

УДК 504.4.054:550.47

СОДЕРЖАНИЕ И СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ОСАДКАХ В РАЙОНЕ КЕРЧЕНСКОГО ПРОЛИВА

© 2020 г. И. А. Немировская^{1,*}, член-корреспондент РАН П. О. Завьялов¹,
Б. В. Коновалов¹, А. В. Храмова¹

Поступило 16.01.2020 г.

После доработки 13.02.2020 г.

Принято к публикации 17.02.2020 г.

Приведены результаты изучения содержания и состава углеводородов (алифатических УВ – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) во взвеси поверхностных вод и в поверхностном слое донных осадков в апреле и сентябре 2019 г. в Керченском проливе в сравнении с другими районами Черного моря. Несмотря на высокие концентрации АУВ (особенно в водах самого пролива – 110–160 мкг/л) и в песчанистых осадках (16–63 мкг/г), состав алканов не соответствовал нефтяному, из-за быстрой трансформации нефтяных АУВ. Загрязненность вод и осадков пролива нефтяными УВ проявлялась в наличии нафтено-ароматических соединений в составе алканов, доминирование фитана над пристаном, а в составе ПАУ – пирогенных и в меньшей степени нефтяных УВ.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, алифатические и полициклические ароматические углеводороды, Керченский пролив

DOI: 10.31857/S2686739720050175

Керченский пролив – это транспортный коридор между Азовским и Черным морем с интенсивным судоходством, рейдовой перевалкой грузов, и где уже происходили аварийные разливы нефтепродуктов с негативными последствиями [1, 2]. В 2016 г. нефтяные пленки были определены с помощью оптических съемок высокого разрешения французских спутников SPOT-6 и SPOT-7 в районе фарватера и главного судоходного канала [3]. Береговая часть пролива характеризуется высокой плотностью населения и развитой городской и промышленной инфраструктурой. Дополнительное загрязнение акватории вносят дноуглубительные работы, сопровождающиеся выемкой грунта [4].

С целью изучения современного уровня и происхождения углеводородов (алифатических – АУВ и полициклических ароматических – ПАУ) проведено их изучение в апреле и сентябре 2019 г. во взвеси поверхностных вод и донных осадках в акватории Керченского пролива в сравнении с другими районами Черного моря. В исследованиях использовали методы, принятые при анализе нефтяных и биогенных УВ [5, 6]. УВ экстрагировали из проб взвесей (выделенных на фильтры

GF/F) и из фракции донных осадков 0.25 мм метиленхлоридом. АУВ определяли ИК-спектрометрическим методом, ПАУ – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В результате были определены индивидуальные ПАУ, принятые ЕРА США в качестве приоритетных загрязняющих веществ [7]. Подробности методических процедур описаны [5, 6, 8].

В апреле 2019 г. концентрации АУВ в поверхностных водах Керченского пролива оказались наиболее высокими по сравнению с результатами, полученными нами в предыдущие годы в различных районах Черного моря (табл. 1). При среднем содержании 102 мкг/л, в Феодосийском заливе концентрации АУВ изменялись в интервале 70–110 мкг/л, а в Керченском проливе – 110–160 мкг/л (рис. 1а). Повышенная доля АУВ в составе липидов (суммарной экстрагируемой фракции) в среднем 72% может косвенно указывать на влияние нефтяных УВ. Относительное увеличение концентрации АУВ в составе липидов происходит при поступлении нефтепродуктов [8], и в незагрязненных районах в центральной части моря доля АУВ не превышала 38% (табл. 1).

В сентябре 2019 г. исследования охватывали акваторию Керченского предпроливья (рис. 2а). Были сделаны разрезы от мыса Такыл и мыса Панагия и в самом проливе. Несмотря на некоторое снижение концентраций АУВ (табл. 1), их величины оставались довольно высокими. Даже при

¹ Институт океанологии им. П.П. Шишова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: nemir44@mail.ru

Таблица 1. Содержание органических соединений и взвеси в поверхностных водах в различных районах Черного моря

| Год/месяц | УВ, мкг/л | | Липиды, мкг/л | | Хл “а”, мкг/л | | Взвесь, мг/л | |
|--------------------------------------|-----------|--------|---------------|--------|---------------|--------|--------------|--------|
| | интервал | средн. | интервал | средн. | интервал | средн. | интервал | средн. |
| Керченский пролив | | | | | | | | |
| 2019 г., апрель | 69–186 | 102 | 91–266 | 141 | 0.13–2.89 | 0.76 | 0.51–3.21 | 1.39 |
| 2019 г., сентябрь | 55–138 | 93 | 95–213 | 159 | 0.13–1.55 | 0.46 | 0.32–3.48 | 0.99 |
| Феодосийский залив | | | | | | | | |
| 2015 г., май | 14–90 | 35 | 32–213 | 83 | 0.03–0.28 | 0.12 | 0.44–2.38 | 1.20 |
| 2016 г., май | 16–179 | 64 | 54–300 | 131 | 0.21–0.45 | 0.32 | 0.38–1.57 | 0.90 |
| 2016 г., сентябрь | 19–92 | 51 | 47–326 | 134 | 0.17–0.81 | 0.42 | 0.40–2.22 | 1.14 |
| 2017 г., май | 11–29 | 18 | 59–125 | 87 | 0.13–0.26 | 0.20 | 0.28–1.10 | 0.66 |
| Прибрежная акватория Крымского п-ова | | | | | | | | |
| 2018 г., декабрь | 16–51 | 32 | 53–113 | 78 | Не определяли | | 0.16–0.62 | 0.30 |
| Район Туапсе | | | | | | | | |
| 2018 г., май-июнь | 16–275 | 43 | 29–136 | 142 | Не определяли | | 0.47–16.2 | 1.48 |

наиболее низкой концентрации на станциях 12 (56 мкг/л) и 22 (55 мкг/л) они превышали 50 мкг/л – ПДК для нефтяных УВ.

Содержание алканов в большинстве проб колебалось в интервале 0.19–1.05 мкг/л, что составило всего 0.4–0.7% от УВ. Несмотря на столь высокие концентрации АУВ, состав алканов не соответствовал нефтяному (рис. 1б, 1в), для которого характер-

но плавное распределение гомологов. Связано это с тем, что при трансформации нефти в наибольшей степени изменяются количество и состав АУВ [8–10]. Для автохтонных алканов характерны максимумы в низкомолекулярной, а для аллохтонных – в высокомолекулярной областях [8, 10].

Конфигурация хроматограмм алканов и распределение молекулярных маркеров указывали

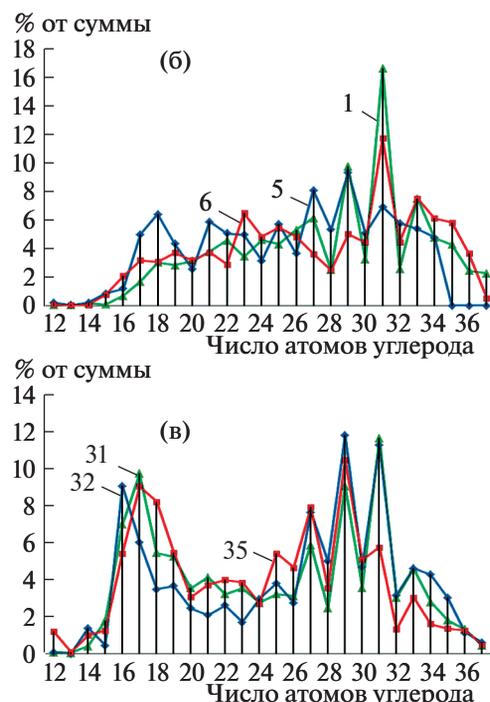
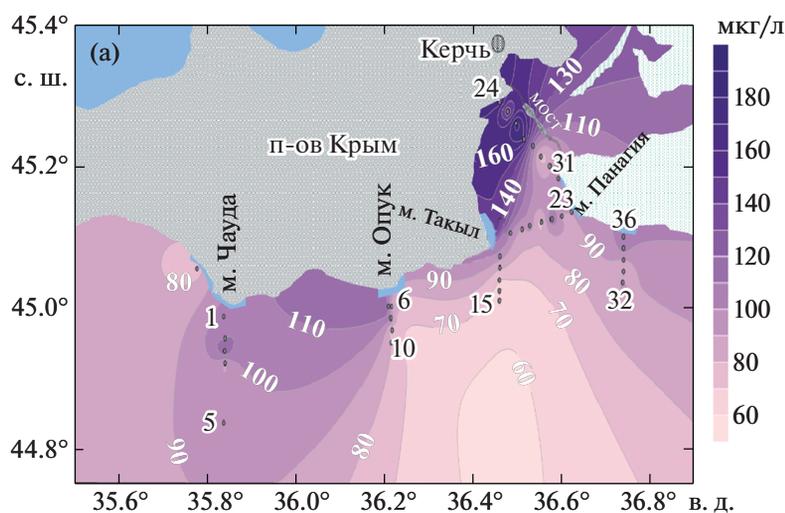


Рис. 1. Распределение алифатических УВ (мкг/л) в поверхностных водах в апреле 2019 г. (а) и состав алканов на отдельных станциях (б, в): 1, 5, 6, 31, 32, 35 – номера станций.

на различный состав АУВ во взвеси поверхностных вод. Распределение алканов в большинстве проб было бимодальным с двумя максимумами (рис. 1в). В низкомолекулярной области доминировали либо четные алканы $n-C_{16}$, $-C_{18}$, $-C_{22}$, повышенные концентрации которых возникают при микробной трансформации УВ, либо $n-C_{17}$, указывающий на включение алканов фито- и зоопланктона [10]. В высокомолекулярной области преобладала серия нечетных гомологов ($n-C_{25}-C_{33}$), с максимумом при $n-C_{31}$. Величина СР1 (отношение нечетных к четным алканам), маркирующая включение терригенных соединений, незначительно больше 1, что характерно для АУВ взвеси, а также для нефтяных УВ [8, 11].

Отношение низко- к высокомолекулярным алканам ($\Sigma(C_{12-24})/\Sigma(C_{25-37})$) изменялось в широком диапазоне: 0.24–1.78. Наличие нафтено-ароматического “горба”, не разрешенного в газовой хроматографии (отношение “горб”/н-алканы изменялось незначительно – от 0.2 до 0.3), может свидетельствовать о высокой степени трансформации нефтяных АУВ. Кроме того, доминирование в их составе фитана (P_f) над пристаном (P_r) также указывает на нефтяное происхождение АУВ (отношение P_r/P_f изменялось от 0.14 до 0.85). Пристан образуется преимущественно в природных процессах из фитола водорослей, а в нефтях выше доля фитана [9].

Содержание ПАУ во взвеси поверхностных вод изменялось в интервале 11–20 нг/л. В их составе доминировали пирогенные соединения – флуорантен (ФЛ) и пирен (П), которые характерны для продуктов горения различных видов топлива. В природных объектах увеличивается относительное содержание фенантрена (Ф) и ФЛ [8, 9, 12]. Отношение ФЛ/П изменялось незначительно (1.32–1.72) и указывало на свежее загрязнение, так как в пробах трансформированных ПАУ это отношение должно быть >4 [13]. По отношению фенантрен/антрацен (Ф/Ан), которое изменялось от 8.8 до 19.2, можно судить о влиянии нефтяных загрязнений на состав ПАУ в водах пролива, так как при значениях >10 оно маркирует нефтяные УВ [13].

Изученные донные осадки были представлены преимущественно заиленными песками, в некоторых случаях с ракушкой и довольно низким содержанием $C_{орг}$ (табл. 2): в среднем 0.49% (апрель) и 0.63% (сентябрь). В южной части Керченского пролива осадки в основном крупнозернистые [5]. В разные сезоны средние концентрации АУВ изменялись от 21 до 38 мкг/г сухого веса (табл. 2). Гранулометрический тип осадков оказывает основное влияние на концентрации органических соединений. Поэтому в распределении $C_{орг}$ и влажности осадков, зависящей от их дисперсности, наблюдалась зависимость: $r(C_{орг}-влажность) =$

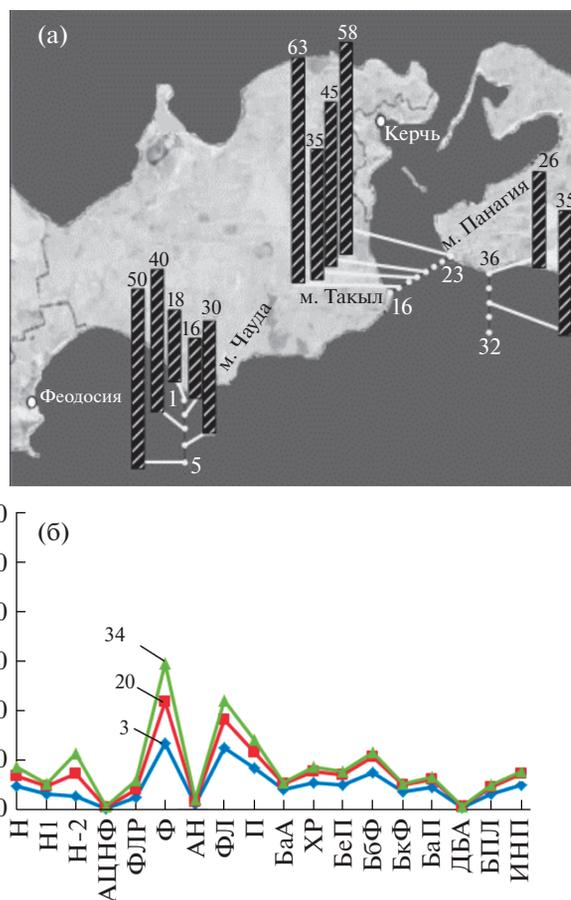


Рис. 2. Распределение в донных осадках в сентябре (а) – алифатических УВ (над прямоугольниками, мкг/г) и состав ПАУ (б). Н – нафталин, Н-1 – 1-метилнафталин, Н-2 – 2-метилнафталин, АЦНФ – аценафтен, ФЛР – флуорен, Ф – фенантрен, АН – антрацен, ФЛ – флуорантен, П – пирен, BaA – бенз(а)антрацен, XР – хризен, BeП – бенз(е)пирен, BбФ – бенз(б)флуорантен, BaП – бенз(а)пирен, BкФ – бенз(к)флуорантен, ДБаА – дибенз(а)антрацен, BПЛ – бенз(г,и)перилен, ИНП – индо(1,2,3)пирен. 3, 20, 34 – номера станций.

$= 0.86$. Несмотря на различные источники АУВ, их трансформация в водной толще и на границе вода–дно также приводит к наличию связей между распределением $C_{орг}$ и УВ, так как в разные сезоны значения r составили 0.79 и 0.85. При переходе от верхнего окисленного (0–0.5 см) к восстановленному (0.5–3 см) слою содержание АУВ так же как $C_{орг}$ уменьшалось, что соответствует обычному распределению этих соединений в донных осадках [8].

При содержании АУВ, превышающем 1% в составе $C_{орг}$, осадки считаются загрязненными [8]. Влияние нефтяных поступлений проявлялось в прибрежных осадках у мыса Чауда (ст. 1 – 2.5%) и у мыса Опук (ст. 6 – 3.7%) от $C_{орг}$. Тем не менее наиболее высокие концентрации в пересчете на сухой осадок (58–63 мкг/г) установлены так же

Таблица 2. Содержание органических соединений в донных осадках

| Год/Месяц | n | Алифатические УВ, мкг/г | | C _{орг} , % | | Алифатические УВ, % C _{орг} | |
|--------------------------------------|----|-------------------------|---------|----------------------|---------|--------------------------------------|---------|
| | | интервал | среднее | интервал | среднее | интервал | среднее |
| Керченский пролив | | | | | | | |
| 2019/04 | 17 | 1–50 | 21 | 0.02–1.34 | 0.49 | 0.35–4.25 | 0.90 |
| 2019/09 | 11 | 16–63 | 38 | 0.12–1.43 | 0.63 | 0.33–2.44 | 0.80 |
| Феодосийский залив | | | | | | | |
| 2015/05 | 9 | 17–80 | 33 | 0.39–1.16 | 0.88 | 0.17–0.73 | 0.35 |
| 2016/05 | 16 | 3–95 | 35 | 0.18–1.30 | 0.92 | 0.11–0.63 | 0.31 |
| 2017/05 | 18 | 9–31 | 26 | 0.42–1.22 | 0.73 | 0.14–0.50 | 0.30 |
| Район Туапсе | | | | | | | |
| 2018/06 | 13 | 5–358 | 67 | 0.04–0.37 | 0.17 | 0.03–14.20 | 2.88 |
| Прибрежная акватория Крымского п-ова | | | | | | | |
| 2017/12 | 5 | 36–64 | 47 | 1.10–4.40 | 3.10 | 0.09–0.28 | 0.17 |
| 2018/12 | 10 | 27–147 | 56 | 0.23–2.06 | 0.23 | 0.17–1.07 | 0.45 |

как и в воде, непосредственно в Керченском проливе (рис. 2а).

Содержание алканов в осадках в среднем изменялось в интервале 1.54 мкг/г (апрель) – 1.62 мкг/г (сентябрь). Более глубокая трансформация АУВ, поступающих в осадки, приводит к тому, что в большинстве проб доминировали высокомолекулярные гомологи. Отношение ($\Sigma(C_{12-24})/\Sigma(C_{25-37})$) в среднем изменялось от 0.69 до 0.72 в разные сезоны, а значения СРІ были значительно выше по сравнению с поверхностными водами (в среднем 2.8–3.5). По этой же причине средние значения отношений Рг/Рф были также выше (0.80 и 1.61), чем во взвеси поверхностных вод.

В большей степени по сравнению с АУВ изменялось содержание в донных осадках ПАУ: 1.2–728 нг/г (в 607 раз). Столь большой диапазон концентраций обусловлен различными источниками полиаренов и изменчивостью индивидуальных соединений в седиментационных процессах. Тем не менее гранулометрический тип осадков, несомненно, оказывает влияние на распределение ПАУ, так как минимальное (на ст. 6, песчаный осадок) и максимальное (на ст. 17, алевритовый ил) содержание совпадали с минимальным (0.017%) и максимальным (1.492%) содержанием C_{орг}.

В составе ПАУ донных осадков так же, как и в воде, доминировали флуорантен и фенантрен. Средние концентрации полиаренов (нг/г) уменьшались в последовательности: флуорантен (345) > фенантен (318) > нафталины (259) > пирен (231) ≥ бенз(б)флуорантен (230) > бенз(е)пирен (183) ≥ хризен (182) > бенз(а)пирен (152) > индопирен (141) > бенз(а)антрацен (138) > бензперилен (98) > флуорен (63) > антрацен (36) > аценафтен(10). Однако, в отличие от поверхностных вод, в осадках значительна доля суммы нафталинов (рис. 2б). Несмотря на небольшую устойчивость нафталинов, повышенная их доля (нафталин+1-метилнафталин+2-метилнафталин) в % от суммы опре-

делена в осадках на ст. 1 (апрель 14.9) и на ст. 34 (сентябрь, 14.8). Увеличение в их составе метилированных гомологов (особенно 2-метилнафталина) может указывать на аккумуляцию осадками нефтяных ПАУ [9, 13].

Средние значения отношения ФЛ/П изменялись в интервале 1.5 (сентябрь)–1.8 (апрель) и незначительно отличались от этих отношений в поверхностных водах (1.5, сентябрь). Последнее может указывать на поступление в осадки уже трансформированных продуктов сгорания топлива. В противоположность алифатическим УВ в донных осадках при переходе от слоя 0–0.5 см к слою 0.5–3 см количество ПАУ возрастало, так как в 50-е годы XX века в связи с использованием в качестве топлива угля, эмиссия полиаренов была выше [12].

Таким образом, поступление нефтяных загрязняющих веществ приводит к высоким концентрациям АУВ, как во взвеси поверхностных вод, так и в донных осадках исследованной акватории. Эти концентрации значительно выше полученных в предыдущие годы в различных районах российского сектора Черного моря (табл. 1). Даже в акватории Туапсе их содержание в среднем составило 43 мкг/л. Наиболее высокие величины АУВ в исследованиях 2015–2016 гг. были установлены нами в районе Феодосии в мае 2016 г. – 64 мкг/л, а наиболее низкие – в мае 2017 г. – 18 мкг/л. Для сравнения в середине апреля 2015 г. в водах Севастопольской бухты концентрация АУВ в придонном слое в среднем составила 200 мкг/л (4 ПДК) и оказалась существенно выше, чем в поверхностном слое 61 мкг/л (1.2 ПДК), а в Цемесской бухте – в среднем 88 мкг/л (1.8 ПДК) [5].

Благодаря гидрофобным свойствам УВ, рост их концентраций обычно наблюдался в районах с повышенным содержанием взвеси [8]. Согласно полученным данным количество минеральной взвеси к сентябрю 2019 г. уменьшилось на 30%, а

концентрации хлорофилла “а” – на 40%; при этом содержание $C_{\text{орг}}$ во взвеси оставалось практически неизменным. Такое поведение $C_{\text{орг}}$, АУВ и взвеси возможно только при постоянном поступлении органических соединений, связанное с нефтяным загрязнением.

Несмотря на столь высокие концентрации АУВ, трансформация нефтяных УВ приводит к радикальному изменению их первоначального состава [10]. В основном, эти процессы происходят за счет потери легких фракций и растворения. Интенсивность бактериальной трансформации увеличивается с ростом температуры воды. В результате во время сентябрьской съемки в поверхностных водах в составе алканов увеличивалась доля четных низкомолекулярных гомологов, что совпадает с данными, полученными ранее для вод Черного моря [6, 10]. Поэтому состав алканов не соответствовал нефтяному. Особенности циркуляции вод в Керченском предпроливье и неоднородность полей скорости в поперечном сечении самого пролива [14] способствуют концентрированию большинства загрязняющих веществ в западной части исследованного района у мысов Чауда и Такыл.

Скорее всего, влияние загрязнений приводит к тому, что даже содержание $C_{\text{орг}}$ в донных осадках в судоходной части пролива превышало в 1.5–2 раза значения, полученные в 70-х годах XX столетия [4]. Этому также способствует пространственная особенность гранулометрического состава донных отложений пролива. В составе более устойчивого углеводородного класса ПАУ влияние загрязняющих веществ проявлялось в большей степени. Их аккумуляция происходило в осадках разреза, пересекающего Керченский пролив, у мысов Чауда и Такыл. При этом маркеры указывали на смешанный состав полиаренов, среди которых доминировали пирогенные, в меньшей степени нефтяные ПАУ. Последнее совпало с данными, полученными в донных осадках румынского сектора Черного моря, где также в качестве источников ПАУ рассматривали продукты сжигания различных видов топлива, поступающих с аэрозолями [15]. При этом осадки черноморского сектора Азии в течение 2011–2012 гг. классифицировали как загрязненные (17%) и сильно загрязненные (65%).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны А.Б. Грабовскому и П.В. Хлебопашеву за помощь в отборе проб и Г.И. Сычковой за помощь в проведении анализов.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проводили в рамках государственного задания (тема № 0128–2019–0011), при поддержке РФФИ (проект 18–05–80049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матишов Г.Г., Инжебейкин Ю.И., Савицкий Р.М. Воздействие на среду и биоту аварийного разлива нефтепродуктов в Керченском проливе в ноябре 2007 г. // Водные ресурсы. 2013. Т. 40. № 3. С. 259–273.
2. Керченская авария: последствия для водных экосистем. Ростов н/Д: ФГУП АЗНИИРХ, 2008. 232 с.
3. Иванов А.Ю., Кучейко А.А., Филимонова Н.А. и др. Пространственно-временное распределение пленочных загрязнений в Черном и Каспийском морях по данным космической радиолокации: сравнительный анализ // Исследование Земли из космоса. 2017. № 2. С. 13–25.
4. Овсяный Е.И., Коновалов С.К., Митропольский А.Ю. и др. Органический углерод и карбонатность современных донных отложений Керченского пролива // Геохимия. 2015. № 12. С. 1120–1131.
5. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник 2015 / Под ред. Коршенко А.Н. М.: Наука, 2016. 184 с.
6. Немировская И.А., Онегина В.Д., Коновалов Б.В. Углеводороды во взвеси и осадках различных районов российского сектора Черного моря // МГЖ. 2017. № 4. С. 48–60.
7. Monitoring of hazardous substances in the White Sea and Pechora Sea: harmonisation with OSPAR's Coordinated Environmental Monitoring Programme (CEMP) Tromsø: Akvaplan-niva, 2011. 71 p.
8. Немировская И.А. Нефть в океане (загрязнение и природные потоки). М.: Научный мир, 2013. 432 с.
9. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). Chapter 4. Sources, Inputs and Concentrations of Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and other Contaminants Related to Oil and Gas Activities in the Arctic. Oslo: AMAP, 2007. 87 p.
10. Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г. и др. Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей // Экологическая химия. 2017. Т. 26. № 2. С. 101–108.
11. Wakeham S.G. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Black Sea // Mar. Chem. 1996. V. 53. № 2. P. 187–205.
12. Saliot A., Goutx M., Fefrier A., et al. Organic sedimentation in the water column in the Arabian Sea; relationship between the lipid composition of small and large-size, surface and deep particle // Mar. Chem. 1982. V. 11. № 3. P. 257–278.
13. Хаустов А.П., Редина М.М. Геохимические маркеры на основе соотношений концентраций ПАУ в нефти и нефтезагрязненных объектах // Геохимия. 2017. № 1. С. 57–67.
14. Ижицкий А.С., Завьялов П.О. Гидрофизическое состояние вод Феодосийского залива в мае 2015 г. // Океанология. 2017. Т. 57. № 4. С. 538–545.
15. Țigănuș M., Coatu V., Lazăr L., et al. Identification of the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments from the Romanian Black Sea Sector // Cercetări Marine. 2013. № 43. P. 187–196.

CONTENT AND COMPOSITION OF HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS IN THE KERCH STRAIT AREA

**I. A. Nemirowskaya^{a,#}, Corresponding Member of the RAS P. O. Zavyalov^a,
B. V. Konovalov^a, and A. V. Khramtsova^a**

^a *Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences ("IO RAS"), Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: nemir44@mail.ru*

The results of studying the content and composition of hydrocarbons (aliphatic – AHCs and polycyclic aromatic – PAHs) in the surface layer of water (suspended particulate matter) and bottom sediments in April and September 2019 in the Kerch Strait in comparison with other areas of the Black Sea are presented. In spite of the high concentrations of AHC (especially in the waters of the strait itself – 110–160 µg/l) and in sandy sediments (16–63 µg/g), the composition of alkanes did not correspond to oil, due to the rapid transformation of oil AHC. Pollution of the strait and sediments by oil HC was turned out in the presence of naphthenic-aromatic compounds in the alkanes, dominance of phytane over the pristane and in the composition of PAHs – pyrogenic and to a lesser extent oil HC.

Keywords: aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons, oil pollution, suspended particulate matter, bottom sediments, the Kerch Strait