

## Оценка загрязненности хлорорганическими ксенобиотиками компонентов экосистемы Ялтинского залива

Л. В. Малахова\*, В. В. Лобко

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

\*e-mail: malakh2003@list.ru

### Аннотация

По данным 2017–2020 гг. проведена оценка загрязненности хлорорганическими ксенобиотиками, к которым относятся ДДТ и полихлорбифенилы (ПХБ), воды, бурых водорослей рода *Cystoseira* sp. и донных отложений Ялтинского залива. Сравнивали концентрации данных хлорорганических соединений с рекомендованными нормами их содержания в морской среде: ПДК в воде, международными пороговыми уровнями *TEC* (*Threshold Effect Concentration*) и *PEC* (*Probable Effect Concentrations*) – в донных отложениях. В весенний сезон 2017 г. средняя концентрация ПХБ в воде превышала в 1.2 раза ПДК в морской воде, составляющую 10 нг/л. В цистозире определены высокие коэффициенты накопления хлорорганических соединений, изменяющиеся для ДДТ, его метаболитов ДДЭ и ДДД и шести индикаторных конгенов ПХБ в интервале от  $1 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^4$ , что свидетельствует о высокой биодоступности исследуемых веществ. В поверхностных слоях донных отложений обнаружены экстремально высокие концентрации ДДТ, превышающие в 46 раз *TEC*, равный 5.3 нг/г сухой массы для суммы концентраций ДДТ и его метаболитов ( $\Sigma$ ДДТ). На профилях распределения  $\Sigma$ ДДТ в керне грунтов на двух станциях проявляется общая тенденция к уменьшению содержания пестицидов группы ДДТ с увеличением глубины. Сумма концентраций шести индикаторных конгенов ПХБ ( $\Sigma$ 6ПХБ) в кернах не превышала *TEC* для ПХБ, равного 60 нг/г сухой массы. Источником загрязнения Ялтинского залива хлорорганическими соединениями являлся сток р. Водопадной, с которым поступление  $\Sigma$ ДДТ составляло 1.5 г/год, а  $\Sigma$ 6ПХБ – 5.2 г/год.

**Ключевые слова:** ДДТ, ПХБ, вода, донные отложения, *Cystoseira* sp., река Водопадная, Ялтинский залив

**Благодарности:** работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ИнБЮМ «Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем» (№ 121031500515-8).

**Для цитирования:** Малахова Л. В., Лобко В. В. Оценка загрязненности хлорорганическими ксенобиотиками компонентов экосистемы Ялтинского залива // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2022. № 3. С. 104–116. doi:10.22449/2413-5577-2022-3-104-116

© Малахова Л. В., Лобко В. В., 2022



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

# Assessment of Pollution of the Yalta Bay Ecosystem Components with Organochlorine Xenobiotics

L. V. Malakhova\*, V. V. Lobko

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

\*e-mail: malakh2003@list.ru

## Abstract

Assessment of pollution of water, brown algae of the genus *Cystoseira* sp., and bottom sediments of Yalta Bay with organochlorine xenobiotics, which include DDT and polychlorinated biphenyls (PCBs), was conducted according to 2017–2020 data. The concentration of these organochlorine compounds was compared with the recommended standards for their content in the marine environment: threshold limit value in water as well as international threshold levels of threshold effect concentration (TEC) and probable effect concentrations (PEC) in sediments. In spring 2017, the average concentration of PCBs in water exceeded 1.2 times the threshold limit value for seawater, which is 10 ng/L. In *Cystoseira* sp., organochlorine compounds accumulated with high accumulation coefficients varying for DDT and its metabolites DDE and DDD and six indicator congeners of PCBs in the range from  $1 \cdot 10^3$  to  $2 \cdot 10^4$ , which indicated high bioavailability of the studied substances. Extremely high concentrations of DDT were detected in the surface layers of bottom sediments, exceeding by a factor of 46 the recommended TEC threshold levels, equal to 5.3 ng/g dry weight for the sum of concentrations of DDT and its metabolites ( $\Sigma$ DDT). The distribution profiles of  $\Sigma$ DDT in soil cores at the two stations show a general tendency for their content to decrease with depth increasing. In the cores, the sum of six PCB indicator congeners concentrations ( $\Sigma$ 6PCB) did not exceed the TEC for PCBs, equal to 60 ng/g dry weight. The source of pollution of Yalta Bay with organochlorine compounds was the Vodopadnaya River runoff, due to which  $\Sigma$ DDT intake was 1.5 g/year and that of  $\Sigma$ 6PCB was 5.2 g/year.

**Keywords:** DDT, PCB, water, sediments, *Cystoseira* sp., Vodopadnaya River, Yalta Bay

**Acknowledgments:** the work was carried under state assignment of IBSS “Molismological and biogeochemical foundations of the marine ecosystems homeostasis” (121031500515-8).

**For citation:** Malakhova, L.V. and Lobko, V.V., 2022. Assessment of Pollution of the Yalta Bay Ecosystem Components with Organochlorine Xenobiotics. *Ecological Safety of Coastal and Shelf Zones of Sea*, (3), pp. 104–116. doi:10.22449/2413-5577-2022-3-104-116

## Введение

Поступление в морскую среду большого объема загрязняющих веществ техногенного происхождения привело к образованию в отдельных районах Черного моря так называемых критических зон, где природные биогеохимические процессы не обеспечивают самоочищения экосистемы от поступающих потоков поллютантов, в том числе хлорорганических соединений (ХОС) [1]. При изучении механизмов самоочищения таких районов на примере Севастопольской бухты было определено, что в XXI в. приоритетными органическими загрязнителями техногенного происхождения являются ХОС, к которым относятся полихлорбифенилы (ПХБ) и соединения группы п,п'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) [2]. ХОС являются стойкими органическими загрязнителями, которые крайне медленно деструктируют в условиях окружающей среды

и способны накапливаться в гидробионтах и донных отложениях. Высокие концентрации ХОС оказывают острое токсическое действие на живые организмы, а низкие – хроническое воздействие, которое вызывает с течением времени злокачественные образования [3], снижение репродуктивной функции и другие нарушения гомеостаза [4]. ДДТ и ПХБ поступают в черноморскую среду в основном с речными, промышленными, сельскохозяйственными, хозяйственно-бытовыми стоками, атмосферными выпадениями, со сбросами в районах дампинга.

Ялтинский залив является одним из наиболее важных рекреационных районов Крыма. В его вершине расположена Ялта. Известно, что начиная с 1970-х гг. канализационные стоки Ялты уходят по системе глубоководного сброса хозяйственно-бытовых и сточных вод, введение в эксплуатацию которой привело к уменьшению загрязнения прибрежной зоны Ялты, снижению эвтрофирования Ялтинского залива и улучшению его экологического состояния в целом [5]. В настоящее время источниками загрязнения Ялтинского залива в районе Ялты являются хозяйственная деятельность морского порта, сток рек Водопадной и Дерекойки, ливневые поверхностные стоки и таяние снежного покрова. В ежегодниках данных о качестве морских вод ФГУ ГОИН им. Н. Н. Зубкова имеется информация о высоком загрязнении воды Ялтинского залива хлорорганическими пестицидами (ХОП) в 1980-е гг., когда концентрация ДДТ в воде порта достигала 26, а линдана – 100 нг/л, и о снижении их содержания в 2008–2013 гг. до концентраций ниже ПДК для морской воды, которая составляет 10 нг/л<sup>1)</sup>. В последние годы было показано, что в весенний сезон содержание ХОС в воде в районе устья р. Водопадной может превышать ПДК в морской воде [6, 7].

ХОС, поступающие в морские акватории, включаются в круговорот веществ в экосистемах, в силу своих физико-химических свойств адсорбируются на взвешенных минеральных и органических частицах, накапливаются в гидробионтах и со временем поступают в донные отложения, где концентрации ХОС могут достигать крайне высоких значений и оставаться неизменными длительный период времени [8].

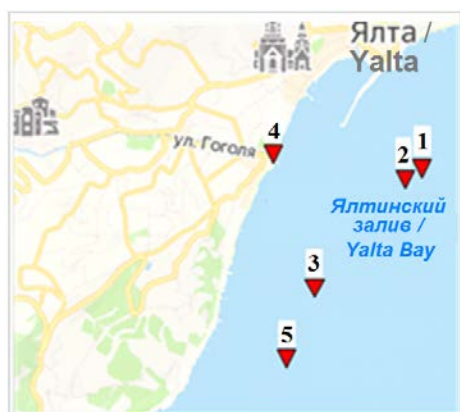
До настоящего момента комплексных исследований содержания ХОС в воде, гидробионтах и донных отложениях Ялтинского залива не проводили. В связи с этим целью работы является оценка загрязненности компонентов биотопа и биоценоза экосистемы Ялтинского залива хлорорганическими ксенобиотиками.

### **Материалы и методы**

Район исследования расположен в Ялтинском заливе, который вдается в Южный берег Крыма на 3 км. Отбор проб воды, цистозеры и донных отложений (ДО) проводили в устьевой области р. Водопадной, впадающей в акваторию Ялтинского залива в границах Ялты, и в открытом районе залива с 2017 по 2020 г. на станциях, схема которых показана на рис. 1. Координаты и глубины станций представлены в табл. 1.

---

<sup>1)</sup> Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552. URL: <http://docs.cntd.ru/document/420389120> (дата обращения: 13.09.2022).



Р и с . 1 . Схема района отбора проб воды, цистозеры и ДО в Ялтинском заливе: 1–5 – станции отбора проб воды; 4 – станция отбора проб цистозеры в районе выхода р. Водопадной; 1, 5 – станции отбора кернов ДО (URL: <https://yandex.ru/maps/11470/yalta/?ll=34.200931%2C44.472756&z=13.08>).

Fig. 1. Scheme of the water, *Cystoseira* and sediments sampling area in Yalta Bay: 1–5 – water sampling stations; 4 – *Cystoseira* sampling station near the Vodopadnaya River outlet; 1, 5 – sediment core sampling stations (URL: <https://yandex.ru/maps/11470/yalta/?ll=34.200931%2C44.472756&z=13.08>).

Пробы речной и морской воды из поверхностного слоя отбирали в стеклянные емкости с завинчивающимися крышками и хранили до анализа в холодильнике при 4 °С. Объем проб составлял 5 л. Пробы цистозеры отбирали на ст. 4 (рис. 1) в прибрежном районе, подверженном влиянию стока р. Водопадной. На ст. 1 и 5 трубчатым пробоотборником гравитационного типа были отобраны без нарушения стратификации осадков керны ДО. После отбора с помощью поршневого экструдера колонки ДО разделяли на слои толщиной 1 см, которые взвешивали, высушивали до постоянной массы для определения в них количества естественной влаги, карбонатности и содержания ХОС.

ХОС в воде определяли методом газовой хроматографии в соответствии с руководством ПНД Ф 14.1:2:3:4.204-04 (2014 г.). Экстракцию ХОС из нефилтрованных проб проводили гексаном («Криохром», Россия) не позже 24 ч после отбора проб. При необходимости экстракты очищали концентрированной серной кислотой (ос. ч.).

Для оценки содержания ХОС в гидробионтах была выбрана многолетняя бурая водоросль цистозира *Cystoseira* sp., которая очень чувствительна к загрязнению морской среды [9]. Водоросли перед анализом очищали от эпифитов, обмывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и тщательно измельчали. ХОС трижды экстрагировали из аликвоты (5 г) образца смесью гексана и ацетона в ультразвуковой ванне при 30 °С, экстракты объединяли, упаривали на ротаторном испарителе. Упаренный экстракт очищали через колонку с флорисилом. ХОС элюировали гексаном.

Т а б л и ц а 1. Координаты станций отбора проб в Ялтинском заливе

T a b l e 1. Coordinates of sampling stations in Yalta Bay

Номер станции / Station number	Lat, N	Lon, E	Глубина, м / Depth, m
1	44° 29.2234'	34° 10.9130'	29.4
2	44° 29.1806'	34° 10.9530'	31.0
3	44° 28.6701'	34° 10.3051'	33.9
4	44° 29.3294'	34° 09.8040'	1.0
5	44° 28.4208'	34° 10.0072'	34.0

Подготовку проб ДО и анализ в них ХОС проводили в соответствии с ГОСТ Р 53217–2008. Из 5 г высушенных и гомогенизированных ДО дважды экстрагировали ХОС смесью н-гексана и ацетона («ЭКОС-1», Россия) в соотношении 3:1. Объединенный экстракт упаривали до 1 мл на роторном испарителе и затем экстракт очищали методом колоночной хроматографии с 2 г флорисила (*Merk*, Германия). Серу из экстрактов ДО удаляли с помощью активированной металлической меди («Компонент-Реактив», Россия).

Определение ХОС в подготовленных экстрактах воды, цистозеры и ДО проводили в НОЦКП «Спектрометрия и Хроматография» ФИЦ ИнБЮМ на газовом хроматографе «Кристалл 5000» («Хроматэк», Россия) с микродетектором электронного захвата (ЭЗД) и 30-метровой капиллярной колонкой с неподвижной фазой *CR-5*. Разделение при совместном присутствии ХОС обеспечивали следующие условия хроматографической системы: температура испарителя – 280 °С, начальная температура колонки – 150 °С (0 мин), далее нагрев со скоростью 5 °С/мин до 220 °С (2 мин), далее – 2 °С/мин до 240 °С (2 мин) и 5 °С/мин до 290 °С (10 мин), температура ЭЗД – 300 °С, газ-носитель – азот, делитель потока – 1:20.

В пробах измерены концентрации ДДТ и его метаболитов п,п'-ДДЭ и п,п'-ДДД (далее ДДЭ и ДДД), а также шести индикаторных конгенов ПХБ (номера даны по номенклатуре *IUPAC*): 28, 52, 101, 138, 153 и 180. Количественные расчеты проводили методом абсолютной градуировки. Стандартные образцы ХОС приобретены в компании *Sigma-Aldrich*. Погрешность определения ХОС не превышала 30 % при их содержании до 1, 20 % – от 1 до 10, 15 % – свыше 10 нг/л в воде или нг/г сухой массы в ДО и цистозере.

В пробах ДО определяли естественную влажность гравиметрическим методом, а карбонатность (в эквиваленте кальцита) – быстрым газометрическим методом после разложения карбонатов соляной кислотой [10].

Для оценки интенсивности поступления ХОС из воды в цистозеру и ДО были рассчитаны коэффициенты накопления  $K_n$  по формуле

$$K_n = C_o \cdot 1000 / C_w, \quad (1)$$

где  $C_o$  – концентрации ХОС в объекте исследования: цистозере или ДО, нг/г сухой массы;  $C_w$  – концентрация ХОС в воде, нг/л.

Оценку среднегодового выноса ХОС  $R_{ХОС}$  (г) рассчитали по формуле<sup>2)</sup>

$$R_{ХОС} = C_{ХОС} \cdot W,$$

где  $C_{ХОС}$  – средняя концентрация ХОС в воде в устьевом районе реки, г/м<sup>3</sup>;  $W$  – среднегодовой объем стока р. Водопадной, м<sup>3</sup>.

Экотоксикологическую оценку загрязнения донных отложений анализировали, сравнивая измеренные концентрации с пороговым уровнем эффектов в ДО, ниже которых побочные эффекты не ожидаются (*TEC*, *Threshold Effect Concentration*), и с уровнем вероятного воздействия (*PEC*, *Probable Effect Concentrations*), выше которого будут наблюдаться неблагоприятные эффекты. Согласно рекомендациям<sup>3)</sup> по качеству осадков от

<sup>2)</sup> Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком. М. : Гидрометеоздат, 1983. 32 с.

<sup>3)</sup> Consensus-based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Wisconsin, 2003. 35 p. (Interim guidance ; RR-088). URL: <https://dnr.wi.gov/doclink/rr/RR088.pdf> (date of access: 12.09.2022)

2003 г., ТЕС для  $\Sigma$ ДДТ составляет 5.3, а для  $\Sigma$ ПХБ – 60 мкг/кг сухой массы, РЕС – 572 и 670 мкг/кг сухой массы соответственно.

### Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлены средние годовые концентрации ДДТ, его метаболитов и шести индикаторных конгенов ПХБ в поверхностном слое воды в ялтинской морской акватории и в воде р. Водопадной.

С 2017 по 2020 г. сумма концентраций ДДТ и его метаболитов ДДЭ и ДДД ( $\Sigma$ ДДТ) в поверхностном слое воды ялтинской морской акватории изменялась от 3.8 до 40.0 % (среднее 14.2 %) от ПДК в морской воде, суммы шести индикаторных конгенов ПХБ ( $\Sigma$ 6ПХБ) – от 22.3 до 127.5 % (среднее 68 %) от ПДК, составляющей для ХОС в морской воде 10 нг/л. В летние сезоны в воде Ялтинского залива наблюдались относительно низкие концентрации ХОС, максимальные значения которых не превышали ПДК. Превышение ПДК наблюдали для ПХБ в весенний сезон 2017 г., что может быть связано с поступлением ПХБ с терригенным стоком во время паводков. В 2020 г. концентрация  $\Sigma$ 6ПХБ в р. Водопадной оказалась в среднем в два раза ниже, чем в прилегающем ялтинском морском районе. ДДТ с метаболитами в точке отбора в заливе не обнаружены, в то же время в воде реки определены ДДТ и ДДЭ, концентрация которых не превышала 2.5 % от ПДК.

Для оценки выноса ХОС со стоком р. Водопадной в Ялтинскую акваторию взят среднесуточный годовой расход воды реки в ее устьевом районе, который составлял 0.151 м<sup>3</sup>/с [11]. В год в акваторию Ялтинского залива со стоком реки поступает около 0.005 км<sup>3</sup> воды. Расчеты выноса ХОС

Т а б л и ц а 2. Средняя концентрация ХОС (нг/л) в воде поверхностного слоя ялтинской морской акватории и р. Водопадной

Table 2. Average concentration of OCs (ng/L) in the water of the surface layer of the Yalta sea area and the Vodopadnaya River

Район / Region	Год / Year	п,п'- ДДЭ / p,p' DDE	п,п'- ДДД / p,p' DDD	п,п'- ДДТ / p,p' DDT	Конгены ПХБ / PCB congeners					
					28	52	101	153	138	180
Морская акватория Ялты / Yalta sea area	2017	0.40	н.о. / N/D	0.45	н.о. / N/D	3.00	1.85	1.18	3.32	1.56
	2019	1.17	0.69	0.77	0.63	0.11	1.68	0.53	1.22	2.58
	2020	н.о. / N/D	н.о. / N/D	н.о. / N/D	н.о. / N/D	1.63	0.21	н.о. / N/D	0.22	н.о. / N/D
Река Водопадная / Vodopadnaya River	2020– 2021	0.25	н.о. / N/D	0.14	н.о. / N/D	0.66	0.37	0.19	0.23	0.15

Примечание: н.о. – не обнаружено.

Note: N/D – not detected.

по формуле (1) на основании средней концентрации  $\Sigma$ ДДТ и  $\Sigma$ БПХБ в устьевом районе р. Водопадной, которая составляла 0.32 и 1.09 нг/л соответственно, и годового стока воды показали, что поступление  $\Sigma$ ДДТ составило 1.50 г/год. Поступление  $\Sigma$ БПХБ оказалось в 3.4 раза выше, чем  $\Sigma$ ДДТ, и составило 5.19 г/год.

Проведено сравнение полученных потоков ХОС в море со стоком р. Водопадной с полученными в 2020 г. результатами выноса ХОС р. Черной в Севастопольскую бухту. При средней годовой концентрации  $\Sigma$ ДДТ и  $\Sigma$ БПХБ в устьевом районе р. Черной, равной 0.57 и 3.45 нг/л, вынос в бухту со стоком реки составил 21 и 126 г/год соответственно [8]. Полученные значения показали, что при различии средней концентрации в воде  $\Sigma$ ДДТ в 1.7 и  $\Sigma$ БПХБ в 3.2 раза вклад р. Водопадной в загрязнение ХОС морской акватории был ниже, чем вклад р. Черной, в среднем в 22 раза, что связано с более низким годовым стоком р. Водопадной. Такие же результаты были ранее получены при рассмотрении загрязнения Азовского моря пестицидами, поступающими с малыми реками, вклад которых был пропорционален их стоку [12].

В качестве альтернативы оценке загрязнения ХОС акватории по анализам воды используют определение поллютантов в морских макроводорослях [13]. Данные о загрязненности макроводорослей впервые были опубликованы в начале 1950-х гг. и до сих пор широко используются для оценки экологического состояния морских экосистем. Однако большинство исследований (97 %) касались неорганических загрязнителей, и только 3 % из них были посвящены органическому загрязнению [14].

В настоящее время состояние макрофитов Ялтинского залива почти не изучено. По устным свидетельствам сотрудников НБС-ННЦ, фитоценоз цистозирры прибрежного района Ялты находится в угнетенном состоянии и встречается в виде обрастаний на искусственных субстратах: причалах, волнорезах и т. д. В апреле и июне 2017 г. в ялтинской акватории впервые было исследовано загрязнение ХОС бурой водоросли *Cystoseira* sp. Несмотря на более чем 50-летний запрет использования ДДТ и 30-летний – ПХБ, в пробах цистозирры были обнаружены как исходный пестицид, так и его метаболиты ДДЭ и ДДД и все шесть индикаторных конгенов ПХБ, наиболее высокой из них была концентрация низко хлорированного конгенера 28 (табл. 3).

Коэффициенты накопления для отдельных ХОС в цистозирре варьировали от  $1 \cdot 10^3$  до  $2 \cdot 10^4$ , что свидетельствует о значительной биодоступности ХОС.

Т а б л и ц а 3. Концентрация ХОС (нг/г сухой массы) в водорослях *Cystoseira* sp. в прибрежной части Ялтинского залива

T a b l e 3. OCs concentration (ng/g dry weight) in algae *Cystoseira* sp. in the coastal area of Yalta Bay

Дата / Date	ДДЭ / DDE	ДДД / DDD	ДДТ / DDT	Конгены ПХБ / PCB congeners					
				28	52	101	153	138	180
19.04.2017	0.65	0.44	0.63	2.16	1.11	0.56	0.90	1.19	0.52
28.06.2017	0.75	0.37	0.42	2.48	0.96	0.85	1.28	1.57	0.43

О загрязненности ХОС морских бурых водорослей имеются единичные опубликованные данные, которые свидетельствуют, что максимальное загрязнение ХОС водоросли *Cystoseira* sp. наблюдалось в 1980-е гг. (табл. 4), когда во многих странах в широких масштабах использовали ХОС в промышленности и сельском хозяйстве [15]. ХОС в бурых водорослях обнаруживались не только в прибрежных районах внутренних морей, но и в южных широтах антарктического региона [16, 17].

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными (табл. 4) показало, что концентрации ПХБ в цистозире Ялтинского залива превышали таковые в морском районе ООПТ «Мыс Мартьян» более чем в два раза, а содержание ДДТ с учетом погрешности определения 20 % было примерно равным [18].

На рис. 2 представлены результаты послойных измерений исходной влажности и карбонатности ДО на ст. 1 и 5. Влажность ДО характеризует их пористость, связанную с гранулометрическим составом [19]. Осадки с низкими значениями влажности (30–40 % и менее) характерны для ДО, сформированных литогенным материалом, поступающим в водоемы в результате абразии береговой зоны и со склоновым стоком воды. Полученные в данной работе

Т а б л и ц а 4. Средняя концентрация ХОС (нг/г сухой массы  $\pm$  СКО) в *Cystoseira* sp. и других бурых водорослях в различных районах Мирового океана

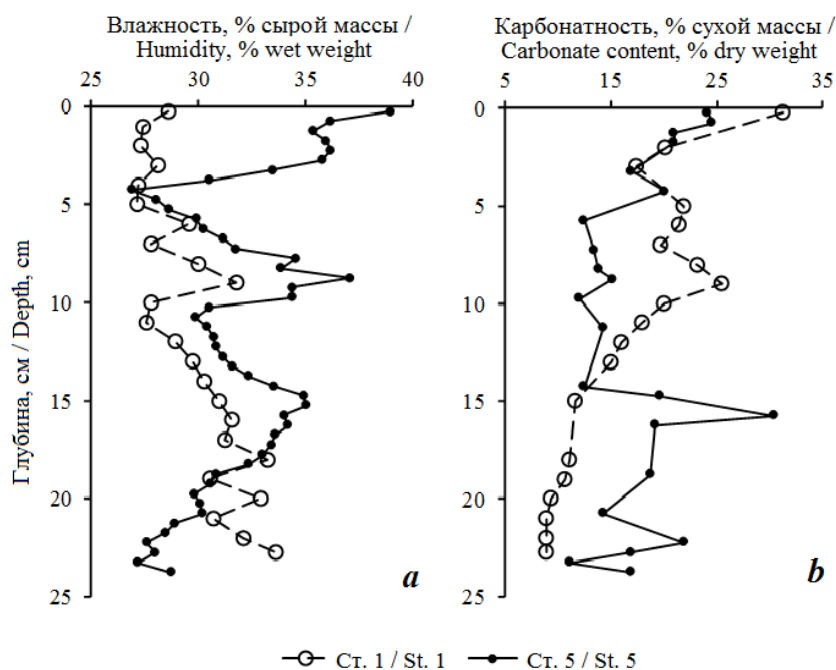
Table 4. Mean OCs concentration (ng/g dry weight  $\pm$  SD) in *Cystoseira* sp. and other brown algae in different areas of the World Ocean

Район / Region	Годы / Years	Наименование / Name	$\Sigma$ ДДТ / $\Sigma$ DDT	$\Sigma$ ПХБ / $\Sigma$ PCB	Источник / Reference
Восточное побережье Сицилии, Италия / East coast of Sicily, Italy	1979	<i>Cystoseira stricta</i>	20.1	84.2	[14]
		<i>Cystoseira fimbriata</i>	3.2	66.4	
Прибрежные районы Южного берега Крыма / Coastal areas of the Southern coast of Crimea	1982–1993	<i>Cystoseira</i> sp.	н.д./ ND	556–724	[15]
Венецианский залив / The Gulf of Venice	1999	<i>Cystoseira barbata</i>	н.д. / ND	2.5 $\pm$ 1.6	[17]
		<i>Fucus virsoide</i>	ND	3.0 $\pm$ 1.7	
Адмиралтейская бухта, Антарктика / Admiralty Bay, the Antarctic	1993–1994	<i>Desmarestia</i> sp.	н.д. / ND	0.46–3.86	[16]
Морская акватория Мыса Мартьян / Cape Martyan marine area	2017–2020	<i>Cystoseira</i> sp.	2.39	2.87	[18]
Ялтинский залив / Yalta Bay	2017	<i>Cystoseira</i> sp.	1.63	7.01	данная работа / this paper

Примечание: н.д. – нет данных.

Note: ND – no data.





Р и с . 2. Распределение естественной влажности (а) и карбонатности (b) в ДО на ст. 1 и 5

Fig. 2. Distribution of natural moisture (a) and carbonate content (b) in sediment at st. 1 and 5

значения карбонатности, которая на ст. 1 изменялась от 8.9 до 31.3 %, а на ст. 5 – от 12.5 до 24.6 % сырой массы (рис. 2, b), и влажности ДО (от < 40 % в самом верхнем слое до 27 % в нижних слоях (рис. 2, a) свидетельствуют о преобладании содержания в них литогенной взвеси. Пористость и карбонатность осадка на ст. 5 экспоненциально уменьшались вниз по керну ( $R^2 = 0.28$  и  $R^2 = 0.34$  соответственно), на ст. 1 пористость линейно увеличивалась ( $R^2 = 0.67$ ), а карбонатность уменьшалась с глубиной ( $R^2 = 0.79$ ) (рис. 2). Неравномерное распределение влажности и карбонатности в осадках, вероятно, определяется изменчивостью во времени состава осаждающихся взвесей в районе прибрежных станций.

Концентрация  $\Sigma$ ДДТ в кернах ДО на ст. 1 и 5 изменялась в диапазоне от 0.1 до 387.2 нг/г сухой массы,  $\Sigma$ БПХБ варьировалась в более узком интервале от 3.4 до 17.5 нг/г сухой массы (рис. 3). На ст. 1 в поверхностном слое ДО от 0 до 1 см обнаружена экстремально высокая концентрация  $\Sigma$ ДДТ, которая составила в среднем 230 нг/г, тогда как в более глубоких слоях от 2.5 до 23 см средняя концентрация ДДТ составляла 1.53 нг/г (рис. 3, a). Район отбора колонки на ст. 1 попадает под влияние стока р. Водопадной, с которым  $\Sigma$ ДДТ могла поступать в акваторию залива и выпадать со взвесью в ДО.

На ст. 1 профили вертикального распределения  $\Sigma$ БПХБ и  $\Sigma$ ДДТ значительно различались. Средняя концентрация  $\Sigma$ БПХБ (10.21 нг/г) в верхнем сантиметровом слое была в 20 раз ниже, чем ДДТ, а в нижних слоях, напротив, – в среднем выше на порядок значений (рис. 3, a).

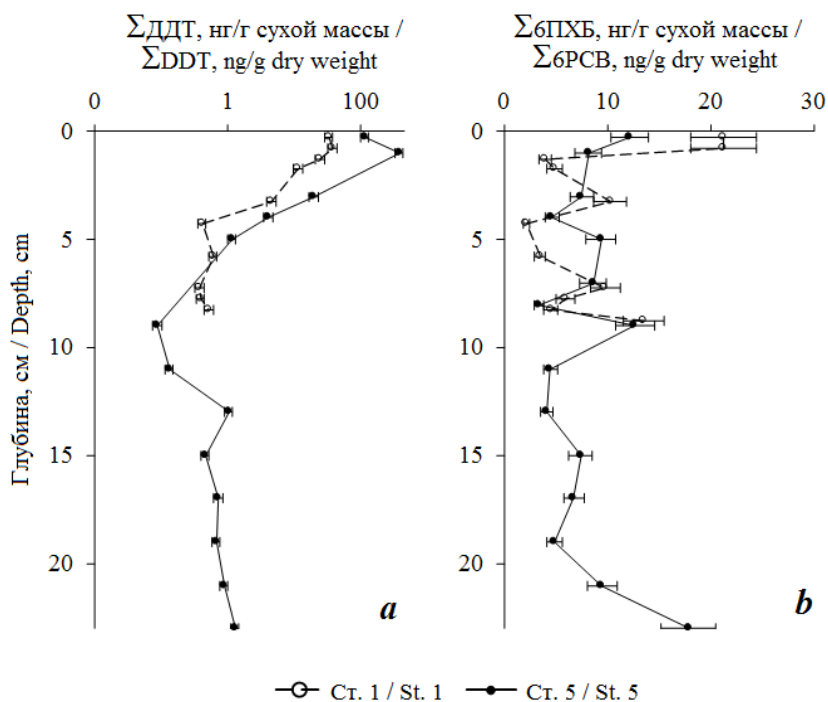


Рис. 3. Вертикальное распределение  $\Sigma$ ДДТ (a) и  $\Sigma$ 6ПХБ (b) в кернах ДО на ст. 1 и 5

Fig. 3. Vertical distribution of  $\Sigma$ DDT (a) and  $\Sigma$ 6PCB (b) in bottom sediments at St. 1 and 5

На ст. 5 в верхнем слое ДО концентрация  $\Sigma$ ДДТ была ниже в шесть раз (36 нг/г), чем на ст. 1, но так же, как на ст. 1, значительно выше, чем в нижележащих слоях, где она составила в среднем 1.06 нг/г. Таким образом, на профилях распределения  $\Sigma$ ДДТ в кернах грунтов на ст. 5 проявилась общая со ст. 1 тенденция к уменьшению содержания пестицидов с увеличением глубины.

В поверхностных слоях обоих кернов в сумме концентраций ДДТ и метаболитов основную часть составлял исходный пестицид ДДТ (78 и 74 %), с глубиной осадков это соотношение снижалось до 34 и 22 % на ст. 1 и 5 соответственно. Это говорит о новых поступлениях ДДТ в акваторию залива в последние годы.

Вертикальные профили ХОС в кернах осадков в Ялтинском заливе сравнили с таковыми в Севастопольских бухтах, где максимальное загрязнение  $\Sigma$ ПХБ, достигающее 400 нг/г, наблюдалось в Севастопольской бухте на глубине 15–20 см, в Стрелецкой – на глубине 10–15 см. ДО на этих глубинах были накоплены с учетом скоростей седиментации в 1970–1980-х гг. В поверхностных слоях в бухтах Стрелецкой и Севастопольской концентрация ХОС была существенно ниже, чем на обозначенных глубинах. В Балаклавской бухте, как и в Ялтинском заливе, наиболее высокая концентрация ПХБ была обнаружена в поверхностных слоях [6].

На основании данных о концентрации ХОС в воде и поверхностном слое ДО по формуле (1) рассчитаны коэффициенты накопления ( $K_n$ ) ХОС в ДО Ялтинского залива, которые изменялись для индивидуальных ХОС в широком диапазоне от  $0.6 \cdot 10^3$  до  $4 \cdot 10^4$ . Минимальные  $K_n$  определены для гептахлорбифенила (номер по IUPAC 180), наибольшие – для ДДТ и тетрахлорбифенила (52).

Уровень загрязненности ХОС сравнивали с пороговыми значениями *TEC* в ДО. На ст. 1 и 5 концентрация ПХБ не достигла *TEC*, а  $\sum$ ДДТ в поверхностных слоях превысила *TEC*, но не достигла нижнего порогового уровня *PEC*.

### Заключение

Впервые проведена комплексная оценка экологического состояния Ялтинского залива в отношении загрязненности ХОС. Исследования показали, что уровни содержания ПХБ в воде в весенний сезон превышали ПДК. К источникам поступления ХОС в Ялтинский залив относится р. Водопадная. Высокие коэффициенты накопления ХОС в цистозире и ДО свидетельствуют о биодоступности ХОС и происходящем процессе выведения ХОС из морской среды макрофитами и грунтами. На профилях вертикального распределения концентрации ДДТ в поверхностных слоях обнаружены значения, превышающие рекомендуемые международные нормы максимально в 46 раз. Этот зарегистрированный факт свидетельствует о том, что в последние годы в Ялтинскую акваторию поступало значительное количество ДДТ, которое успело накопиться в верхних слоях ДО. Необходимо отметить, что такие высокие концентрации ДДТ в последние годы не регистрировались в ДО бухт Севастополя и в районах Южного берега Крыма, что свидетельствует о локальном источнике поступления ДДТ в морскую акваторию Ялтинского залива. Остается неясным, является ли высокая концентрация пестицида ДДТ в поверхностных слоях в кернах седиментов Ялтинского залива результатом его поступления в акваторию с терригенным стоком, атмосферными осадками, речным стоком или из других источников. Необходимы дальнейшие исследования как пространственного распределения ДДТ, так и вертикальных профилей в ДО Ялтинского залива для определения масштабов их загрязненности.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Биогеохимические механизмы формирования критических зон в Чёрном море в отношении загрязняющих веществ / В. Н. Егоров [и др.] // Морской экологический журнал. 2013. Т. 12, № 4. С. 5–26.
2. Биогеохимические характеристики седиментационного самоочищения Севастопольской бухты от радионуклидов, ртути и хлорорганических загрязнителей / В. Н. Егоров [и др.] // Морской биологический журнал. 2018. Т. 3, № 2. С. 40–52. <https://doi.org/10.21072/mbj.2018.03.2.03>
3. *Cogliano V. J.* Assessing the cancer risk from environmental PCBs // *Environmental Health Perspectives*. 1998. Vol. 106, iss. 6. P. 317–323. doi:10.1289/ehp.98106317
4. *Olufsen M., Arukwe A.* Developmental effects related to angiogenesis and osteogenic differentiation in Salmon larvae continuously exposed to dioxin-like 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl (congener 77) // *Aquatic Toxicology*. 2011. Vol. 105, iss. 3–4. P. 669–680. doi:10.1016/j.aquatox.2011.09.005

5. Опыт теоретического и экспериментального исследования проблемы глубоководного сброса сточных вод на примере района Ялты / В. И. Зац [и др.]. Киев : Наукова думка, 1973. 274 с. URL: <https://repository.marine-research.org/handle/299011/7685> (дата обращения: 24.07.2022).
6. Малахова Л. В., Егоров В. Н., Малахова Т. В. Хлорорганические соединения в компонентах экосистем Севастопольских бухт, морской акватории природного заповедника «Мыс Мартыян» и Ялтинского порта // Вода: химия и экология. 2019. № 1–2. С. 57–62.
7. Рябинин А. И., Клименко Н. П., Боброва С. А. Хлорорганические пестициды в северных прибрежных водах Черного моря // Труды Государственного океанографического института. Обнинск : Артифекс, 2015. Вып. 216. С. 288–306.
8. Сравнительная оценка хлорорганического загрязнения донных отложений разнотипных водных объектов Севастопольского региона (Крым) / Л. В. Малахова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. 2022. Т. 30, № 2. С. 174–185. doi:10.15372/KhUR2022371
9. Зайцев Ю. П. Введение в экологию Черного моря. Одесса : Эвен, 2006. 224 с.
10. Соколов В. С., Соколова Е. Г. Простой газометрический метод определения CaCO<sub>3</sub> в экспедиционных условиях // Химический анализ морских осадков. М. : Наука, 1980. С. 42–45.
11. Боровский Б. И., Тимченко З. В. Гидроэнергетический потенциал крымских рек // Строительство и техногенная безопасность. Симферополь : Национальная академия природоохранного и курортного строительства, 2005. Вып. 11. С. 182–186.
12. Миньковская Р. Я. Оценка выноса хлорорганических пестицидов реками в Азовское море // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. 2017. № 1. С. 66–78.
13. Use of macroalgae to biomonitor pollutants in coastal waters: Optimization of the methodology / R. García-Seoane [et al.] // Ecological Indicators. 2018. Vol. 84. P. 710–726. doi:10.1016/j.ecolind.2017.09.015
14. Concentrations of PCBs, BHCs and DDTs residues in seaweeds of the east coast of Sicily / V. Amico [et al.] // Marine Pollution Bulletin. 1979. Vol. 10, iss. 6. P. 177–179. doi:10.1016/0025-326X(79)90427-2
15. Поликарпов Г. Г., Жерко Н. В. Экологические аспекты изучения загрязнения Черного моря хлорорганическими ксенобиотиками // Экология моря. 1996. Т. 45. С. 92–100.
16. Determination of polychlorinated biphenyls in Antarctic macroalgae *Desmarestia* sp. / R. C. Montone [et al.] // Science of the Total Environment. 2001. Vol. 277, iss. 1–3. P. 181–186. doi:10.1016/S0048-9697(00)00876-7
17. Organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides) in seaweeds of the lagoon of Venice / B. Pavoni [et al.] // Oceanologica Acta. 2003. Vol. 26, iss. 5–6. P. 585–596. doi:10.1016/S0399-1784(03)00052-5
18. *Cystoseira* phytocenosis as a biological barrier for heavy metals and organochlorine compounds in the SPNA Cape Martyan marine area (the Black Sea) / V. N. Egorov [et al.] // Regional Studies in Marine Science. 2021. Vol. 41. 101572. doi:10.1016/j.rsma.2020.101572
19. Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море) / В. М. Гавшин [и др.]. Новосибирск : Наука, 1988. 194 с. (Труды ИГиГ СО АН СССР ; вып. 705).

Поступила 02.06.2022 г.; одобрена после рецензирования 25.06.2022 г.;  
принята к публикации 08.07.2022 г.; опубликована 25.09.2022 г.

*Об авторах:*

**Малахова Людмила Васильевна**, ведущий научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, Севастополь, пр. Нахимова, 2), кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, **ORCID ID: 0000-0001-8810-7264**, **Scopus AuthorID: 35604200900**, **ResearcherID: E-9401-2016**, *malakh2003@list.ru*

**Лобко Вероника Викторовна**, младший научный сотрудник, ФГБУН ФИЦ «Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН» (299011, Россия, Севастополь, пр. Нахимова, 2), **ORCID ID: 0000-0001-9993-3764**, **Scopus AuthorID: 57219128787**, **ResearcherID: F-8156-2019**, *lobkoveronika@gmail.com*

*About the authors:*

**Lyudmila V. Malakhova**, Senior Researcher, A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), PhD(Bio), **ORCID ID: 0000-0001-8810-7264**, **Scopus AuthorID: 35604200900**, **ResearcherID: E-9401-2016**, *malakh2003@list.ru*

**Veronika V. Lobko**, Junior Research Associate, A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS (2 Nakhimov Av., Sevastopol, 299011, Russian Federation), **ORCID ID: 0000-0001-9993-3764**, **Scopus AuthorID: 57219128787**, **ResearcherID: F-8156-2019**, *lobkoveronika@gmail.com*

*Заявленный вклад авторов:*

**Малахова Людмила Васильевна** – постановка задачи, газохроматографический анализ ХОС, анализ полученных результатов, обсуждение результатов, подготовка графических материалов, написание статьи

**Лобко Вероника Викторовна** – отбор, первичная обработка проб, определение естественной влажности осадков, определение карбонатности, обсуждение результатов, подготовка текста статьи

*Contribution of the authors:*

**Lyudmila V. Malakhova** – problem statement, gas chromatographic analysis of OCs, analysis of results, discussion of results, preparation of graphic materials, writing the article

**Veronika V. Lobko** – sampling, primary processing of samples, determination of the natural humidity of precipitation, determination of carbonation, discussion of results, preparation of the text of the article

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

*All the authors have read and approved the final manuscript.*