

УДК 504.5: 665.6(262.54)

ЭКОЛОГИЯ РЫБОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

## МНОГОЛЕТНЯЯ ДИНАМИКА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СРЕДЫ ОБИТАНИЯ ГИДРОБИОНТОВ АЗОВСКОГО МОРЯ

© 2018 г. Л.Ф. Павленко, Г.В. Скрыпник, Т.Л. Клименко, Н.С. Анохина,  
В.С. Экилик, М.В. Севостьянова, Т.О. Барабашин

*Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства,*

*Ростов-на-Дону, 344002*

*E-mail: pavlenko.lili@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

По результатам исследований, проведенным в Азовском море в различные сезоны 1985–2016 гг., представлена динамика загрязнения воды и донных отложений нефтяными компонентами, включая полициклические ароматические углеводороды. Рассмотрены вопросы генезиса углеводородов, присутствующих в водной среде и донных отложениях Азовского моря в современный период.

**Ключевые слова:** Азовское море, загрязнение, нефтепродукты, полиарены, генезис углеводородов.

### ВВЕДЕНИЕ

Глобальное загрязнение привело к снижению естественной продуктивности водных экосистем, в том числе промысловых гидробионтов, не менее чем на 10% в Мировом океане и не менее чем на 30% — во внутренних водоемах (Патин, 1979). В соответствии с такими оценками снижение рыбопродуктивности Азовского моря от химического загрязнения может составлять 20–40%, так как по степени загрязнения оно значительно превосходит все другие морские водоемы страны. Это обусловлено главным образом огромной для столь малого водоема площадью водосбора в 570 тыс. км<sup>2</sup>, в 15 раз превосходящей площадь моря (38 тыс. км<sup>2</sup>), и большим объемом водного стока, составляющим ежегодно 1/8–1/10 часть объема моря (Справочное издание ..., 1991). Поэтому экосистема Азовского моря намного быстрее и интенсивнее, чем экосистемы других морей, реагирует на изменения экологической ситуации на площади водосбора и колебания антропогенных нагрузок на водные объекты бассейна, составляющие сложную разветвленную гидрографическую сеть.

В литературе имеется множество данных, свидетельствующих о различных нарушениях физиологического состояния, патологических деформациях регенеративной функции, иммунной системы и генетического аппарата гидробионтов под действием поллютантов, в том числе компонентов нефтяного загрязнения (Патин, 2001). Существенным дополнением им служат результаты химико-биологических, токсикологических исследований, проводившихся в случаях массовой гибели гидробионтов при залповых сбросах больших количеств техногенных токсикантов. Однако гибель биоресурсов при залповых загрязнениях, какой бы впечатляющей она ни казалась, несопоставимо мала по сравнению с гибелью, вызываемой хроническим воздействием антропогенных ксенобиотиков, накапливаемых в жизненно важных органах рыб.

Среди организаций, занимающихся экологическими исследованиями на водоемах Азово-Черноморского бассейна, АзНИИРХ является единственной, проводящей более 30 лет регулярный комплексный экологический мониторинг по всей акватории Азовского моря. Мониторинг проводится ежегодно в

различные вегетационные периоды — весной, летом и осенью — и включает наряду с изучением качества среды обитания водных биоресурсов наблюдения по гидрологическим, гидрохимическим, гидробиологическим показателям.

Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения, попадающих в Азовское море, нефть и нефтепродукты (НП) относятся к массированным источникам загрязнения. Источниками нефтяного загрязнения являются речной сток, сточные воды предприятий, расположенных на прибрежных территориях, сбросы буровых растворов и шламов при бурении нефтегазовых скважин, дамлинг загрязненных донных отложений портовых акваторий, атмосферные осадки и эоловые выпадения. Необходимо отметить грязевые вулканы, расположенные в Темрюкском заливе, которые при функционировании неоднократно являлись причиной локального загрязнения моря нефтепродуктами. Например, в октябре 2015 г. произошло извержение вулкана Голубицкий, в результате чего образовался остров из грязевулканического материала. Содержание нефтепродуктов в изверженном материале, по нашим данным, достигало 2 г/кг (Павленко и др., 2017).

Наибольший вклад в нефтяное загрязнение Азовского моря вносит судоходство, интенсивность которого увеличивается наряду с грузооборотом из года в год. Объем перевалки грузов в портах Азово-Черноморского бассейна в 2015 г. составил 203,7 млн т, в том числе сухих грузов — 80,9 млн т, наливных — 122,8 млн т (<http://www.tks.ru/logistics/2015/12/16/0005>). По данным спутникового мониторинга Азовского моря и российского сектора Черного моря, проводимого НИЦ «Планета», на поверхности воды постоянно фиксируются разливы нефтепродуктов, сбрасываемых с судов, проходящих через акватории морей (<http://planet.iitp.ru>). С начала 2000-х гг. на акватории Азовского моря интенсифицировались работы по поиску и разведке углеводородного сырья. Перспективные запасы углеводородов под акваторией восточной половины Азовского моря

оцениваются более чем в 1,5 млрд т на 1 км<sup>2</sup> (Зубков и др., 2006).

Целью настоящей работы является анализ результатов многолетних наблюдений АзНИИРХ за загрязнением среды обитания гидробионтов Азовского моря нефтяными компонентами, включая полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

Оценка состояния бассейна Азовского моря и динамики изменений качества среды обитания осуществляется на основе результатов ежегодных экспедиций комплексного экологического мониторинга, которые проводятся начиная с 1985 г. по настоящее время в различные вегетационные периоды (весной, летом и осенью) на 34 стандартных станциях, охватывающих всю акваторию моря. Станции равномерно расположены на акватории трех районов Таганрогского залива и пяти районов собственно моря. Границы каждого района залива и собственно моря приняты постоянными, соответственно, доли площадей отдельных районов и объемов их водных масс в общей морфометрии моря тоже постоянны. Это позволяет получать не только среднеарифметические, но и средневзвешенные данные по пространственно-временному распределению контролируемых токсикантов по акватории Таганрогского залива, собственно моря и моря в целом. Средневзвешенные концентрации контролируемых веществ в воде и донных отложениях залива и собственно моря рассчитываются, исходя из среднеарифметических концентраций в каждом районе и коэффициентов, учитывающих доли водных масс и площадей дна этих районов.

При проведении работ по мониторингу загрязнения моря используются методики, включенные в Государственный реестр методик и допущенные для государственного экологического контроля и мониторинга объектов окружающей среды.

Концентрации нефтепродуктов в воде и донных отложениях оценивали по сумме

основных нефтяных компонентов (углеводородов и смолистых веществ) в соответствии с методиками, зарегистрированными в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, под шифрами ФР.1.31.2005.01511<sup>1</sup> и ФР.1.29.2012.12493<sup>2</sup>.

Методики основаны на экстракции нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, из донных отложений — ацетоном и хлороформом; концентрировании экстракта, хроматографическом разделении на отдельные нефтяные компоненты (углеводороды и смолистые вещества) в тонком слое оксида алюминия и их количественном определении. Определение количества углеводородов в воде проводили комбинированным спектрофотометрическим методом, основанном на измерении поглощения элюатов углеводородов одновременно в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, что позволяет учитывать как ароматическую, так и парафино-нафтеновую фракции независимо от их соотношения в исследуемой пробе. Определение смолистых веществ и углеводородов в донных отложениях проводили методом люминесцентной спектроскопии. Содержание нефтяных компонентов определяли с использованием ИК-спектрофотометра IR-270-50 («HITACHI», Япония), УФ-спектрофотометра UV-2450 («SHIMADZU», Япония) и спектрофлуорометра RF-5301 PC («SHIMADZU», Япония).

Определение н-парафинов ( $C_{14}$ — $C_{34}$ ) в воде и донных отложениях проводили в соответствии с методиками ФР.1.31.2013.16638<sup>3</sup> и ФР.1.31.2010.08907<sup>4</sup>. Методики основаны на извлечении н-парафинов из воды экстракцией н-гексаном, из донных отложений — последовательной 3-кратной экстракцией ацетоном и н-гексаном и отделении водно-ацетонового слоя, очистке экстракта от мешающих анализу природных органических соединений, концентрировании экстракта с последующим газохроматографическим определением. Содержание н-парафинов определяли на газовом хроматографе «КРИСТАЛЛ 2000М» («ХРОМАТЭК», Россия) с капиллярной колонкой длиной 25 м и пламенно-ионизационным детектором.

Определение полициклических ароматических углеводородов (нафталин, бифенил, 2-метилнафталин, флуорен, аценафтен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(b) флуорантен, бенз(k) флуорантен, бенз(a) пирен, дибенз(a, h) антрацен, бенз(g, h, i) перилен) в воде проводили согласно ФР.1.31.2007.03947<sup>5</sup>, в донных отложениях — ФР.1.31.2007.03548<sup>6</sup>. Методики основаны на экстракции ПАУ из воды и донных отложений н-гексаном, очистке экстрактов в тонком слое оксида алюминия и определении количества индивидуальных ПАУ методом обращенно-фазной высокоэффективной жидкостной хроматографии. В работе использовали жидкостный хрома-

<sup>1</sup>Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод.

<sup>2</sup>Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов люминесцентным методом.

<sup>3</sup>Методика измерений массовой концентрации н-парафинов в природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых водах МИ методом газожидкостной хроматографии.

<sup>4</sup>Методика выполнения измерений массовых долей н-парафиновых углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии.

<sup>5</sup>Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

<sup>6</sup>Методика выполнения измерений массовой доли полициклических ароматических углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов.

тограф Beta-10 PLUS («ЕКОМ», Чехия), снабженный колонкой с обращенной фазой  $C_{18}$  и люминесцентным детектором RF-5301 PC («Shimadzu», Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

За весь период наблюдений (1985–2016 гг.) концентрации нефтепродуктов в отдельных пробах воды Азовского моря варьировали от  $<0,015$  мг/л до аномально высокого значения — 5,26 мг/л. Среднегодовые значения концентраций НП в эти годы находились в диапазоне 0,23–0,54 мг/л, т. е. превышали предельно допустимую концентрацию (ПДК) в 4,8–10,8 раза. Максимальное загрязнение моря отмечалось в 1985–1988 гг., когда превышение ПДК НП (0,05 мг/л) регистрировалось во всех проанализированных пробах воды, отобранных по всей акватории моря (рис. 1).

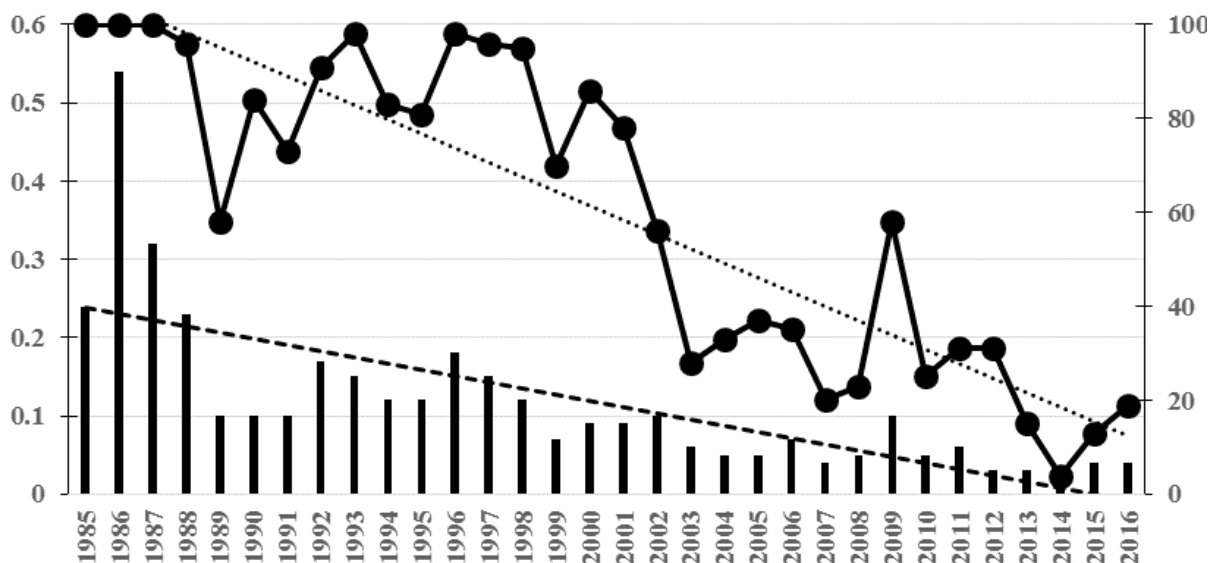
В эти годы загрязнение моря было высоким и по другим показателям — пестицидам и ряду тяжелых металлов (меди, свинца, кадмия, ртути), что несомненно

внесло свой вклад в снижение продуктивности Азовского моря: уловы рыбы в море сократились со 150–220 тыс. т в 1960–1980-е гг. до 15–20 тыс. т к концу XX столетия (Кленкин и др., 2007).

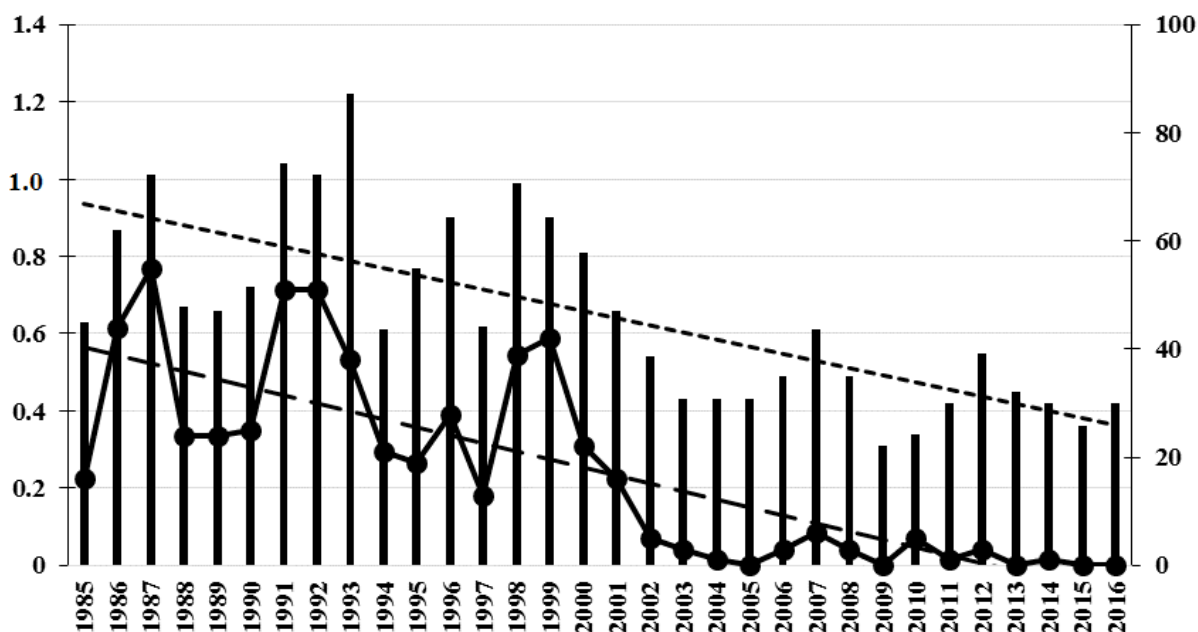
В 1989–2002 гг. интенсивность загрязнения в среднем снизилась до 1,8–3,4 ПДК, но превышение ПДК отмечалось в значительном количестве проанализированных проб — от 73 до 98% (за исключением 1989 и 2002 гг., когда частота встречаемости проб воды с превышением ПДК составила 56–58%).

Начиная с 2003 г. отмечено уменьшение загрязнения моря до 0,8–1,2 ПДК.

Только в 2006 и 2009 гг. среднегодовые концентрации НП составили более высокие значения — 1,4 и 2,0 ПДК. Увеличение среднегодовых концентраций произошло за счет локального нефтяного загрязнения в 2006 г. западного района Таганрогского залива и северо-восточной части собственно моря, в 2009 г. — западного и южного районов собственно моря. В последние пять лет наблюдений (2012–2016) среднегодовые концентрации НП находятся на уровне 0,4–0,8 ПДК, а частота встречаемости проб воды, в кото-



**Рис. 1.** Динамика нефтяного загрязнения водной толщи Азовского моря и частоты встречаемости проб, в которых концентрации нефтепродуктов превышали предельно допустимые концентрации (ПДК), в период 1985–2016 гг.; по оси ординат слева: концентрация нефтепродуктов в воде, мг/л (■) и линейная,  $R^2 = 0,5253$  (---); по оси ординат справа: частота встречаемости проб с превышением ПДК, % (-●-) и линейная,  $R^2 = 0,7697$  (···).



**Рис. 2.** Динамика нефтяного загрязнения донных отложений Азовского моря и частоты встречаемости проб, в которых концентрации нефтепродуктов превышали 1 г/кг сухой массы, в период 1985–2016 гг.; по оси ординат слева: концентрация нефтепродуктов в воде, г/кг сухой массы (■) и линейная,  $R^2 = 0,5164$  (---); по оси ординат справа: доля проб с концентрацией нефтепродуктов >1/кг сухой массы, % (●) и линейная,  $R^2 = 0,6128$  (—).

рых концентрации НП превышают ПДК, составляет от 4 до 31% от всех исследуемых проб воды (рис. 1).

Согласно полученным данным, в течение рассматриваемого периода отмечены устойчивые тренды уменьшения уровня нефтяного загрязнения воды Азовского моря и частоты встречаемости проб, в которых концентрации НП находятся ниже ПДК (рис. 1). Уменьшение загрязнения воды моря обусловлено в первую очередь спадом производства, начавшимся в 1990-е гг.

В отличие от водной толщи в донные отложения поступают в основном трансформированные НП, содержащие более устойчивые к процессам деградации компоненты, поэтому динамика нефтяного загрязнения осадков заметно отличается от таковой загрязнения воды. Концентрации НП в отдельных пробах донных отложений моря за весь период наблюдений варьировали в пределах <0,015–5,49 г/кг сухой массы. Среднегодовые концентрации НП менялись от 0,27 до 1,22 г/кг (рис. 2).

В период 1985–2016 гг. динамика нефтяного загрязнения донных отложений характеризуется волнообразным увеличением и уменьшением концентраций НП. Более высокие концентрации отмечались в 1987, 1993, 1998, 2007, 2012 и 2016 гг., более низкие — в 1985, 1989, 1994, 2004, 2009 и 2015 гг. Общий тренд полученных данных свидетельствует об уменьшении загрязнения донных отложений моря в среднем с 1,0 до 0,4 г/кг (рис. 2). Частота встречаемости концентраций НП более 1 г/кг, при которой возможны проявления сублетальных эффектов — нарушение питания, поведения, физиолого-биохимических функций и др. (Патин 1997), также существенно уменьшилась. В 1985–2001 гг. относительное число проб с концентрацией НП > 1 г/кг варьировало в пределах 13–55%, начиная с 2002 г. уменьшилось до 0–6% (рис. 2).

Анализ массива данных, полученных в период с 1985 по 2016 гг., показал, что уровень нефтяного загрязнения Азовского моря в среднем снизился в 10 раз, что соответству-

ет отмечаемому тренду снижения нефтяного загрязнения Мирового океана. Согласно данным экспертной оценки загрязнения Мирового океана, поступление углеводородов (УВ) антропогенного происхождения за 30 лет (1973–2003) уменьшилось в 4,7 раза (с 6,1 до 1,3 млн т) (Oil in the Sea ... , 2003). Количество же биогенных УВ, входящих в состав органического вещества морских организмов и синтезируемых путем фотосинтеза, не изменилось и оценивается примерно в 10–12 млн т (Пиковский, 1993). В настоящее время независимо от используемого метода определения УВ вклад биогенных УВ не учитывается, поэтому в местах скопления водорослей или в период их цветения и отмирания возможно увеличение количества УВ в море, что может привести в некоторых случаях к имитации загрязнения морской воды нефтью и нефтепродуктами (Миронов, 2006).

Синтез биогенных УВ, образующихся на огромных площадях, сопоставим со скоростью их утилизации, в связи с чем биогенные УВ не только не оказывают вредного воздействия на морскую среду, а наоборот, поддерживают ее стабильность за счет участия в сложных процессах экологического метаболизма в море (Impact ..., 1993; Persistent ..., 2007). В отличие от биогенных антропогенные УВ поступают на ограниченную площадь в короткий промежуток времени, что неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям. В связи с уменьшением нефтяного загрязнения адекватная оценка его уровня может быть получена только с учетом биогенного (природного) углеводородного фона воды и донных отложений исследуемых объектов.

В связи с высокой продуктивностью Азовского моря вопрос дифференциации нефтяных и биогенных УВ особенно актуален, поэтому при обнаружении высоких концентраций НП проводится идентификация происхождения УВ.

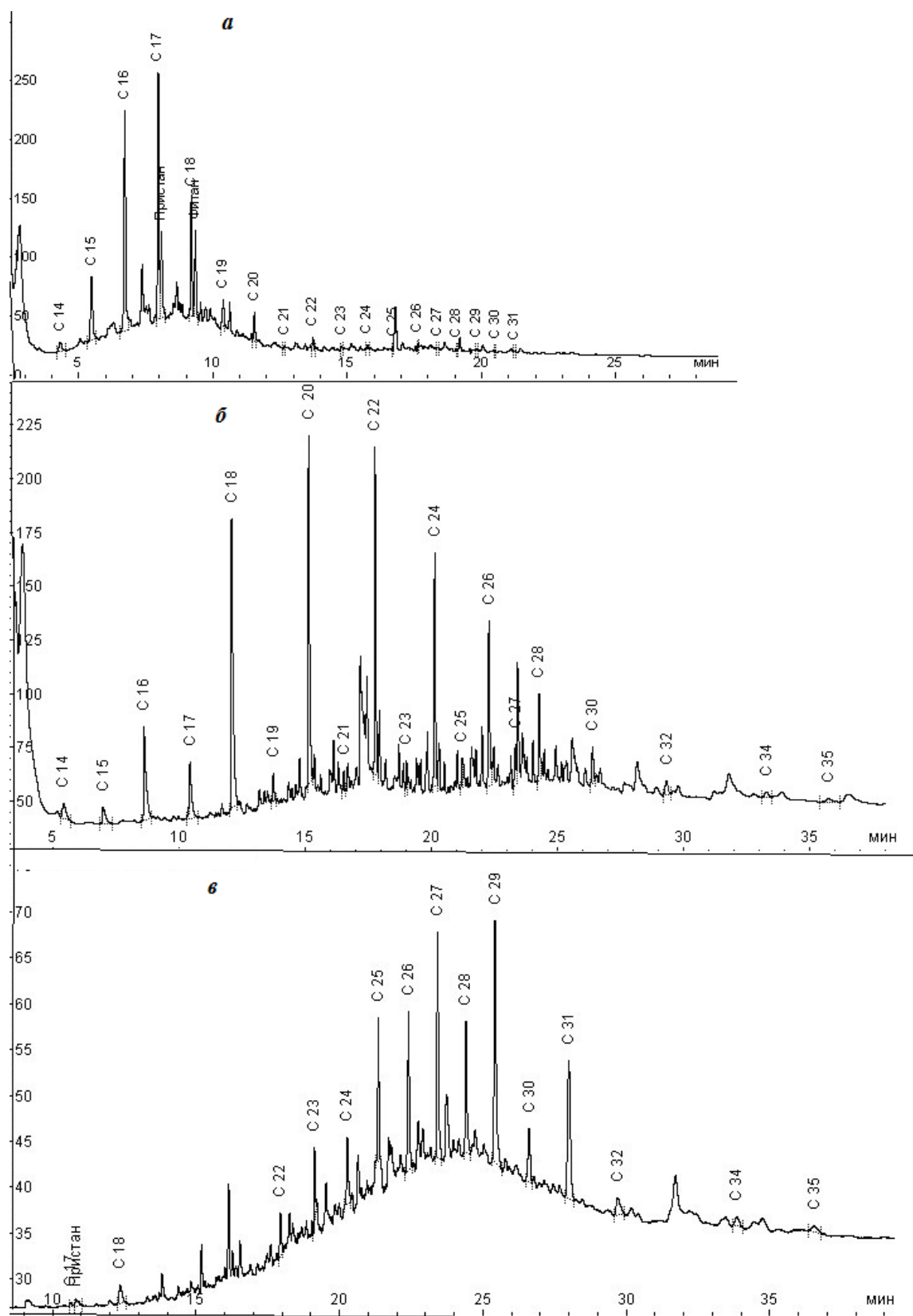
УВ в водных объектах в зависимости от их происхождения можно разделить на четыре группы: 1) нефтяные (антропоген-

ные сбросы с судов, сбросы промышленных сточных вод, ливневые стоки, перенос с атмосферными осадками, аварийные ситуации и др.); 2) автохтонные биогенные, продуцированные планктонными организмами непосредственно в водных объектах; 3) аллохтонные биогенные, источниками которых является растительность терригенного происхождения; 4) петрогенные, связанные с миграционными потоками на морском дне за счет их просачивания по разломам и трещинам из нефтегазоносных структур. По данным Пиковского (1993), поступление нефти за счет просачивания оценивается в среднем около 50% от суммарного потока нефти в Мировой океан.

Для идентификации происхождения УВ используются данные хроматографического анализа н-алканов, которые являются биологическими маркерами (Brocks et al., 1999). Исследование молекулярного состава н-алканов позволяет с достаточной точностью определять генезис УВ.

Равномерное распределение н-алканов, характерное для антропогенных углеводородов при свежем загрязнении сырой нефтью или нефтепродуктами, фиксируется в единичных пробах воды Азовского моря. В большинстве проб воды хроматограммы н-алканов характеризуются наличием «горба» неразделенных, стойких к процессам деградации нафтено-ароматических углеводородов. При высоком содержании фитопланктона хроматограммы характеризуются высоким содержанием в низкомолекулярной области ( $C_{15}$ – $C_{18}$ ) как четных, так и нечетных н-алканов, относящихся к автохтонным биогенным УВ (рис. 3, а), а такие хроматограммы часто фиксируются в Таганрогском заливе при цветении синезеленых водорослей. В летний период, когда интенсифицируются процессы бактериальной трансформации, на хроматограммах преобладают высокомолекулярные четные н-алканы (рис. 3, б).

Характерной особенностью хроматограмм УВ, выделенных из донных отложений моря, является преобладание в высоко-



**Рис 3.** Хроматограммы углеводородов, выделенных: *a* — из воды Таганрогского залива в июле 2012 г.; *б* — из воды Азовского моря в июле 2014 г.; *в* — из донных отложений южного района Азовского моря в 2015 г.

молекулярной области УВ с нечетным числом углеродных атомов —  $C_{25}$ ,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ , присутствующих в восках высших водных растений (рис. 3, в). В донных осадках наряду с н-алканами биогенного происхождения в заметных количествах присутствуют стойкие к процессам деградации нафтно-ароматические УВ, о чем свидетельствует «горб» на хроматограмме.

Наиболее опасными компонентами нефтяного загрязнения являются ПАУ, некоторые из которых обладают канцерогенными и мутагенными свойствами. Из-за высокой устойчивости к процессам биодеградации ПАУ накапливаются и оказывают долговременное необратимое отрицательное воздействие на гидробионты.

По результатам исследований 2005–2016 гг., в воде и донных отложениях Азовского моря идентифицированы нафталин, 2-метилнафталин, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, трифенилен, хризен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен, бенз(g, h, i)перилен. Суммарные концентрации идентифицированных ПАУ в воде и донных отложениях моря варьировали в очень широких пределах: соответственно 0,2–800,0 нг/л и 4,1–927,0 мкг/кг сухой массы (табл. 1). Как в воде, так и в донных отложениях наиболее высокие концентрации ПАУ обнаружены в 2011–2016 гг.

Ни в одной из исследуемых проб концентрации нафталина не превышали ПДК (4000 нг/л), установленную для рыбохозяйственных водоемов. Концентрации бенз(а)пирена также не превышали санитарную норму (5 нг/л) для воды водоемов (табл. 2).

В составе ПАУ в воде и донных отложениях основную массовую долю составляли нафталин и 2-метилнафталин. Доля наиболее опасного ПАУ — бенз(а)пирена — в воде в среднем составляла 0,13%, в донных отложениях — 0,33% от суммы идентифицированных ПАУ. По частоте встречаемости из определяемых ПАУ в воде лидируют флуорантен и хризен. В донных отложениях

в 70–90% исследуемых проб обнаружены 4–6-кольчатые ПАУ (табл. 2).

Поскольку ПДК полиаренов в донных отложениях не установлены, для оценки безопасности ПАУ, обнаруженных в донных отложениях, используются пороговые уровни, при которых токсичное воздействие возможно с вероятностью 10% (порог ERL — effects range-low) и 50% (порог ERM — effects range-medium) (Long et al., 1995; Жилин, 2009). Во всех проанализированных пробах донных отложений концентрации идентифицированных ПАУ были значительно ниже пороговых уровней не только ERM, но и ERL.

В то же время присутствие ПАУ в окружающей среде обусловлено процессами не только антропогенного, но и естественного характера. К углеводородам антропогенного или техногенного происхождения прежде всего относятся ПАУ периконденсированного типа (пирены, бензпирены и т.д.), являющиеся продуктами пиролиза органических веществ. Считается также, что флуорантен и бензфлуорантены распространены в природных объектах, измененных антропогенным воздействием (Ровинский и др., 1988). «Техногенные» полиарены поступают в водные объекты в основном в результате утечек нефти и нефтепродуктов («нефтяные» ПАУ) и при сжигании органического сырья («пирогенные» ПАУ). К природным источникам ПАУ в первую очередь относятся вулканические выбросы, тектонические и гидротермальные поступления из морского дна.

Предложено рассчитывать индекс «техногенности» по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена к сумме концентраций хризена, фенантрена (Ровинский и др., 1988), а также по отношению суммы концентраций бенз(а)пирена, пирена, флуорантена к сумме хризена, фенантрена, нафталина (Немировская, 2004). Однако бенз(а)пирен обладает невысокой стабильностью, плохой растворимостью и относительно низким содержанием в воде и донных осадках. Концентрации же нафталина, напротив, на несколько порядков могут превышать концентрации предложенных выше

**Таблица 1.** Диапазон и средние концентрации суммы идентифицированных полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях Азовского моря в 2005–2016 гг.

Год	Концентрация суммы полициклических ароматических углеводородов			
	в воде, нг/л		в донных отложениях, мкг/кг сухой массы	
	диапазон	в среднем	диапазон	в среднем
2005	1,20–24,2	14,9	15,0–47,8	27,3
2006	10,80–50,1	23,1	14,4–89,4	45,1
2007	0,80–41,1	18,4	13,5–123,0	65,0
2008	0,20–26,6	15,1	4,1–54,3	29,5
2009	3,20–10,6	17,1	20,4–111,0	52,9
2010	8,90–136,0	35,9	12,4–125,0	60,7
2011	18,90–290,0	75,1	38,1–340,0	151,0
2012	34,40–800,0	84,2	64,5–627,0	142,0
2013	2,08–389,0	50,8	14,1–368,0	164,0
2014	7,24–213,0	71,0	56,1–927,0	178,0
2015	1,90–272,0	64,5	17,5–430,0	187,0
2016	2,36–240,0	70,2	24,8–395,0	184,0

**Таблица 2.** Компонентный состав и частота встречаемости индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях Азовского моря в период 2005–2016 гг.

Полициклический ароматический углеводород	Вода			Донные отложения		
	Концентрация, нг/л	Доля, %	Частота встречаемости, %	Концентрация, мкг/кг сухой массы	Доля, %	Частота встречаемости, %
Нафталин	<20,00–370,00	43,48	26	<20,00–210,00	26,20	17
2-метил-нафталин	<20,00–230,00	27,73	28	<20,00–140,00	18,63	14
Флуорен	<1,50–32,00	3,97	25	<1,50–24,00	4,23	17
Фенантрен	<0,50–86,00	3,96	70	<0,50–65,90	5,63	56
Антрацен	<0,20–46,70	2,66	18	<0,20–25,10	4,39	10
Флуорантен	<0,50–210,00	5,85	70	<0,50–110,00	8,68	86
Пирен	<0,05–44,50	1,22	46	<0,05–22,40	2,29	82
Трифенилен	<0,50–160,00	6,51	27	<0,50–144,00	11,36	72
Хризен	<0,05–17,80	1,04	72	<0,05–95,50	7,73	93
Бенз(б)флуорантен	<0,05–25,80	0,79	38	<0,05–66,80	5,98	82
Бенз(к)флуорантен	<0,02–10,00	0,23	55	<0,02–33,70	2,04	92
Бенз(а)пирен	<0,02–2,62	0,13	29	<0,02–6,74	0,33	68
Дибенз(а, h)антрацен	<0,05–6,62	0,43	15	<0,05–14,54	1,16	70
Бенз(g, h, i)перилен	<0,05–7,58	1,00	10	<0,05–14,33	1,35	53

для расчета индекса полиаренов. Поэтому при расчете индекса «техногенности» ПАУ, обнаруженных в воде и донных отложениях Азовского моря, бенз(а)пирен и нафталин не учитывали. Использовали отношение суммы концентраций пирена и флуорантена к сумме концентраций фенантрена и хризена. Индекс «техногенности» в воде Азовского моря за рассматриваемый период изменялся в пределах 0,2–2,2, т.е. в разные годы в воде моря преобладали как антропогенные, так и природные ПАУ. В донных отложениях индекс «техногенности» в среднем составил 1,3, т.е. незначительно преобладали «антропогенные» ПАУ. Четкой зависимости значений индексов в воде и донных отложениях от района моря и от времени наблюдений не отмечено.

### ВЫВОДЫ

1. В период 1985–2016 гг. концентрации нефтепродуктов в воде Азовского моря варьировали в широких пределах: от <0,015 мг/л до аномально высокого значения — 5,26 мг/л. Среднегодовые значения концентраций НП постепенно уменьшились с 0,23–0,54 мг/л в 1985–1989 гг. до 0,02–0,04 мг/л в 2012–2016 гг. Частота встречаемости проб воды, в которых концентрации НП превышают ПДК, снизилась в эти годы со 100% до 4–31% от суммы всех проб.

2. Динамика нефтяного загрязнения донных отложений в период 1985–2016 гг. характеризуется волнообразным увеличением и уменьшением концентраций НП, но общий тренд полученных данных свидетельствует об уменьшении загрязнения донных отложений моря в среднем с 1,0 до 0,4 г/кг. Относительное число проб с концентрацией НП >1 г/кг, при которой возможны проявления сублетальных эффектов, начиная с 2002 г. уменьшилось до 0–6%.

3. Из 16 определяемых ПАУ в воде и донных отложениях Азовского моря основную массовую долю составляли нафталин и 2-метилнафталин. Доля наиболее опасного ПАУ — бенз(а)пирена — в воде в среднем

составила 0,13%, в донных отложениях — 0,33% от суммы идентифицированных ПАУ. По частоте встречаемости из определяемых ПАУ в воде лидируют флуорантен и хризен, в донных отложениях в 70–90% исследуемых проб обнаружены 4–6-кольчатые ПАУ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Жилин А.Ю., Плотицына Н.Ф. Состав, источники и токсикологический потенциал ПАУ в донных осадках Кольского залива Баренцева моря // Изв. ТИНРО. 2009. Т. 156. С. 247–253.
- Зубков М.М., Глумов А.И., Евсюкова И.И. Состояние минерально-сырьевой базы и прогноз нефтедобычи в Краснодарском крае // Нефть и газ юга России, Черного, Азовского и Каспийского морей. Геленджик: Южморгеология, 2006. С. 53–57.
- Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар: Просвещение-Юг, 2007. 324 с.
- Миронов О.Г. Потоки нефтяных углеводородов через морские организмы // Мор. экол. журн. 2006. Т. 5. № 2. С. 5–14.
- Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег-лед-вода, взвесь-донные осадки). М.: Науч. мир, 2004. 328 с.
- Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Елеукий Б.Д. и др. Нефтяные компоненты и тяжелые металлы в выбросах грязевого вулкана «Голубицкий» // Защита окружающей среды в нефтегаз. комплексе. 2017. № 6. С. 29–34.
- Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. М.: Пищепромиздат, 1979. 305 с.
- Патин С.А. Нефть и экология континентального шельфа. М.: Изд-во ВНИРО, 2001. 247 с.
- Пиковский Ю.И. Природные и тех-

ногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.

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

Справочное издание проекта «Моря СССР». Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Т. V. Азовское море. СПб.: Гидрометеиздат, 1991. 237 с.

Brooks J.J., Logan G.A., Buick R., Summons R.E. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes // Science. 1999. V. 285. P. 1033–1036.

Impact of oil and related chemicals

and wastes on the marine environment // GESAMP Rep. Stud. 1993. № 50. 180 p.

Long E.R., MacDonald D.D., Smith S.L., Calder F.D. Incidence of adverse biological effects within of chemical concentrations in marine and estuary sediments // Environ. Manag. 1995. V. 19. P. 81–97.

Oil in the Sea. III. Inputs, fates, and effects. Washington, D.C.: Nat. Acad. Press, 2003. 265 p.

Persistent organic pollution in the Arctic. AMAP Assessment 2002. Oslo: AMAP, 2007. 57 p.

## LONG-TERM DYNAMICS OF OIL POLLUTION OF HYDROBIONTS ENVIRONMENT IN THE AZOV SEA

© 2018 г. L.F. Pavlenko, G.V. Skrypnik, T.L. Klimenko, N.S. Anokhina, V.S. Ekylic, M.V. Sevostyanova, T.O. Barabashin

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

According to the results of studies conducted in the Azov Sea in different seasons of 1985–2016, the pollution dynamics is presented of water and bottom sediments of the oil components, including polycyclic aromatic hydrocarbons. Genesis of hydrocarbons in the aquatic environment and bottom sediments of the Sea of Azov in modern period is considered.

*Keywords:* Azov Sea, pollution, oil products, ПАУ, genesis of hydrocarbons.

*Компьютерная верстка*

М.Е. Котова

Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ №ФС77-45410 от 15 июня 2011 г. в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
Учредитель — ФГБНУ «ВНИРО»

Подписано в печать 22.10.2018 г.

Печать офсетная

Формат бумаги 60×90 1/8

Бумага 70 г/м<sup>2</sup>

Тираж 100 экз.

Редакция журнала «Вопросы рыболовства»  
Тел.: 8 (499) 264-65-33, e-mail: vr@vniro.ru

Отпечатано в ООО «Амирит»,  
г. Саратов, ул. Чернышевского, д. 88.  
Тел. 8 (8452) 24-86-33.