

Первые данные об углеводородном составе воды, донных отложений Северо-Крымского канала и почв прилегающих сельскохозяйственных угодий

О. В. Соловьёва, Е. А. Тихонова *

ФГБУН ФИЦ Институт биологии южных морей
имени А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, Россия

* e-mail: tihonova@mail.ru

Аннотация

Проведено исследование количественных и качественных показателей углеводородного состава воды, донных отложений Северо-Крымского канала и почвы прилегающих земель сельскохозяйственного назначения в период наполнения канала водой после восьмилетнего перерыва. Материалом для исследования послужили пробы воды, донных отложений и почвы, отобранные весной 2022 г. При планировании пробоотбора учитывались пути поступления углеводородов в канал: непосредственно с днепровской водой, выпадение с атмосферными осадками и поступление со смывом с близлежащих территорий. Качественный и количественный состав углеводородов в воде, донных отложениях и почве определяли методом газовой хроматографии на базе НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Для идентификации вероятных источников исследуемого класса веществ использовали биогеохимические маркеры происхождения углеводородов. Полученные концентрации алифатических углеводородов в воде ($0.032 \pm 0.006 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) исследуемого участка Северо-Крымского канала не превышают предельно допустимые значения ($0.05 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и близки к значениям, характерным для незагрязненных акваторий. Содержание углеводородов в донных отложениях канала ($30 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ воздушно-сухого донного осадка) и на прилегающих полях ($18.1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ воздушно-сухого донного осадка) также подтверждало отсутствие высоких уровней загрязнения. В воде канала идентифицированы н-алканы в диапазоне C_{17} – C_{32} , в донных отложениях и грунтах прилегающих территорий диапазон н-алканов был C_{17} – C_{33} . Состав н-алканов и значения биогеохимических маркеров в воде указывают на смешанную природу углеводородов с преобладанием соединений аллохтонного происхождения, смываемых с территории водосборного бассейна нижнего течения Днепра. Состав н-алканов и маркеры, рассчитанные для донных отложений и почв, были характерными для грунтов степных районов и имели существенное сходство с ними.

Ключевые слова: углеводороды, вода, донные отложения, почва, Северо-Крымский канал

©Соловьёва О. В., Тихонова Е. А., 2023



Контент доступен по лицензии Creative Commons Attribution-Non Commercial
4.0 International (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0
International (CC BY-NC 4.0) License

Благодарности: авторы выражают благодарность ведущим инженерам отдела радиационной и химической биологии ФИЦ ИнБЮМ И. Н. Мосейченко и Д. Б. Евтушенко за помощь в отборе проб. Работа выполнена в рамках гранта РФ «Роль оросительной системы Северо-Крымского канала в процессах переноса долгоживущих радионуклидов чернобыльского происхождения, тяжелых металлов, а также углеводородов с днепровской водой на поливные сельхозугодья Крыма» № 23-26-00128.

Для цитирования: Соловьева О. В., Тихонова Е. А. Первые данные об углеводородном составе воды, донных отложений Северо-Крымского канала и почв прилегающих сельскохозяйственных угодий // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2023. № 2. С. 120–133. EDN OTZUKF. doi:10.29039/2413-5577-2023-2-120-133

The First Data on the Hydrocarbon Composition of Water, Bottom Sediments of the North Crimean Canal and Soils Adjacent to Agricultural Land

O. V. Soloveva, E. A. Tikhonova *

A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol, Russia

* e-mail: tihonova@mail.ru

Abstract

The paper presents the results of quantitative and qualitative indicators of the hydrocarbon composition of water, bottom sediments of the North Crimean Canal and soil from adjacent agricultural lands during filling the canal with water after an eight-year break. The material for the study was water, bottom sediments and soil samples taken in the spring of 2022. When planning sampling, the ways of hydrocarbon entry into the canal were taken into account: directly with the Dnieper water, with atmospheric precipitation, and with washout from nearby territories. The qualitative and quantitative composition of hydrocarbons in water, bottom sediments, and soil was determined by gas chromatography in the Scientific and Educational Center for Collective Use «Spectrometry and Chromatography» of IBSS. To identify probable sources of the studied class of substances, biogeochemical markers were used. The obtained concentrations of aliphatic hydrocarbons in water ($0.032 \pm 0.006 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) of the studied section of the North Crimean Canal did not exceed the maximum permissible values ($0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) and were close to the values typical for unpolluted water areas. The hydrocarbon content in the bottom sediments of the canal ($30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ air-dry bottom sediments) and in adjacent fields ($18.1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ air-dry bottom sediments) also indicated the absence of high pollution levels. In the canal water, n-alkanes were identified in the C_{17} – C_{32} range; in the bottom sediments and soils of adjacent territories, the n-alkane range was C_{17} – C_{33} . The composition of n-alkanes and the values of biogeochemical markers in water indicated a mixed nature of hydrocarbons with a predominance of compounds of allochthonous origin washed away from the drainage basin of the lower Dnieper. The composition of n-alkanes and the markers calculated for the bottom sediments and soils were typical for the soils of the steppe regions and were significantly similar to them.

Keywords: hydrocarbons, water, bottom sediments, soil, North Crimean canal

Acknowledgements: The authors are grateful to I. N. Moseichenko and D. B. Yevtushenko, the leading engineers of the Department of Radiation and Chemical Biology IBSS, for their assistance in sampling. The work was performed under RNF grant on topic no. 23-26-00128 “The role of the irrigation system of the North-Crimean Canal in processes of the transfer of long-lived radionuclides of the Chernobyl origin, heavy metals, and hydrocarbons with the Dnieper water to the irrigated farmlands of Crimea”.

For citation: Soloveva, O.V. and Tikhonova, E.A., 2023. The First Data on the Hydrocarbon Composition of Water, Bottom Sediments of the North Crimean Canal and Soils Adjacent to Agricultural Land. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (2), pp. 120–133. doi:10.29039/2413-5577-2023-2-120-133

Введение

На территории Республики Крым в качестве трактов водоснабжения используются Северо-Крымский канал (СКК) и его ответвления, каналы мелиоративных систем, водоподающие сооружения питьевых водозаборов поверхностных и подземных водоисточников, водопроводные сети¹⁾.

СКК проектировался и был построен не только для мелиорации земель, но и для водоснабжения населения. В настоящее время он представляет собой разветвленную сеть магистральных и межхозяйственных каналов, водохранилищ, сотен насосных станций и гидротехнических сооружений. Канал выходит из Каховского водохранилища и через Перекопский перешеек достигает Керчи. Его протяженность от г. Новая Каховка (Херсонская область) до г. Керчи (Республика Крым) составляет 405 км, длина магистрального канала и его ответвлений превышает 10 тыс. км¹⁾.

Ширина канала варьируется от 15 до 150 м, глубина достигает 7 м. Максимальная пропускная способность – $300 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, на границе с Республикой Крым она составляет¹⁾ $225 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В периоды полноценного функционирования СКК обеспечивал до 85 % общего объема водопотребления полуострова, из которого почти 80 % составляло водопотребление агропроизводства. Большая часть поливной воды (около 60 %) расходовалась на выращивание риса [1].

В годы успешного развития мелиоративного водохозяйственного комплекса площадь орошения достигала без малого 400 тыс. га. В 2014 г. подача днепровской воды по Северо-Крымскому каналу была прекращена. С 2015 по 2022 г. трасса СКК использовалась для подачи воды в наливные водохранилища из Нежинского, Просторненского и Новогригорьевского водозаборов подземных вод, а также из водозаборов Белогорского и Тайганского водохранилищ, поступающей по руслу р. Бююк-Карасу, для обеспечения питьевых и хозяйственно-бытовых нужд населения Феодосийско-Судакского и Керченского регионов и ряда населенных пунктов Ленинского района. С 2022 г. подача днепровской воды в СКК возобновлена, что, несомненно, положительно сказывается на обеспечении полуострова водой. При этом неудовлетворительное техническое состояние СКК приводило и приводит к значительным потерям воды при транспортировке, к подтоплению территорий и засолению почв на близлежащих участках¹⁾ [1].

При запуске днепровской воды по каналу важен контроль качества не только воды в самом канале, но и почв после орошения. Углеводороды (УВ) в почвах представляют собой широкий комплекс соединений, изучению которых в последнее время уделяется большое внимание в связи с их глобальным распространением и влиянием на состояние самих почв, а также

¹⁾ Гидрогеология СССР. Том 8. Крым / Под ред. В. Г. Ткачука. Москва : Недра, 1971. 364 с. URL: <https://www.geokniga.org/books/1762> (датаобращения: 01.06.2023).

окружающей среды в целом, включая человека. Кроме того, УВ могут служить индикаторами современных геохимических процессов в ландшафтах, поэтому очень важно изучать качественный и количественный состав УВ в средах для повышения эффективности экологических прогнозов и экологического мониторинга [2].

Исследование коллективом авторов [2] образцов почв, отобранных с участков с разной степенью антропогенной нагрузки и различными процессами почвообразования, показало, что данные об *n*-алканах в почвах обладают определенным индикационным потенциалом для идентификации природных и техногенных процессов, влияющих на углеводородное состояние почв. При этом для водных экосистем *n*-алканы широко используются в качестве индикатора биогеохимических процессов трансформации органического вещества [3]. Биогеохимические процессы с участием УВ, происходящие в подобных водоемах, в частности после паузы в их функционировании, изучены мало.

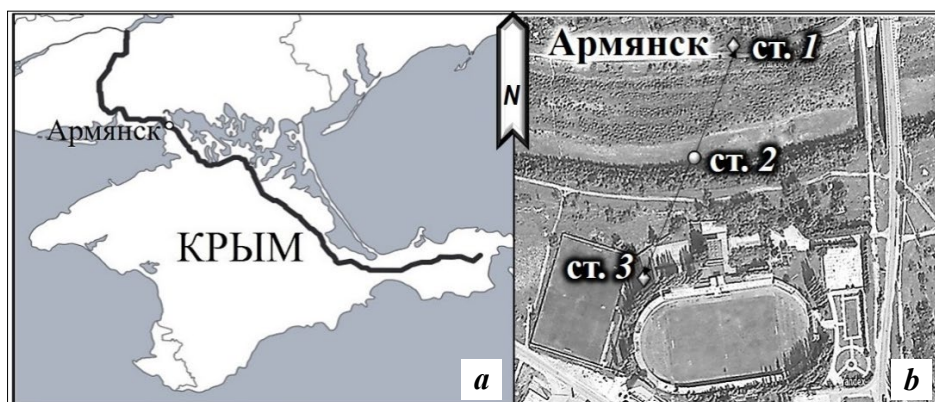
В связи с этим возникла необходимость получения информации о безопасности и качестве днепровской воды, пришедшей по руслу канала, и возможности ее использования в орошаемой земледелии. Сразу после наполнения русла СКК водой были проведены исследования, призванные предоставить информацию о текущем состоянии окружающей среды и стать базой для дальнейших наблюдений.

Целью настоящего исследования является изучение количественных и качественных показателей углеводородного состава воды, донных отложений СКК и почвы прилегающих земель сельскохозяйственного назначения в период наполнения канала водой после восьмилетнего перерыва.

Материал и методика исследований

Материалом для исследования послужили пробы воды, донных отложений и почвы, отобранные весной 2022 г. При планировании пробоотбора учитывались пути поступления УВ в канал: непосредственно с днепровской водой, с атмосферными осадками и со смывом с близлежащих территорий. Поэтому отбор проб воды проводился вдоль канала по ходу движения воды с разреза, относящегося к крупному промышленному городу Крыма – Армянску (рис. 1). Поперечный разрез включал три станции отбора воды с учетом смыва с обоих берегов и интенсивного потока воды в канале: ст. 1 – левый берег, ст. 2 – серединная часть и ст. 3 – правый берег. Донные отложения отбирались ручным пробоотборником непосредственно в канале, почва – с прилегающей территории. Транспортировка материала осуществлялась в день отбора в специальных емкостях.

В соответствии с ФР.1.31.2010.08907 «Методика выполнения измерений массовой доли *n*-парафиновых углеводородов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов методом газожидкостной хроматографии» почву и донные отложения высушивали в лаборатории в естественных условиях, затем перетирали вручную в фарфоровой ступе и просеивали через сито с диаметром ячеек 0.25 мм. 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,



Р и с . 1 . Схема СКК (а) и станции отбора проб воды, донных отложений и почвы СКК, весна 2022 г. (b)

Fig. 1. Map of the North-Crimean Canal (a) and sampling stations for water, bottom sediments and adjacent soil, spring 2022 (b)

заполненной оксидом алюминия, для удаления полярных соединений. Полученный экстракт концентрировали до 1 мл.

УВ экстрагировали гексаном в лабораторных условиях из воды объемом 1 л. Аликвотную часть сконцентрированного экстракта (1 мкл) для всех исследуемых объектов вводили микрошприцем в нагретый до 250 °С испаритель газового хроматографа «Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке TR-1MS длиной 30 м, диаметром 0.32 мм и толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм (*Teruo Scientific*). Температура колонки программировалась от 70 до 280 °С (скорость подъема температуры 8 °С·мин⁻¹). Поток газа-носителя (азот) в колонке – 2.5 мл·мин⁻¹ без деления потока. Температура детектора 320 °С.

Количественное определение содержания УВ проводили путем абсолютной калибровки пламенно-ионизационного детектора смесью УВ (стандартный образец *ASTMD 2887 Reference Gas Oil* (фирма *SUPELCO*, США)), n-алканов – по стандартному образцу парафиновых УВ в гексане с массовой концентрацией каждого компонента 200 мкг·мл⁻¹, пристана + фитана – 100 мкг·мл⁻¹ в гексане (фирма *SUPELCO*, США).

Определение УВ и n-алканов проводили на базе НОЦКП «Спектрометрия и хроматография» ФИЦ ИнБЮМ. Для обработки результатов при определении концентраций УВ использовали программное обеспечение «Хроматэк Аналитик 3.0» (метод абсолютной калибровки и процентной нормализации).

Углеводородные маркеры использовали для идентификации вероятных источников УВ. В ходе работы был использован ряд соотношений, позволяющих судить о биогенном или петрогенном происхождении n-алканов, а также в какой-то мере дифференцировать их автохтонное или аллохтонное происхождение. Указанные соотношения рассчитывали для каждой пробы. Используемые для расчета диагностические индексы с целью определения источников поступления органических соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Диагностические молекулярные соотношения и интерпретация их значения

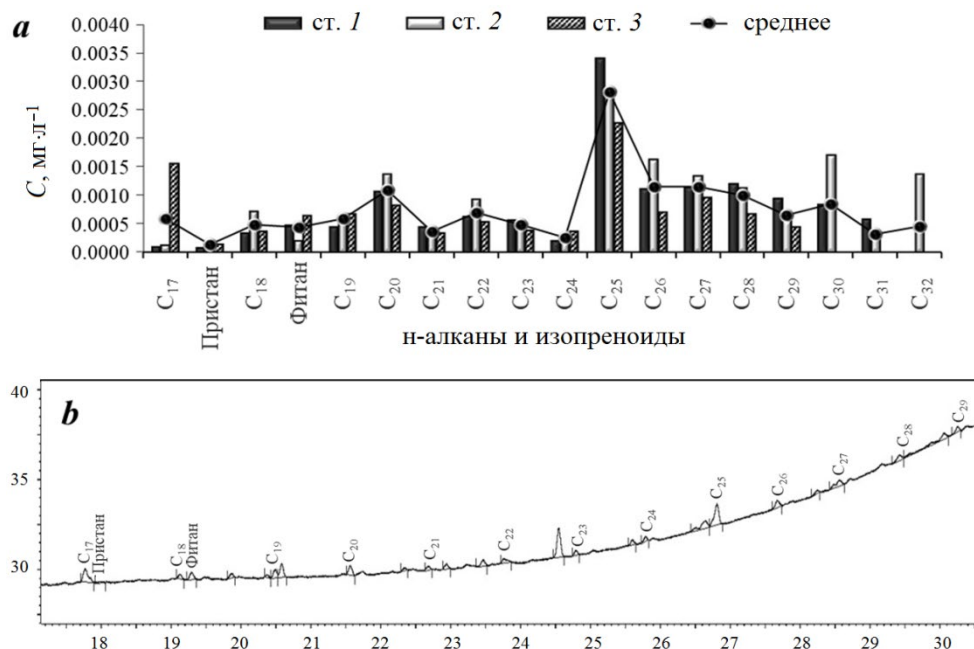
Table 1. Diagnostic molecular ratios and their value interpretation

Расчетная формула / Calculation formula	Значение индекса Index value	Источник поступления / Entry source	Работа / Work
$LWH/HWH = \frac{\sum(C_{11} - C_{21})}{\sum(C_{22} - C_{35})}$	> 1	Нефтяной / Oil	[4]
	< 1	Терригенный, высшая растительность / Terrigenous, higher plant	
C_{31}/C_{19}	< 0.4	Автохтонное вещество / Autochthonous matter	[5]
	> 0.4	Аллохтонное вещество / Allochthonous matter	
$CPI_1 = \frac{(1/2)\{(C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21}) / (C_{14} + C_{16} + C_{18} + C_{20}) + (C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21}) / (C_{16} + C_{18} + C_{20} + C_{22})\}}{2}$	< 1	Интенсивная микробиальная трансформация УВ / Intense microbial transformation of hydrocarbons	[6–8]
	около 1	Нефтяной или биodeградация / Oil or biodegradation	
	< 1	Биогенный / Biogenic	
$CPI_2 = \frac{(1/2)\{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) \cdot (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33} + C_{35}) \cdot (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})\}}{2}$	5–10	Высшая наземная растительность / Higher ground plant	
	0.5–1	Смешанный / Mixed	
$TMD = \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{15} + C_{17} + C_{19} + C_{21} + C_{23})}$	> 1	Наземная растительность / Ground vegetation	[9]
	< 0.4	Преобладание древесной растительности / Tree vegetation predominance	[10–12]
> 0.4	Преобладание травянистой растительности / Herbaceous vegetation predominance		
Pr/Ph	> 1	Биогенный / Biogenic	[13–15]
	< 1	Нефтяной / Oil	

Результаты и обсуждение

УВ в воде СКК. Концентрация УВ в воде исследуемого участка СКК в среднем составляла 0.032 ± 0.006 мг·л⁻¹. Полученные показатели ниже предельно допустимых концентраций (ПДК) для водоемов рыбохозяйственного значения (0.05 мг·л⁻¹), но несколько выше показателей для малозагрязненных акваторий [7]. Содержание н-алканов в воде СКК было в диапазоне 0.010 – 0.016 при среднем 0.013 ± 0.003 мг·л⁻¹.

Во всех пробах зафиксированы н-алканы в диапазоне C₁₇–C₂₉ (рис. 2, *a*). В двух пробах присутствовал C₃₀. В одной пробе удалось идентифицировать C₃₂. Во всех трех пробах доминирующим гомологом было соединение C₂₅ (18–26 %). При этом доля других н-алканов не превышала 11 %. Н-алкан C₂₅ преимущественно ассоциируют с бактериальной и аллохтонной продукцией [6]. Наряду с наличием пиков C₂₀ и C₂₂, также характерных для микробной продукции, можно говорить об активности микробиологического сообщества в водах канала. Четные н-алканы с высокой молекулярной массой (C₂₈, C₃₀, C₃₂) нередко ассоциируют с сапропелевым веществом, которое формируется за счет органической массы фито- и зообентоса, планктона, низших растений и является автохтонным для водных экосистем [6]. Такие вещества накапливаются в восстановительных условиях. Легкие углеводороды (до C₁₇) не зафиксированы, что говорит об отсутствии свежих нефтяных поступлений. Хроматографически неразделимый фон отсутствовал, что свидетельствует об отсутствии хронического нефтяного загрязнения воды (рис. 2, *b*).



Р и с . 2 . Концентрации (C) н-алканов и изопреноидов (a) и характерная хроматограмма н-алканов (b) в воде СКК, весна 2022 г.

Fig. 2. Concentrations (C) of n-alkanes and isoprenoids (a) and a typical chromatogram of n-alkanes (b) in the water of the North Crimean Canal, spring 2022

Соотношение УВ с малым и большим весом (LWH/HWH) менее 1 демонстрирует, что источник н-алканов – это высшая растительность, водные животные и бактерии [16]. При близости значений данного индекса к единице можно говорить о нефтяном загрязнении, а при значениях, превышающих 2, – о свежем поступлении нефти [11]. Рассчитанный индекс LWH/HWH , по полученным данным, составлял в среднем 0.35, что указывает на биогенную природу УВ.

Индекс нечетности CPI отражает соотношение нечетных и четных н-алканов. В низкомолекулярной ($C < 22$) и высокомолекулярной ($C > 22$) области спектра индексы CPI_1 и CPI_2 имеют различную трактовку, а потому рекомендуется рассчитывать их отдельно [17]. Данный индекс может указывать на биогенное или нефтяное происхождение УВ. Не исключен вклад бактериального сообщества. В нашем случае среднее значение CPI_1 составляет 0.62, а CPI_2 – 0.45, что меньше единицы и свидетельствует о биогенном происхождении УВ (табл. 2).

Соотношение C_{31}/C_{19} – индекс, демонстрирующий соотношение аллохтонных и автохтонных компонентов. Его значение менее 0.4 говорит о преобладании автохтонного вещества, более 0.4 – аллохтонного. В нашем случае среднее значение данного индекса составляет 0.94, что указывает на аллохтонную природу УВ. Соотношение C_{31}/C_{29} , равное 0.63, указывает на преобладание травянистой растительности [18].

Соотношение терригенного вещества с автохтонным оценивает индекс TMD [19]. Значение этого диагностического индекса менее 0.5 говорит о преобладании автохтонного вещества. Диапазон от 0.5 до 1 свидетельствует о смешанном поступлении веществ. В данном исследовании среднее значение этого

Таблица 2. Среднее значение диагностических индексов и происхождение УВ в воде СКК, весна 2022 г.

Table 2. Average values of diagnostic indices and the origin of hydrocarbons in the water of the North Crimean Canal, spring 2022

Индекс / Index	Среднее значение / Average	Происхождение УВ / Hydrocarbon origin
LWH/HWH	0.35	Биогенное / Biogenic
CPI_1	0.62	Биогенное/ Biogenic
CPI_2	0.45	Биогенное/ Biogenic
Pr/Ph	0.40	Нефтяное / Oil
C_{31}/C_{19}	0.94	Аллохтонное / Allochthonous
TMD	3.15	Терригенное / Terrigenous
C_{31}/C_{29}	0.63	Растительное (травянистая растительность) / Plant (herbaceous vegetation)

показателя составляло 3.15, что превышает единицу и указывает на интенсивное поступление терригенного вещества, продуцируемого высшей наземной растительностью (табл. 2). Данный факт является закономерным для речных систем, поскольку их наполнение водами происходит за счет стока с территории водосборного бассейна [18, 20].

Важным диагностическим индексом ²⁾ является отношение пристана, имеющего преимущественно природное происхождение, к фитану, присутствующему в большей мере в нефти [21]. Данное соотношение колебалось от 0.22 до 0.82 при среднем 0.40, что, вероятнее всего, говорит о наличии в воде нефтепродуктов. При этом остальные маркеры диагностируют биогенную природу УВ.

УВ в донных отложениях СКК и почве прилегающих районов. Отложения, отобранные со дна канала, представляли собой скорее не речные наносы, а почву, находившуюся в русле канала и залитую водой в начале его функционирования. Следует отметить, что почвы в данном районе относятся к темно-коричневым ³⁾, для которых характерен нейтральный pH. По механическому составу коричневые почвы чаще всего тяжелые. Благодаря глубокому (от 1 м) проникновению гумуса значительная часть коричневых почв обладает высоким плодородием ⁴⁾.

Концентрация УВ в донных отложениях исследуемого участка СКК составляла $30 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ воздушно-сухого донного осадка (возд.-сух. д. о.) (рис. 3, а), что соответствует природно-чистым акваториям [22]. Содержание н-алканов в донных отложениях СКК было $18.7 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ возд.-сух. д. о. В почве, отобранной с прилегающих к каналу сельхозугодий, содержание УВ равнялось $18.1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, на н-алканы при этом приходилось $11.2 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ возд.-сух. д. о., то есть доля н-алканов в грунте (62 %) была такой же, как в донных отложениях (62 %). Зафиксированное содержание УВ является невысоким и характеризует благополучные (с точки зрения нефтяного загрязнения) грунты и донные отложения [22].

В пробах донных отложений и грунта были идентифицированы н-алканы в диапазоне от C₁₇ до C₃₃, что соответствовало наличию данных соединений в воде на станции пробоотбора, а также характерно для почвенного покрова степных районов [23]. Максимальные концентрации н-алканов приходились на высокомолекулярную область с доминированием нечетных соединений, что говорит о преобладании соединений, синтезированных организмами с суши. Четные пики в диапазоне C₁₈–C₂₂ не выражены, что свидетельствует об отсутствии активной микробной деструкции органического вещества в донных отложениях канала и прилегающих участках полей. Автохтонные пики, соответствующие C₁₇, C₁₉ и т. д., также не выражены. Вероятно, в момент

²⁾ Assessment 2007: Oil and Gas Activities in the Arctic - Effects and Potential Effects. Volume 2. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Oslo : AMAP, 2007. Chapter 4 : Sources, inputs and concentrations of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other contaminants related to oil and gas activities in the Arctic. P. 4_1–4_86.

³⁾ *Соболева Е. В., Гусева А. Н.* Химия горючих ископаемых. Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2010. 312 с. URL: <https://www.geokniga.org/books/16837> (дата обращения: 1.06.2023).

⁴⁾ Национальный атлас почв Российской Федерации / Под ред. С. А. Шобы. Москва : Астрель, 2011. 632 с. URL: <https://soil-db.ru/soilatlas/nacionalnyy-atlas-pochv-rossiyskoy-federacii> (дата обращения: 1.06.2023).

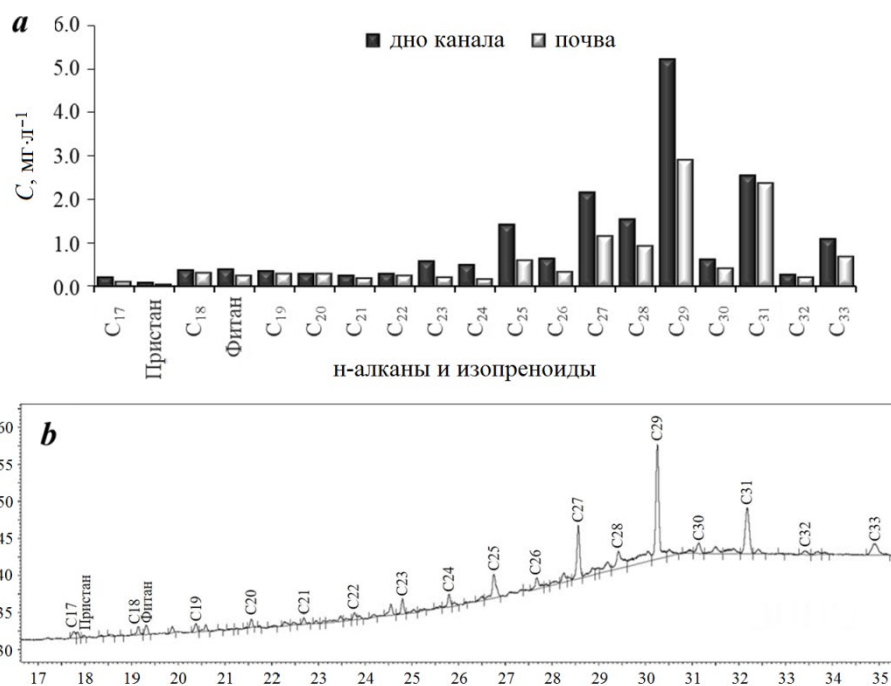


Рис. 3. Концентрации (C) н-алканов и изопреноидов (a) и характерная хроматограмма н-алканов (b) в донных отложениях СКК и прилегающей к нему почве, весна 2022 г.

Fig. 3. Concentrations (C) of n-alkanes and isoprenoids (a) and typical chromatogram of n-alkanes (b) in bottom sediments of the North Crimean Canal and adjacent soil, spring 2022

пробоотбора активные микробные процессы ограничивались водной толщей и не были характерны для донных отложений.

Доминирующим по концентрации как в почве, так и в донных отложениях был н-алкан C_{29} (26–29 %) растительного происхождения (травянистые растения суши) [24]. Данный факт является закономерным для почв степных районов. Кроме того, это, наряду с меньшей долей C_{29} (5 %) в воде канала, подтверждает предположение о том, что большое количество аллохтонных соединений в донных отложениях канала может быть связано с их накоплением в русле канала за восьмилетний период отсутствия стока в нем.

В настоящее время можно полагать, что отложения на дне канала могут быть значимым источником поступления различных соединений в его воды. Достаточно выражены также пики с C_{27} по C_{31} , которые тоже являются признаком наличия аллохтонных соединений в исследуемой среде [5]. Следует отметить, что разделение алканов, происходящих от водных и наземных растений, достаточно условно. Это связано с тем, что данный подход строго применим только к свежему органическому веществу [6], в то время как в донных отложениях представлены преимущественно трансформированные соединения.

Соотношение легких и тяжелых н-алканов в смеси было низким и в среднем составляло 0.10 (табл. 3). Такие значения соответствуют биогенной природе органического вещества.

Таблица 3. Среднее значение диагностических индексов и происхождение УВ в донных отложениях СКК и прилегающей к нему почве, весна 2022 г.

Table 3. Average values of diagnostic indices and the origin of hydrocarbons in the bottom sediments and adjacent soil of the North Crimean Canal, spring 2022

Индекс / Index	Среднее значение / Average		Происхождение УВ / Hydrocarbon origin
	в донных отложениях / in bottom sediments	в почве / in soil	
<i>LWH/HWH</i>	0.09	0.11	Биогенное/ Biogenic
<i>CPI₁</i>	1.06	0.81	Биогенное/ Biogenic
<i>CPI₂</i>	7.64	8.42	Биогенное/ Biogenic
<i>Pr/Ph</i>	0.18	0.14	Нефтяное / Oil
<i>C₃₁/C₁₉</i>	7.26	8.56	Терригенное / Terrigenous
<i>TMD</i>	9.04	10.35	Терригенное / Terrigenous
<i>C₃₁/C₂₉</i>	0.49	0.81	Растительное (травянистая растительность) / Plant (herbaceous vegetation)

Маркер *CPI₁* для низкомолекулярной области для обеих исследованных сред почти равен единице (табл. 3), однако на основании этого нельзя сделать заключение о наличии нефтепродуктов в донных отложениях. Подобные значения *CPI₁*, наряду с выраженным пиком *C₂₉*, скорее всего, свидетельствуют о природных путях поступления и трансформации УВ [6]. В высокомолекулярной области, где индекс *CPI₂* более информативен в качестве критерия биогенности, его значение превышало семь, что говорит о большой доле биогенного вещества [13–15].

Отношение преимущественно биогенного пристана к фитану, наблюдаемому в нефти, было низким, что говорит о возможном наличии следов нефтяного загрязнения донных отложений и почвы [25]. При подобном соотношении пристана и фитана можно также констатировать трансформацию органического вещества в восстановительных условиях³⁾. Это является более вероятным объяснением такого соотношения изопреноидов, поскольку значения других маркеров указывают на биогенную природу УВ.

Соотношение *n*-алканов *C₃₁* и *C₁₉* в отложениях со дна канала указывает на сильное преобладание терригенного вещества в составе органических соединений донных отложений [9]. Высокие значения индекса *TMD* (9.04) также свидетельствуют об активном поступлении УВ с суши. Кроме непосредственного смыва веществ с суши, можно также предполагать их накопление на дне канала в период отсутствия воды в нем. В целом на преимущественно

терригенное происхождение УВ указывали соответствующие индексы. При этом в почве они были выше, чем на дне канала. Данный факт представляется закономерным, поскольку в водной толще канала продуцируется органическое вещество, которое частично оседает на дно, увеличивая долю автохтонных n-алканов донных отложений.

Соотношение n-алканов, характеризующее доли травянистой и древесной растительности, в среднем равнялось для донных отложений 0.49, а для почвы – 0.81. Этот показатель говорит о преобладании органических соединений, связанных с наземной растительностью, в почве, нежели в донных отложениях канала. В водной толще значение данного индекса равнялось 0.63, что было средним между его значениями в двух указанных твердых средах.

Таким образом, интерпретация диагностических соотношений для донных отложений СКК и прилегающих полей в целом совпадает. При этом отмечена большая связь органических соединений почвы с наземной растительностью.

Заключение

Полученные концентрации УВ в воде ($0.032 \pm 0.006 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$) исследуемого участка СКК не превышают ПДК и близки к значениям, характерным для незагрязненных акваторий. Содержание УВ в донных отложениях канала ($30 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ возд.-сух. д. о.) и на прилегающих полях ($18.1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ возд.-сух. д. о.) также указывало на отсутствие высоких уровней загрязнения.

В воде СКК идентифицированы n-алканы в диапазоне C_{17} – C_{32} при средней концентрации $0.013 \pm 0.003 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. В донных отложениях и грунтах прилегающих территорий диапазон n-алканов был C_{17} – C_{33} , а концентрация – 18.7 и $11.2 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ возд.-сух. д. о. соответственно.

Состав n-алканов в воде указывает на смешанную природу УВ с преобладанием соединений аллохтонного происхождения, смываемых с территории водосборного бассейна нижнего течения Днепра. Составы n-алканов донных отложений и почв имели существенное сходство и были характерны для грунтов степных районов. Вероятно, это объясняется накоплением почвы в русле канала в период отсутствия в нем воды.

Большая часть маркеров для УВ воды, донных отложений и грунта, позволяющих дифференцировать нефтяные и биогенные УВ (LWH/HWH , $CP1_2$, Pr/Ph) указывает на преобладание природных компонентов. При этом нельзя исключать присутствие УВ нефтяного происхождения ($Pr/Ph < 1$), хотя это маловероятно ввиду отсутствия других признаков нефтяного загрязнения. При этом маркеры, позволяющие выявить преобладание автохтонных или аллохтонных соединений (C_{31}/C_{19} , TMD), однозначно указывают на преобладание аллохтонных. Данный факт является закономерным для речных систем, поскольку их наполнение водами происходит за счет стока с территории водосборного бассейна. Большое количество аллохтонных соединений может быть также связано с их накоплением в русле канала за восьмилетний период отсутствия стока в нем. Соотношение C_{31}/C_{29} указывает на преимущественное формирование аллохтонного органического вещества УВ, происходящими от травянистых растений. Данный факт согласуется с тем, что СКК и прилегающие части Днепра расположены в степных районах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юрченко И. Ф.* Водообеспеченность орошения Республики Крым // *International Agricultural Journal*. 2022. № 6. С. 1334–1352. EDN ZCFGVU. doi:10.55186/25876740_2022_6_6_46
2. Углеводороды в почвах: происхождение, состав, поведение (обзор) / А. Н. Геннадиев [и др.] // *Почвоведение*. 2015. № 10. С. 1195–1209. EDN UGESLF. doi:10.7868/S0032180X15100020
3. Индивидуальные органические соединения нефти как индикаторы техногенного нефтяного загрязнения водной среды / М. Г. Кульков [и др.] // *Известия Томского политехнического университета*. 2010. Т. 317, № 1. С. 195–200. EDN MVMAKJ.
4. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Jiaozhou Bay, Qingdao (China) / X. C. Wang [et al.] // *Marine Pollution Bulletin*. 2006. Vol. 52, iss. 2. P. 129–138. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.08.010
5. *Fagbote O. E., Olanipekun E. O.* Characterization and sources of aliphatic hydrocarbons of the sediments of River Oluwa at Agbabu Bitumen deposit area, Western Nigeria // *Journal of Scientific Research and Reports*. 2013. Vol. 2, iss. 1. P. 228–248. doi:10.9734/JSRR/2013/3063
6. *Немировская И. А.* Нефть в океане (загрязнение и природные источники). Москва : Научный мир, 2013. 432 с. URL: https://www.rfbr.ru/rffi/ru/books/o_1917147 (дата обращения: 10.05.2023).
7. *Han J., Calvin M.* Hydrocarbon distribution of algae and bacteria, and microbiological activity in sediments // *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA*. 1969. Vol. 64, iss. 2. P. 436–443. doi:10.1073/pnas.64.2.436
8. *Lü X., Zhai S.* The distribution and environmental significance of n-alkanes in the Changjiang river estuary sediments // *Acta Scientiae Circumstantiae*. 2008. Vol. 28, iss. 6. P. 1221–1226.
9. *Yusoff H. B., Assim Z. B., Mohamad S. B.* Aliphatic hydrocarbons in surface sediments from South China Sea off Kuching division, Sarawak // *The Malaysian Journal of Analytical Science*. 2012. Vol. 16, iss. 1. P. 1–11.
10. The composition and distribution of n-alkanes in surface sediments from the south yellow sea and their potential as organic matter source indicators / M. Zhao [et al.] // *Periodical of Ocean University of China*. 2011. Vol. 41, iss. 4. P. 90–96.
11. Distribution and molecular composition of organic matter in surface sediments from the central part of South Yellow Sea / S. Zhang [et al.] // *Acta Sedimentologica Sinica*. 2013. Vol. 31, iss. 3. P. 497–508. URL: <http://www.cjxb.ac.cn/en/article/id/950> (date of access: 10.05.2023).
12. The spore-pollen and algal assemblages from the surface sediments of Yellow Sea / W. Kai-Fa [et al.] // *Acta Botanica Sinica*. 1980. Vol. 22, iss. 2. P. 182–190. URL: <https://www.jipb.net/EN/abstract/abstract24546.shtml> (date of access: 10.05.2023).
13. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy) / A. Cincinelli [et al.] // *Chemosphere*. 2007. Vol. 68, iss. 3. P. 472–474. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.089>
14. *Commendatore M. G., Esteves J. L.* Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina) // *Marine Pollution Bulletin*. 2004. Vol. 48, iss. 9–10. P. 910–918. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.11.015>
15. *Cripps G. C.* Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic // *Antarctic Science*. 1989. Vol. 1, iss. 4. P. 307–312. doi:10.1017/S0954102089000465

16. Sources and distribution of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Yellow River Delta Nature Reserve, China / C. Wang [et al.] // Applied Geochemistry. 2011. Vol. 26, iss. 8. P. 1330–1336. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.006>
17. An analysis of organic matter sources for surface sediments in the central South Yellow Sea, China: Evidence based on macroelements and n-alkanes / S. Zhang [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 2014. Vol. 88, no. 1–2. P. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.064>
18. Origin of hydrocarbons in the water of the river–sea mixing zone: A case study from the Chernaya River – The Sevastopol bay, Black Sea / O. V. Soloveva [et al.] // Regional Studies in Marine Science. 2021. Vol. 45. 101870. doi:10.1016/j.rsma.2021.101870
19. Source apportionment of sedimentary hydrocarbons in the Segara Anakan Nature Reserve, Indonesia / A. D. Syakti [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 2013. Vol. 74, iss. 1. P. 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.07.015>
20. Sources and significance of alkane and PAH Hydrocarbons in Canadian Arctic Rivers / M. B. Yunker [et al.] // Estuarine, Coastal and Shelf Science. 2002. Vol. 55, iss. 1. P. 1–31. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0880>
21. Немировская И. А. Углеводороды в водах и донных осадках Баренцева моря в период изменчивости ледового покрова // Геохимия. 2020. Т. 65, № 7. С. 679–692. EDN EQCPXR. doi:10.31857/S0016752520070079
22. Миронов О. Г., Миловидова Н. Ю., Кирюхина Л. Н. О предельно допустимых концентрациях нефтепродуктов в донных осадках прибрежной зоны Черного моря // Гидробиологический журнал. 1986. Т. 22, № 6. С. 76–78. EDN YZBBOM.
23. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils / T. K. Kuhn [et al.] // Organic Geochemistry. 2010. Vol. 41, iss. 2. P. 88–95. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.08.003
24. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating fresh water aquatic macrophytes / K. J. Ficken [et al.] // Organic Geochemistry. 2000. Vol. 31, iss. 7–8. P. 745–749. doi:10.1016/S0146-6380(00)00081-4
25. Identification of natural, anthropogenic and petroleum hydrocarbons in aquatic sediments / J. K. Volkman [et al.] // Science of the Total Environment. 1992. Vol. 112, iss. 2–3. P. 203–219. doi:10.1016/0048-9697(92)90188-X

Поступила 10.04.2023 г.; одобрена после рецензирования 21.04.2023 г.; принята к публикации 03.05.2023 г.; опубликована 26.06.2023 г.

Об авторах:

Соловьёва Ольга Викторовна, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-1283-4593**, **Scopus Author ID: 57208499211**, **ResearcherID: X-4793-2019**, *kozl_ya_oly@mail.ru*

Тихонова Елена Андреевна, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, г. Севастополь, пр. Нахимова, 2); кандидат биологических наук, **ORCID ID: 0000-0002-9137-087X**, **Scopus Author ID: 57208495804**, **ResearcherID: X-8524-2019**, *tihonoval@mail.ru*

Заявленный вклад авторов:

Соловьёва Ольга Викторовна – постановка задачи, анализ полученных результатов, обсуждение результатов, написание и оформление статьи

Тихонова Елена Андреевна – подготовка проб, определение углеводородов в воде, донных отложениях и почве, обсуждение результатов

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.