344002*

Based on the results of studies conducted in the north-eastern Black Sea in different seasons from 1993 to 2012 we have characterized water and bottom sediments pollution by oil components (hydrocarbons and resins) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Contemporary data are presented on the accumulation levels of petroleum hydrocarbons and individual PAHs in organs and tissues of commercial fish species from the Black Sea.

**Keywords:** north-eastern Black Sea, pollution, petroleum products, polycyclic aromatic hydrocarbons, water, bottom sediments, commercial fishes.