

УДК [574.64:661.8...32]-021.272(292.471)

DOI: 10.15372/KhUR2022371

EDN: JHJBTB

Сравнительная оценка хлорорганического загрязнения донных отложений разнотипных водных объектов Севастопольского региона (Крым)

Л. В. МАЛАХОВА, В. В. ЛОБКО, Т. В. МАЛАХОВА, А. И. МУРАШОВА

*Институт биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН,
Севастополь (Россия)**E-mail: malakhovav@ibss-ras.ru*

(Поступила 04.04.21; после доработки 11.06.21)

Аннотация

Определена концентрация хлорорганических соединений (ХОС) и выполнен сравнительный анализ содержания ХОС в донных отложениях р. Черной, малых озер Байддарской долины, Севастопольской бухты и Чернореченского водохранилища, отобранных в 2008 и 2019–2020 гг. Установлено заметное различие уровней загрязнения ХОС в реке, озерах и бухте. В большей степени это касается таких ХОС, как полихлорированные бифенилы (ПХБ), содержание которых в грунтах исследованных районов изменялось в широком диапазоне – от 0.5 в озерах до 900 нг/г сухой массы в Севастопольской бухте. Повышенная антропогенная нагрузка на акваторию реки в районе Байддарской долины и в ее устьевой части привела к формированию зон с локальными максимумами концентраций ПХБ и хлорорганических пестицидов (1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан, ДДТ) в донных отложениях р. Черной. В Байддарской долине грунты озер оказались в среднем менее загрязненными, чем речные, что связано с изолированностью озерных экосистем; их можно квалифицировать как незагрязненные и слабозагрязненные. Максимальные концентрации ХОС отмечены в Севастопольской бухте. Соотношение метаболитов ДДТ в композиции хлорорганических пестицидов зависело от окислительно-восстановительных обстановок в донных осадках: в анаэробных условиях в бухте Севастопольской ДДТ трансформировался в ДДД (1,1-дихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этан), в аэробных речных – в ДДЭ (1,1-дихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этилен). Реконструкция геохронологии осадконакопления с использованием радиотрассерных методов показывает, что вариативность содержания ХОС на различной глубине толщи пресноводных грунтов зависела не от природных условий формирования донных отложений, а от изменяющихся во времени объемов поступления ХОС в акватории. По оценкам в настоящее время сток р. Черной обеспечивает поступление ХОС в донные отложения Севастопольской бухты не более 14 % Σ ДДТ и 4 % Σ ПХБ.

Ключевые слова: хлорорганические загрязнители, донные отложения, река Черная, Байддарская долина, бухта Севастопольская

ВВЕДЕНИЕ

Хлорорганические пестициды: 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этан (ДДТ), его метаболиты и полихлорированные бифенилы (ПХБ), относятся к группе синтетических органических веществ – хлорорганических соединений (ХОС), представляющих серьезную угрозу для окружающей среды и человека [1, 2]. Пестицид ДДТ

в значительных объемах поступал в окружающую среду при его применении для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве и с переносчиками болезней – в коммунальных хозяйствах. По данным ежегодника [3], среди приморских областей Азово-Черноморского бассейна в конце 1990-х годов максимальное количество хлорорганических пестицидов, в том числе ДДТ, применяли в Крыму. Для борьбы с вредителями

на 1 га площади сельскохозяйственных угодий вносили 6.04 кг по действующему веществу [3]. Полихлорированные бифенилы появились в природной среде с отходами производств, использующих их в технологических процессах, из производственного оборудования (трансформаторы, конденсаторы), при сжигании бытовых и промышленных отходов и из других источников. Пестициды ДДТ и ПХБ относятся к стойким органическим загрязнителям, высоко устойчивым в условиях окружающей среды к фотолизу, химическому окислению и биодеструкции; например, период полураспада ДДТ в почвах составляет в среднем около 20 лет [4]. В 1970-х годах при выявлении токсичного действия ДДТ на живые организмы его применение было запрещено во многих странах, а в 1990-х годах запретили производство и использование ПХБ. Согласно положениям Стокгольмской конвенции (2001 г.), ДДТ и ПХБ включены в перечень особо опасных для окружающей среды и здоровья человека стойких органических загрязнителей [5]. Однако в окружающую среду к тому времени поступило значительное количество токсикантов. Хлорорганические пестициды способны к адгезии на твердых поверхностях и вместе с частицами атмосферной пыли способны, практически не разлагаясь, переноситься воздушными массами далеко от места их непосредственного применения [6, 7]. С различного вида стоками ХОС поступают в водные экосистемы. За счет высокой гидрофобности и адгезионных свойств они могут прочно связываться в воде со взвешенными частицами и переноситься с ними на большие расстояния [8] или частично удаляться из воды в донные отложения (ДО), где могут накапливаться со временем в больших количествах. При ремобилизации ДО захороненные в них ХОС могут вновь поступить в водную экосистему и ее пищевую цепь, поэтому данные о содержании ХОС в ДО важны для прогнозирования уровней загрязненности водоемов при планируемых гидротехнических работах и возможных чрезвычайных событиях. Кроме того, данные о состоянии ДО служат важнейшим источником ретроспективной информации об истории экосистем водоемов, поскольку состав толщи грунтов позволяет оценить процессы, проходящие в момент их формирования и развития, в том числе хронологию накопления загрязняющих веществ.

Известно, что в целом территория Севастопольского региона бедна поверхностными пресными водами. В пределах региона полностью протекает только р. Черная, относящаяся к западной группе крымских рек, берущей начало у

подножья Крымской яйлы, на высоте 280 м над уровнем моря. В месте выхода из гор средний годовой расход воды равен $2.5 \text{ м}^3/\text{с}$; далее он уменьшается вследствие отбора воды на орошение и вблизи устья составляет $0.9 \text{ м}^3/\text{с}$. В Байдарской долине сток реки и ее притоков – малых рек – зарегулирован созданием больших и малых водохранилищ и прудов как для орошения, так и для водоснабжения населенных пунктов [9]. В центре долины на реке построено самое крупное в Крыму Чернореченское водохранилище объемом 64.2 млн м^3 . В пределах Байдарской долины р. Черная принимает основные свои притоки, берущие начало на северных склонах Ай-Петринской яйлы. Длина реки составляет 41 км, площадь водосбора – 436 км^2 . Река впадает в верховье Севастопольской бухты, при этом в зоне смешения речной и морской воды образуется естественный квазистационарный эстуарий [10]. В настоящее время хорошо изучены история развития устьевой части реки, гидрологические и гидрохимические условия реки, влияние речного потока на экологическое состояние Севастопольской бухты [11–15], однако данных о геохимических условиях в реке и озерах долины практически не имеется. В Севастопольской бухте уровни накопления ХОС в ДО были довольно подробно исследованы в первом десятилетии XXI века. Показано, что ДО бухты служат индикатором последствий хозяйственного использования акватории и побережья бухты и своеобразным депо ХОС, в котором загрязняющие вещества накапливаются многие годы и где концентрации, к примеру, суммы индикаторных ПХБ достигали 2335 нг/г сухой массы [16–18]. Отмечено, что высокие уровни содержания ПХБ в ДО оказывали заметное экологическое влияние на бентосные организмы бухты: ПХБ отнесены к семи ведущим абнотическим факторам, которые в наибольшей степени определяют количественное распределение диатомовых водорослей в ДО [19].

Цель настоящего исследования – определение уровней загрязненности ХОС в ДО р. Черной и озер Байдарской долины в сравнении с современными и ретроспективными данными по Севастопольской бухте и Чернореченскому водохранилищу и экотоксикологическими нормами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Районы и методика отбора проб

Район исследования расположен на юго-западе п-ова Крым (рис. 1). Работы на станци-

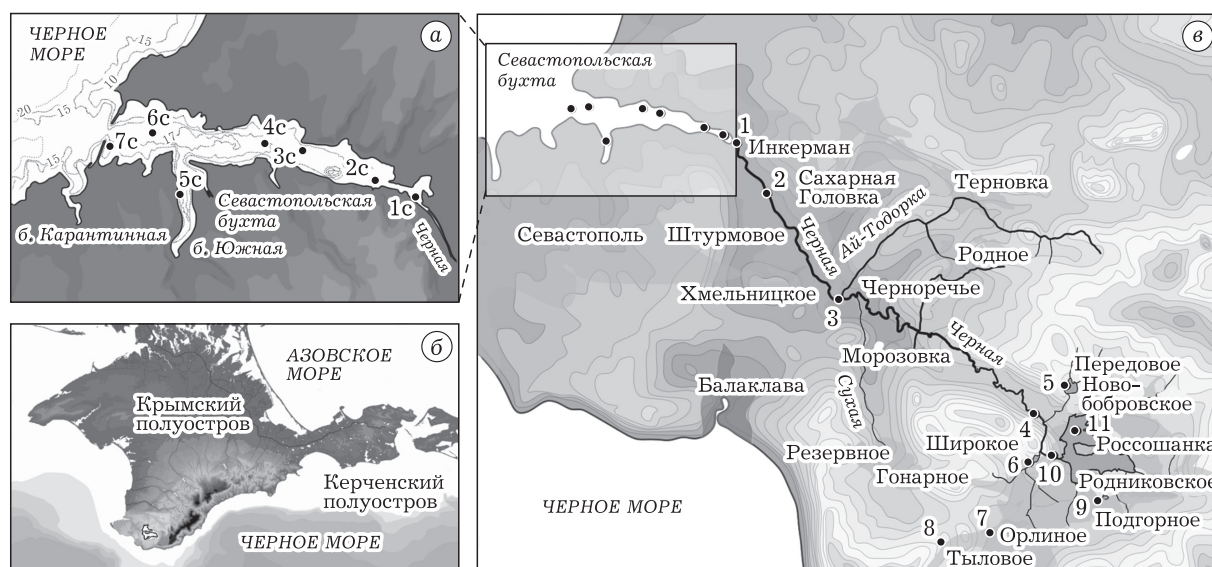


Рис. 1. Схема станций отбора проб донных отложений на Крымском полуострове (б): в бухте Севастопольской (а); р. Черной, озерах Байдарской долины и Чернореченском водохранилище (в).

ях (ст.) по отбору проб ДО проводили в 2020 г. в р. Черной и озерах Байдарской долины, а в 2019 г. – в Севастопольской бухте. Пробы поверхностного слоя ДО (0–2 см) в р. Черной отбирали в четырех точках реки: в устьевой части в районе смешения речной и морской воды (ст. 1), в районе пос. Сахарная Головка (ст. 2), у с. Хмельницкое (ст. 3), в Байдарской долине (ст. 4). В озерах Байдарской долины, расположенной в юго-западной части п-ова Крым, пробы ДО отобраны: в Нижнем озере у с. Передовое (ст. 5), в озерах у с. Широкое (ст. 6) и с. Орлиное (ст. 7), в озере Верхнее у с. Тыловое (ст. 8) и озере у с. Подгорное (ст. 9), в пруде на р. Байдарке (ст. 10) и в Чернореченском водохранилище (ст. 11) (см. рис. 1, в).

Для сравнительной оценки уровней загрязненности ХОС ДО реки и озер использованы архивные данные отдела радиационной и химической биологии Института биологии южных морей им. А. О. Ковалевского РАН (ФИЦ ИнБЮМ, Севастополь) по содержанию ХОС в толще ДО Чернореченского водохранилища и пруда на р. Байдарке, отобранные в 2008 г.

Для получения информации о динамике осаждения ХОС во времени в устьевом районе р. Черной на ст. 1 были отобраны колонки ДО без нарушения стратификации осадков трубчатым пробоотборником гравитационного типа. Для анализа ХОС колонку отложений глубиной 9 см разделяли на слои толщиной 1 см с помощью поршневого экстрадера. Слои ДО после нарезки взвешивали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 40 °С до постоянной

массы для определения в них количества естественной влаги. Хлорорганические соединения определяли в каждом слое керна.

В Севастопольской бухте пробы ДО были отобраны в семи районах от вершины бухты в районе впадения р. Черной (ст. 1с) до выхода из бухты (ст. 7с, см. рис. 1, а). Отбор проб проводили гравитационной трубкой, ХОС определяли в поверхностном слое 0–1 см.

Методики анализов

Подготовку и анализ ХОС проводили в соответствии с [20]. Из аликвот ДО (по 5 г из бухты и 10 г из реки и озер) ХОС экстрагировали смесью *n*-гексана (Fluka, Швейцария) и ацетона (Lab-Scan, США) в соотношении 3 : 1. В качестве внутреннего стандарта использовали конгенер ПХБ-119. Очистку экстрактов от влияния мешающих веществ проводили на колонках с флорисилом (Merk, Германия). Элементарную серу из экстрактов ДО удаляли с помощью активированной металлической меди (Компонент-Реактив, Россия). Для оценки возможного загрязнения в ходе пробоподготовки, чистоты реактивов и оборудования определяли ХОС в холостых пробах тем же методом, что и в отобранных пробах.

Анализ ХОС осуществлялся в научно-образовательном Центре коллективного пользования “Спектрометрия и Хроматография” ФИЦ ИнБЮМ с помощью газового хроматографа “Кристалл 5000” (Хроматэк, Россия) с микро-детектором электронного захвата (ЭЗД) и ка-

пиллярной колонкой (30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм) с неподвижной фазой CR-5. Разделение при совместном присутствии конгенеров ПХБ и ДДТ и его метаболитов – (1,1-дихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этилена (ДДЭ) и 1,1-дихлор-2,2-бис-(4-хлорфенил)этана (ДДД) – обеспечили следующие условия: температура испарителя – 280 °С, начальная температура термостата колонки – 150 °С (0 мин), далее нагрев 5 °С/мин до 220 °С (2 мин), далее 2 °С/мин до 240 °С (2 мин), далее 5 °С/мин до 290 °С (10 мин), температура ЭЗД – 300 °С, газ-носитель – азот, делитель потока – 1 : 20, постоянный поток – 2 мл/мин, начальная скорость через колонку – 40 см/с.

В пробах ДО измерены концентрации ДДТ, ДДЭ и ДДД, а также шести индикаторных конгенеров ПХБ (номера даны по номенклатуре IUPAC): трихлорбифенила (триХБ) 28; тетраХБ 52; пентаХБ 101, гексаХБ 138, 153 и гептаХБ 180. Стандартные образцы конгенеров ПХБ, ДДТ, ДДЭ и ДДД приобретены в компании Sigma-Aldrich. Концентрация токсикантов представлена в виде суммы концентраций ДДТ и его метаболитов (Σ ДДТ) и суммы концентраций индикаторных конгенеров ПХБ (Σ 6ПХБ), выраженных в нг/г сухой массы. Погрешность определения ХОС не превышала 30 % при их содержании до 1 нг/г, 20 % – от 1 до 10 нг/г, 15 % – свыше 10 нг/г.

Качество проводимых анализов подтверждали с использованием референтных проб морских и пресноводных ДО IAEA-417 (Венецианский залив, Италия) и IAEA-408 (эстуарий р. Тежу, Португалия).

В пробах ДО определяли концентрацию органического углерода ($C_{\text{орг}}$). При содержании хлоридов 0.6 % анализ $C_{\text{орг}}$ проводили фотометрическим методом [21]. В образцах, где содержание хлоридов превышало 0.6 %, концентрацию $C_{\text{орг}}$ вычисляли модифицированным методом Орлова [22].

Скорость осадконакопления определяли с применением метода, подробно описанного в работе [23]. Он основан на использовании радиотрассерной датировки ДО и математического моделирования миграции ^{137}Cs в осадках, которое позволяет реконструировать хронологию поступления этого антропогенного радионуклида и оценить скорость осадконакопления на основании профилей вертикального распределения. Распределение ^{137}Cs по глубине донных осадков имело два максимума: более глубокий соответствовал началу 1960-х годов – периоду массовых испытаний ядерного оружия в атмосфере,

второй пик ^{137}Cs сформирован в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.) [23].

Расчеты потоков ХОС

Осаждение ХОС в ДО Севастопольской бухты с седиментационными потоками рассчитывали по формуле

$$P_{\text{ХОС}} = V_{\text{сед}} C_{\text{ХОС}} \quad (1)$$

где $P_{\text{ХОС}}$ – поток депонирования ХОС в толще ДО бухты, г/год; $V_{\text{сед}}$ – седиментационный поток, кг/год; $C_{\text{ХОС}}$ – концентрация загрязнителя в верхнем слое ДО, г/кг сухой массы [18].

Оценка выноса ХОС с потоком реки ($R_{\text{ХОС}}$, г/год) в Севастопольскую бухту выполнена в соответствии с методическими рекомендациями [24] по формуле

$$R_{\text{ХОС}} = C_{\text{ХОС}} W \quad (2)$$

где $C_{\text{ХОС}}$ – средняя концентрация ХОС, определенная в 2020 г. [14], г/м³; W – месячный объем стока на основании расходов воды по гидропосту с. Хмельницкое – р. Черная в 2020 г., м³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ХОС в поверхностном слое ДО реки и озер

Донные отложения р. Черной и озер Байдарской долины на ст. 1–11 были представлены илами темно-серого или коричневого цвета и не имели специфических запахов, за исключением ст. 8, где черные илы имели сильный запах сероводорода. В табл. 1 представлены результаты измерений естественной влажности, содержания $C_{\text{орг}}$ и концентрации ХОС в ДО р. Черной, озер Байдарской долины и Чернореченского водохранилища.

Влажность донных осадков характеризует их пористость, связанную с гранулометрическим составом [25]. Осадки с высоким значением влажности (до 90 % и более) образованы, как правило, тонкодисперсной взвесью биогенного происхождения (например, фрагментами отмирающих планктонных организмов), и, наоборот, низкие значения влажности (менее 40 %) характерны для крупнодисперсных ДО, сформированных литогенным материалом, поступающим в водоемы в результате эрозии береговой зоны и со склоновым стоком воды. Полученные в данной работе величины влажности ДО от 42 % в озере Нижнем у с. Передовое до 74 % в озере Верхнем у с. Тыловое (см. табл. 1) имеют промежуточные значения, что свидетельствует о примерно равном содержании в них биогенной

ТАБЛИЦА 1

Места отбора проб и характеристики поверхностного слоя донных отложений в реке Черной, озерах Байдарской долины и Чернореченского водохранилища

№ станции	Место отбора	Влажность, % на сырую массу	Концентрация		
			$C_{\text{орг}}$, % сухой массы	Σ ДДТ, нг/г сухой массы	Σ ПХБ, нг/г сухой массы
1	Река Черная (устье)	58	3.29	7.6	27.4
2	Река Черная (п. Сахарная Головка)	—	—	7.3	6.1
3	Река Черная (с. Хмельницкое)	—	—	11.5	3.9
4	Река Черная (Байдарская долина)	—	—	13.6	18.5
5	Озеро Нижнее у с. Передовое	42	3.96	3.1	0.1
6	Озеро у с. Широкое	66	5.62	10.2	0.5
7	Озеро в с. Орлиное	49	3.22	0.4	0.7
8	Озеро Верхнее в с. Тыловое	74	8.92	1.5	9.1
9	Озеро у с. Подгорное	37	1.93	1.0	0.8
10	Пруд на реке Байдарке	69	—	7.4	1.4
11	Чернореченское водохранилище	59	—	5.3	0.7

Примечания. 1. $C_{\text{орг}}$ – органический углерод; Σ ДДТ – сумма концентраций ДДТ и его метаболитов; Σ ПХБ – сумма концентраций индикаторных конгенов полихлорированных бифенилов. 2. Прочерк – измерения не проводились.

и литогенной взвеси. Данное предположение подтверждается гамма-спектрометрическими измерениями содержания в осадках Чернореченского водохранилища природного радиоизотопа ^{40}K , составившего в среднем 12.8 г К/кг сухой массы (данные С. Б. Гулина). Из геологических исследований известно, что в биогенных илах пресноводных и морских водоемов содержание этого элемента не превышает 4–5 г К/кг, тогда как в осадках литогенного происхождения оно превышает 20 г К/кг [25]. Ранее было показано, что одним из факторов, влияющих на накопление ХОС в ДО Севастопольской бухты, является повышенное содержание $C_{\text{орг}}$ – 5–11 % [17].

Концентрация ХОС в поверхностном слое ДО реки и озер изменялась в широком диапазоне: Σ ДДТ – от 0.4 до 13.6, Σ ПХБ – от 0.1 до 27.4 нг/г. Минимальное содержание ХОС обна-

ружено в озерах: Σ ДДТ – на ст. 7 у с. Орлиного, Σ ПХБ – в оз. Нижнее; наибольшая концентрация как Σ ДДТ, так и ПХБ – в реке на ст. 4 (см. табл. 1). В ДО реки по сравнению с озерами средняя концентрация Σ ДДТ была выше более чем в 2 раза, Σ ПХБ – почти в 7 раз. Данный факт связан с изолированностью озер и отсутствием локальных источников загрязнения.

Характер состава конгенов ПХБ в ДО озер заметно отличался от данных, полученных для реки (рис. 2). В ДО озер на ст. 5–7 конгеновый состав ПХБ показывает наличие всего одного-двух соединений этого класса, а на ст. 8 обнаружены все шесть индикаторных конгенов, при этом отмечено повышенное содержание низкохлорированных (три- и тетрахлорированных) ПХБ (см. рис. 2, б). В ДО реки были обнаружены все 6 конгенов ПХБ и ДДТ с метаболитами. Из метаболитов ДДТ основной вклад в суммар-

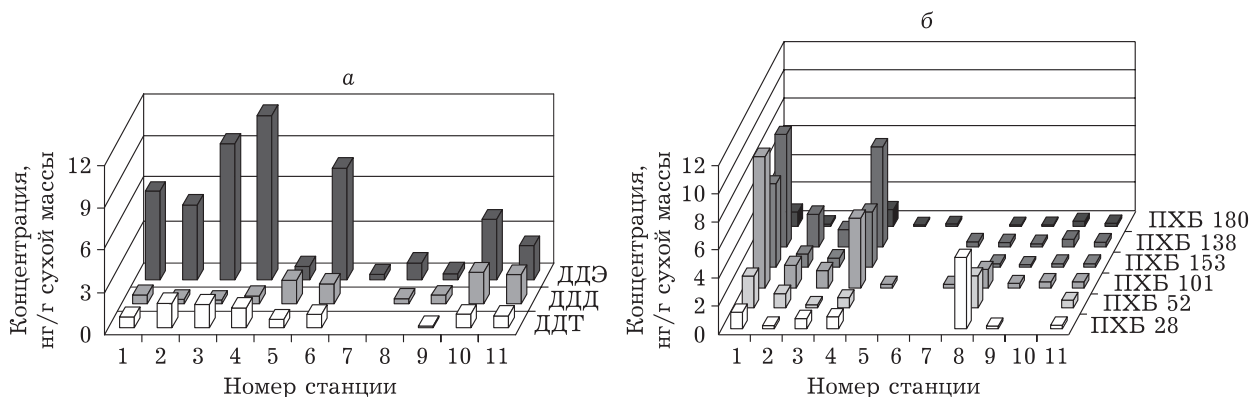


Рис. 2. Концентрации ДДТ и его метаболитов (а) и конгенов ПХБ (б) в поверхностном слое донных отложений в р. Черной, малых озерах Байдарской долины и Чернореченском водохранилище.

ное содержание внес ДДЭ (см. рис. 2, а). Определена неоднородность загрязненности ДО реки на различных участках ее течения. В большей степени это касается распределения ПХБ. Пониженные концентрации ПХБ в среднем течении реки на ст. 2 и 3 по сравнению со ст. 1 в устьевом районе и ст. 4 в Байдарской долине (см. рис. 2, б) свидетельствуют о сниженных объемах поступления ПХБ в реку в этих районах. Точные источники загрязнения ДО на ст. 1 и 4 неизвестны. Необходимо исследовать в Байдарской долине поступающие в р. Черную водотоки различной водности: Сухую Речку длиной 12 км и Ай-Тодорку (15 км) [9]. Кроме природных притоков в реку десятилетиями также поступали выпуски с канализационных очистных сооружений поселков Озерное и Сахарная Головка [26]. По информации Севприроднадзора в ежегодном докладе о состоянии и об охране окружающей среды города Севастополя, в 2018 г. сброс сточных, транзитных и других вод осуществляли в р. Черную в объеме 2.21 млн м³, что равно 3.9 % от среднего годового стока реки в бухту, составляющего в среднем 56.8 млн м³/год. В устьевой части на ст. 1 река принимает оборотные воды с гидроузлов, варьирующие по объемам сброса и по содержанию в них поллютантов, что неоднократно отмечалось в ежегодных докладах о состоянии и об охране окружающей среды г. Севастополя с 2015 по 2019 гг., однако о содержании ХОС там не сообщалось [27]. Увеличение концентрации ХОС в ДО на ст. 1 по сравнению со средним течением реки также связано с тем, что в устьевых районах при замедлении течения и изменении свойств воды при ее смешении с морской водой происходит выпадение твердого стока как природного, так и антропогенного происхождения. Было показано, что в системе “река – море” в таких зонах осаждаются до 90–95 % взвеси [28].

Вклад в обнаруженную неоднородность концентрации ХОС по течению р. Черной, а также в озерах и прудах Байдарской долины и в Чернореченском водохранилище [29], очевидно, носит и рассредоточенное по водосборной территории загрязнение, к которым относятся сады и поля, опыляемые в больших количествах в середине прошлого века дустом (ДДТ). Вероятно, из почвы этих районов могут и в настоящее время вымываться остаточные количества ДДТ. Качественный состав ДДТ во всех пробах представлен как исходным пестицидом, так и его метаболитами (см. рис. 2, б), относительная доля которых на всех станциях составила от 76 до 100 %.

Это указывает на истечение довольно длительного отрезка времени с момента применения в этих районах ДДТ, так как период его полураспада в ДО по разным оценкам составляет от 15 до 20 лет [4, 30], а в почвах аридных районов расчетное время полного распада достигает 142 года [31].

Сравнительная оценка содержания ХОС в ДО с пороговыми уровнями и с другими озерными экосистемами

В Российской Федерации для содержания ХОС в пресноводных ДО существуют только региональные нормативы временного характера [32], где для концентрации ДДТ и его метаболитов установлен экологически безопасный уровень в 2.5 нг/г, а при концентрации в интервале 2.5–10 нг/г грунты квалифицируют как слабозагрязненные. Согласно этим нормативам, в осадках, отобранных в 2020 г. в р. Черной, а также в озере у с. Широкое на ст. 8 порог экологической безопасности по Σ ДДТ превышен. Следует отметить, что поверхностные слои грунтов основного источника питьевого водоснабжения – Чернореченского водохранилища, которые были исследованы в 2008 г., также были слабозагрязненными: содержание Σ ДДТ в них в среднем составляло 5.3 нг/г (см. табл. 1). В отношении суммы 6 конгенов ПХБ ДО озер, за исключением оз. Верхнее (ст. 8), квалифицированы как незагрязненные, поскольку их концентрация не превышала безопасного уровня, составляющего 4 нг/г [32]. В ДО реки (кроме ст. 3) и озере на ст. 8 содержание ПХБ превысило порог экологической безопасности от 1.5 до 6.9 раза (см. табл. 1).

Сравнительная оценка выявленных концентраций в ДО пресноводных водоемов Байдарской долины с другими озерными экосистемами затруднена из-за отсутствия единообразия в представлении данных: количество обнаруженных конгенов ПХБ варьирует в широких диапазонах от 6–7 маркерных до 41 индивидуальных конгенов, а сумма изомеров и метаболитов ДДТ – от двух до шести. Несмотря на это, проведенный литературный поиск показал (табл. 2), что в таких отдаленных от деятельности человека районах, как о-в Расса [33], концентрация ХОС ниже, чем в севастопольских озерах, а в других местах (например, в озерах в Татрах) обнаруживались более высокие концентрации ПХБ [35, 37]. В озерах Сербии максимальные концентрации как Σ 4ДДТ, так и Σ 7ПХБ в период

ТАБЛИЦА 2

Концентрация хлорорганических соединений
в донных отложениях озер Байдарской долины и других районов мира

Район	Год	Концентрация, нг/г сухой массы		Источник
		Σ ДДТ / количество изомеров ДДТ и метаболитов	ПХБ / количество конгенов	
Остров Расса, Антарктика	2005	0.19–1.15 / 3	0.32–0.83 / 7	[33]
Озера Сербии	2010–2013	<п. о.–295 / 4	<п. о.–57 / 7	[34]
Озера в Татрах	2001	–	1.9–38.0 / 8	[35]
Озеро Эймир, Турция	2009	–	1.09–2.33 / 41	[36]
Озера Байдарской долины	2020	1.0–10.2 / 3	0.1–9.1 / 6	д. и.

Примечания. 1. <п. о. – ниже предела обнаружения; д. и. – данное исследование. 2. Прочерк – данные отсутствуют.

2010–2013 гг. были существенно выше по сравнению с озерами Байдарской долины, достигая 295 и 57 нг/г соответственно [34].

Вертикальные профили распределения ХОС в ДО

Изучение вертикального распределения ХОС в ДО устьевой части р. Черной показало, что концентрация Σ ДДТ до глубины 7 см практически не изменялась, в среднем составляя 10.4 нг/г. Глубже 7 см наблюдалось повышение содержания Σ ДДТ в 4 раза – до 45.7 нг/г (рис. 3, а). В составе Σ ДДТ преобладал метаболит ДДЭ, в среднем составляя 85 % от Σ ДДТ (см. рис. 3, а). Такая композиция ДДТ и его метаболитов могла поступить в ДО с седиментационными потоками, так как применение ДДТ запрещено уже более полувека, за которые исходный ДДТ мог трансформироваться в ДДЭ в районе его непосредственного применения.

Для сравнения на рис. 3, г показан профиль распределения ДДТ и его метаболитов в ДО Чернореченского водохранилища, в котором запечатлены следы применения ДДТ в Байдарской долине в прошлом столетии. Профили распределения Σ ДДТ показывают, что наибольшие концентрации, достигающие 70 нг/г, наблюдались на глубине от 15 до 17 см (см. рис. 3, г). Датировка ДО с применением радиотраассерной методики показала, что резкое повышение концентрации Σ ДДТ в подповерхностных слоях ДО относится к периоду 1950–1960-х годов [29] – времени образования водохранилища на загрязненных дустом землях в Байдарской долине. Загрязнение происходило лавинообразно, и в дальнейшем загрязненная почва была покрыта ДО, более чистыми в отношении ДДТ. Высокая доля метаболита ДДД в ДО водохранилища указыва-

ет на создавшиеся условия на глубине, способствующие преобразованию ДДТ в ДДД [38].

Факты о высоком содержании ДДТ в кернах ДО пресноводных экосистем часто встречаются в научных публикациях. В работе [39] отмечено, что спустя пять десятилетий после того, как ДДТ последний раз распылялся в канадских лесах, его все еще можно найти в ДО канадских озер как в верхних горизонтах, так и в подповерхностных слоях в концентрациях, превышающих пороги безопасности для гидробионтов для ДДТ, ДДЭ и ДДД в 18, 212 и 452 раза соответственно. Следует отметить, что пороги безопасности установлены канадским правительством для суммы изомеров ДДТ, суммы изомеров ДДЭ и суммы изомеров ДДД на уровнях 4.7, 6.7 и 8.5 нг/г сухой массы соответственно [39].

Профиль вертикального распределения ПХБ в колонке грунтов реки на ст. 1 значительно отличался от распределения ДДТ. Концентрация ПХБ по глубине колонки варьировала в узком диапазоне – от 23.5 до 28.8 нг/г, за исключением слоя от 5 до 7 см, где обнаружено резкое снижение концентрации на порядок значений – в среднем она составила 2.5 нг/г (см. рис. 3, б).

Малые реки весьма быстро реагируют на изменения природно-антропогенного воздействия на площадь их водосбора. Об отсутствии существенных изменений в природной среде в устьевом районе реки в период осадконакопления верхних 9 см можно судить по вертикальному распределению естественной влажности, которая равномерно снижалась от 58 до 47 % в глубь ДО, что косвенно свидетельствует об однородном гранулометрическом составе толщи осадков (см. рис. 3, в). Отсюда можно сделать предположение об определяющей роли других факторов в распределении ПХБ.

Для определения геохронологии поступления ХОС в ДО реки в устьевом районе принято

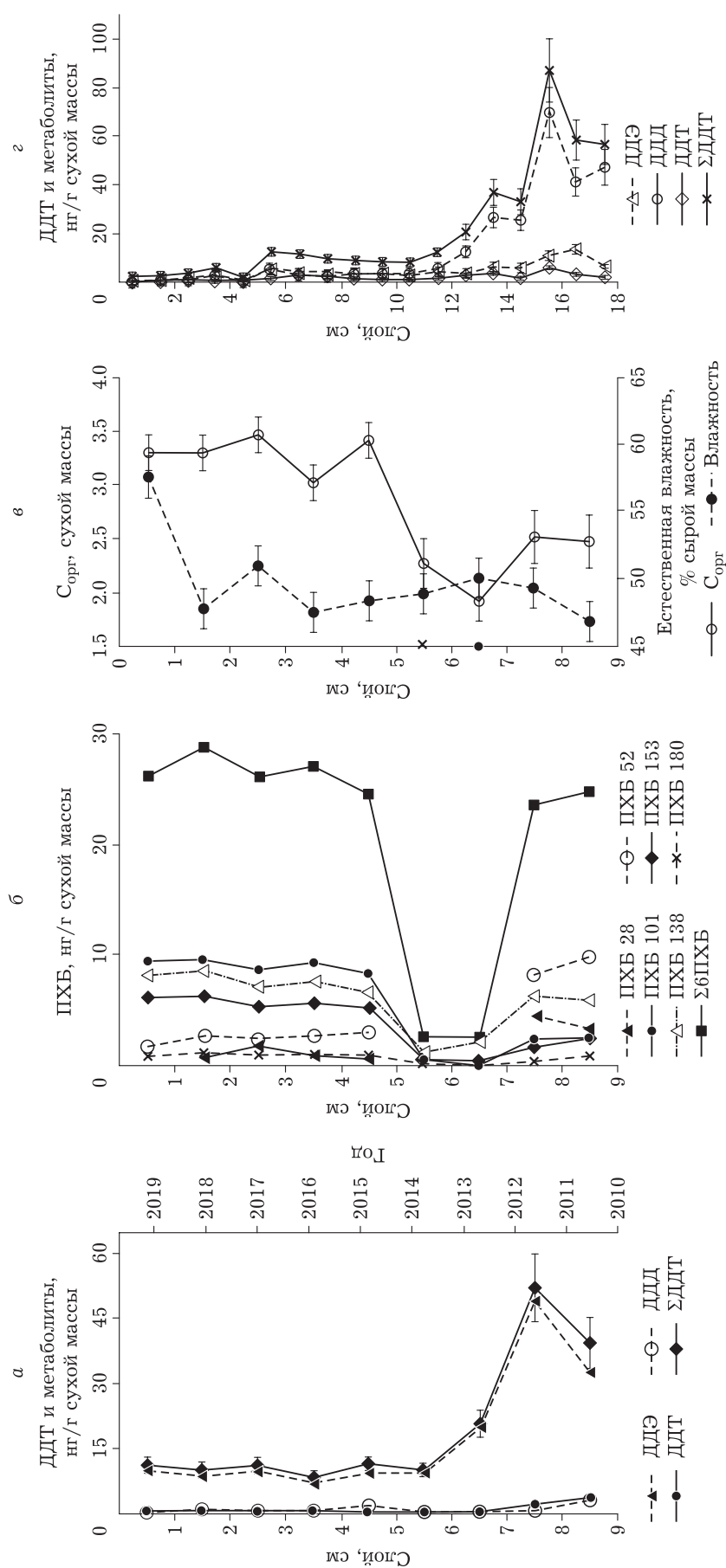


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций ДДТ и его метаболитов (а), конгенов ПХБ и ΣПХБ (б), содержания естественной влажности и органического углерода ($C_{орг}$) в донных отложениях устьевой части р. Черной (2020 г.) (в) и ДДТ с метаболитами в кернах Черноморского водохранилища (2008 г.) (г).

допущение, что скорость седиментации в районе отбора кернов была такой же, как и в кутовой части бухты Севастопольской, и составляла 0.93 см/год [18]. С учетом этого допущения отобранному керну длиной 9 см соответствовал период накопления с 2010 по 2020 г. (см. рис. 3, а). Согласно этой реконструкции, формирование горизонта керна с пониженными значениями ПХБ относится к 2013–2014 гг., т. е. к годам переходного периода в экономике Крыма и Севастополя. По данным [40], в период с 2011 до 2015 г. произошло существенное снижение техногенного пресса на окружающую среду Крымского п-ова, связанное с уменьшением объемов производства и показателей экономической деятельности в целом. К 2015 г. это привело к снижению на 51.1 % выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и плотности выбросов на 1 м² по сравнению с 2011 г. Сказались и особенности переходного периода в Крыму и Севастополе. Так, прекращение подачи днепровской воды через Северо-Крымский канал повлияло на резкое сокращение водозабора (на 79.3 % в 2014 г. по сравнению с 2011 г.). Как следствие, на 74.4 % снизился и показатель объема сброса загрязненных сточных вод [40]. Такие показатели обосновывают предположение о зависимости вариативности содержания ХОС на различной глубине ДО исследованных пресноводных экосистем, в первую очередь, от изменяющегося во времени антропогенного пресса на их акваторию.

Современные уровни содержания ХОС в поверхностном слое ДО Севастопольской бухты

Изучение загрязнения ХОС ДО Севастопольской бухты, детально проводившееся в 2001 и 2008 гг., показало, что пространственное и вер-

тикальное распределение ХОС в ДО бухты определялось физико-химическими параметрами ДО (содержание в них мелкодисперсных фракций и $C_{орг}$) и близостью районов с максимальным загрязнением к источникам поступления ХОС в акваторию бухты [17, 41]. Скорость осадконакопления в различных районах бухты изменялась от 0.24 в центральной части до 0.93 см/год в районе впадения р. Черной в бухту [18]. Следовательно, в 2019 г. исследованный слой ДО в 1 см в различных районах бухты оценочно соответствует современному периоду накопления ДО в течение от 1 года до 4 лет.

Концентрация Σ ДДТ в 2019 г. в ДО бухты изменялась в диапазоне от 5.8 на ст. 6с до 49 нг/г в бухте Южной (ст. 5с), Σ 6ПХБ – от 94 на ст. 7с на выходе из бухты до 900 нг/г на ст. 5с в бухте Южной. На станциях 2с, 3с, 6с и 7с, расположенных по центральной оси бухты, концентрация Σ 6ПХБ варьировалась в узком диапазоне (от 94 до 152 нг/г) и оказалась в среднем в 5.6 и 7.1 раза ниже, чем в бухтах Голландия (ст. 4с) и Южной (ст. 5с) соответственно (рис. 4). Это связано с их относительной удаленностью от выпусков сточных вод на берегах бухты и влиянием на ст. 6 и 7 более чистых, чем в бухте, вод открытого моря, а на ст. 2 – вод р. Черной. Сравнение среднего содержания ХОС в ДО р. Черной и Севастопольской бухты показало, что загрязненность Σ 6ПХБ и Σ ДДТ в грунтах бухты оказалась выше, чем в ДО реки, в 24 и 1.4 раза соответственно.

Общая доля концентрации гексахлорированных конгенов ПХБ 153 и 138 в ДО в бухте составила 64 % от Σ 6ПХБ (см. рис. 4, б), в ДО в р. Черной – 52 %. Такое различие свидетельствует о разных источниках загрязненности ДО в реке и бухте.

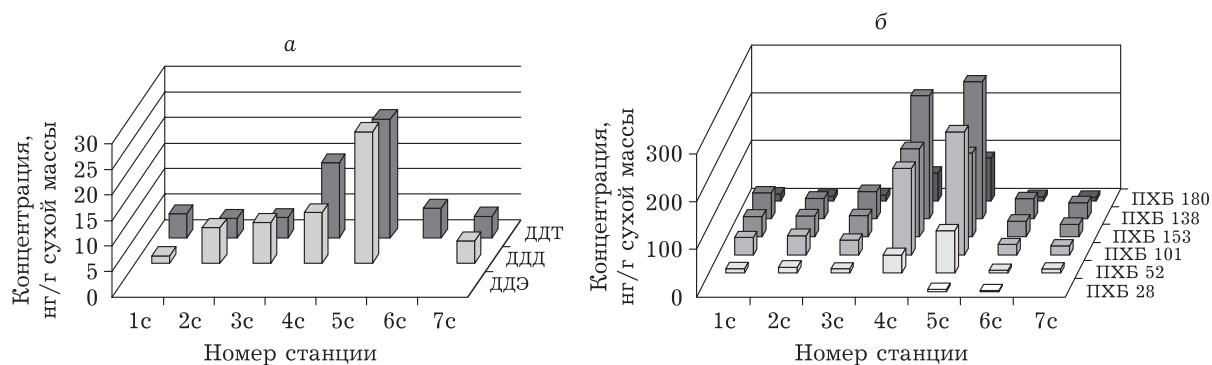


Рис. 4. Концентрация хлорорганических соединений (ДДТ и его метаболитов (а), конгенов ПХБ (б)) в поверхностном слое (0–1 см) донных отложений бухты Севастопольской (2019 г.).

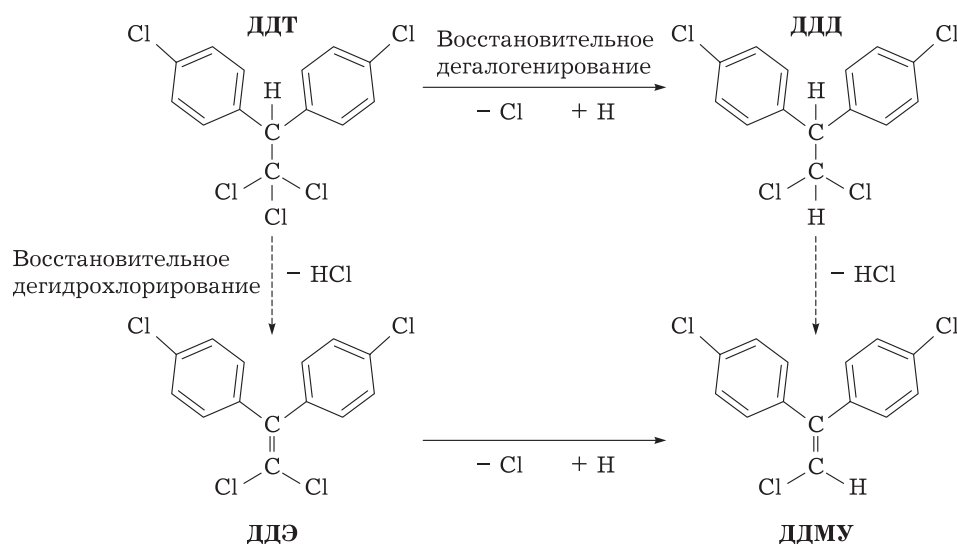


Рис. 5. Схема возможных путей микробного разложения ДДТ и его метаболитов [44]. Пунктирными стрелками показаны реакции восстановительного дегидрохлорирования, сплошными стрелками – восстановительного дехлорирования.

Трансформация ДДТ в ДО реки Черной и Севастопольской бухты

В ДО Севастопольской бухты ДДЭ не обнаружен, а концентрации ДДД и ДДТ в среднем оказались равными, в отличие от ДО р. Черной и водоемов Байдарской долины, где преобладающим метаболитом ДДТ был ДДЭ (см. рис. 4, а).

Известно, что в почвах и ДО может проходить микробиологическая трансформация ДДТ. В работах многих исследователей [42–44] было показано, что ДДТ в анаэробных условиях подвергается восстановительному дехлорированию с образованием ДДД, а в аэробных условиях разложение идет путем дегидрохлорирования с образованием ДДЭ. Оба метаболита могут далее трансформироваться в 2,2-ди(4-хлорфенил)-1-хлорэтилен (ДДМУ) (рис. 5).

Такая схема может объяснить отсутствие ДДЭ в ДО бухты (см. рис. 4, а) в бескислородных условиях, которые за исключением верхних 2 мм, как правило, наблюдались в толще всех исследованных районов Севастопольской бухты [45], и, напротив, преобладание метаболита ДДЭ в окислительной обстановке в ДО р. Черной и исследованных озер (см. рис. 2, а).

Потоки ХОС в Севастопольскую бухту

Проведена оценка потоков ХОС в ДО Севастопольской бухты по данным седиментационных потоков в бухте, представленным в [18], и средним концентрациям ХОС в ДО бухты, определенным в 2019 г.

Общий поток осадконакопления в Севастопольской бухте, площадь которой составляет 7 197 620 м², оценивается в 12.8 т/год. Проведенные нами расчеты по формуле (1) показали, что седиментационный поток ХОС на всю площадь ДО Севастопольской бухты для Σ ДДТ составил 154 г/год, для Σ ПХБ – 2786 г/год.

Средний годовой расход воды р. Черной в 2020 г., по данным Крымского управления по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, составил 1.16 м³/с. Концентрация Σ ДДТ в 2020 г. в воде р. Черной в районе ее впадения в бухту составила в среднем 0.57 нг/л, Σ ПХБ – 3.45 нг/л. Следовательно, годовой сток ХОС, рассчитанный по формуле (2), составил 21 г/год Σ ДДТ и 126 г/год Σ ПХБ, что равно 14 и 4 % от седиментационных потоков Σ ДДТ и Σ ПХБ в бухте соответственно. Такое соотношение показывает: все ХОС, поступающие со стоком реки, могут быть депонированы в грунтах бухты; около 86 % и почти 96 % от седиментационного потока Σ ДДТ и Σ ПХБ соответственно обеспечивались из других источников загрязнения, в том числе расположенных непосредственно в бухте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено заметное различие уровней загрязнения ХОС ДО в р. Черной, озерах Байдарской долины и бухте Севастопольской. В большей степени это такие ХОС, как полихлорированные бифенилы (ПХБ), содержание которых

в ДО исследованных районов изменялось в широком диапазоне – от 0.5 в озерах до 900 нг/г сухой массы в Севастопольской бухте. Пространственное распределение ХОС в ДО р. Черной характеризуется наличием двух районов с повышенными уровнями концентрации: район реки в Байдарской долине и в ее устьевой части. В Байдарской долине ДО озер оказались менее загрязненными, чем речные грунты, что связано с изолированностью озерных экосистем, которые можно в отношении ХОС квалифицировать как незагрязненные и слабозагрязненные. Соотношение метаболитов ДДТ в композиции хлорорганических пестицидов зависело от окислительно-восстановительных обстановок в ДО: в анаэробных условиях ДО в бухте Севастопольской ДДТ трансформировался в ДДД, в аэробных речных ДО – в ДДЭ. В вертикальном распределении ХОС в толще ДО р. Черной определена контрастная аномалия пониженного содержания ПХБ в промежуточных слоях, датированных с помощью известной скорости осадконакопления периодом 2014–2015 гг. Отмечено, что такой тип распределения ПХБ зависит не от природных условий формирования донных отложений, а от изменяющихся во времени объемов поступления ПХБ в акваторию из источников антропогенного загрязнения. По нашим оценкам, сток р. Черной в ДО Севастопольской бухты вносит не более 14 % Σ ДДТ и 4 % Σ ПХБ.

Работа выполнена в рамках тем ФИЦ ИнБЮМ “Молисмологические и биогеохимические основы гомеостаза морских экосистем” (проект № 121031500515-8) и регионального гранта РФФИ и города Севастополя № 20-45-920004 р-а “Балансовое изучение влияния стока реки Черной на эвтрофикацию и загрязнение Севастопольской бухты антропогенными радионуклидами, тяжелыми металлами и хлорорганическими ксенобиотиками” (проект № АААА-А20-120013090118-8).

Авторы благодарят сотрудников отдела радиационной и химической биологии ФИЦ ИнБЮМ В. Ю. Проскурнина, И. Г. Сидорова и И. Н. Мосейченко за проявленный профессионализм при отборе проб ДО в реке Черной и Севастопольской бухте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол № 2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1980 г.
- 2 Федоров Л. А., Яблоков А. В. Пестициды – токсический удар по биосфере и человеку. М.: Наука, 1999. 461 с.
- 3 Содержание остаточных количеств пестицидов в объектах природной среды Советского Союза. Ежегодник, Кн. II. Обнинск: Госкомгидромет, 1988. 132 с.
- 4 Ровинский Ф. Я., Воронова Л. Д., Афанасьев М. И., Денисова А. В., Пушкарь И. Г. Фоновый мониторинг загрязнения экосистем суши хлорорганическими соединениями. Л.: Гидрометеиздат, 1990. 270 с.
- 5 Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 25.11.2021).
- 6 Dvorska A., Lammel G., Holoubek I. Recent trends of persistent organic pollutants in air in central Europe – Air monitoring in combination with air mass trajectory statistics as a tool to study the effectivity of regional chemical policy // *Atmos. Environ.* 2009. Vol. 43. P. 1280–1287.
- 7 Bidleman T. F. Atmospheric transport and air-surface exchange of pesticides // *Water, Air, and Soil Pollutions.* 1999. Vol. 115. P. 115–166.
- 8 Guan Y. F., Wang J. Z., Ni H. G., Zeng E. Y. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in riverine runoff of the Pearl River Delta, China: Assessment of mass loading, source input and environmental fate // *Environ. Pollut.* 2009. Vol. 157, No. 2. P. 618–624.
- 9 Олиферов А. Н., Тимченко З. В. Реки и озера Крыма. Симферополь: Доля, 2005. 216 с.
- 10 Болтачёв А. Р., Карпова Е. П., Данилюк О. Н. Особенности термохалинных параметров и ихтиоценоза эстуария реки Чёрная (Севастопольская бухта) // *Морской эколог. журн.* 2010. Т. 9, № 2. С. 23–36.
- 11 Миньковская Р. Я., Демидов А. Н. Эволюция морского устья реки Чёрной (Севастопольский регион) // *Эколог. безопасность прибрежной и шельфовой зон моря.* 2016. № 1. С. 81–88.
- 12 Малахова Л. В., Проскурнин В. Ю., Егоров В. Н., Чужикова-Проскурнина О. Д., Бобко Н. И. Микроэлементы в воде реки Черной и оценка их поступления с речным потоком в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года // *Эколог. безопасность прибрежной и шельфовой зон моря.* 2020. № 3. С. 77–94.
- 13 Овсяный Е. И., Артеменко В. М., Романов А. С., Орехова Н. А. Сток реки Черной как фактор формирования водно-солевого режима и экологического состояния Севастопольской бухты // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* 2007. № 15. С. 57–65.
- 14 Малахова Л. В., Егоров В. Н., Малахова Т. В., Лобко В. В., Мурашова А. И., Бобко Н. И. Содержание хлорорганических соединений в компонентах экосистемы реки Черной и оценка их выноса в Севастопольскую бухту в зимний сезон 2020 года // *Междунар. журн. приклад. и фундам. исслед.* 2020. № 5. С. 7–14.
- 15 Новиков Д. А., Копылова Ю. Г., Черных А. В., Дульцев Ф. Ф., Хвощевская А. А. Геохимические типы природных вод Байдарской долины (Крымский полуостров) // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН.* 2020. № 17. С. 401–405.
- 16 Жерко Н. В., Егоров В. Н., Гулин С. Б., Малахова Л. В. Полихлорбифенилы в компонентах экосистемы Севастопольской бухты // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа.* 2001. № 2. С. 153–158.
- 17 Малахова Л. В. Полихлорированные бифенилы и органический углерод в донных отложениях Севастопольской и Балаклавской бухт (Черное море) // *Морской эколог. журн.* 2013. Т. 12, № 1. С. 52–58.
- 18 Egorov V. N., Gulina S. B., Malakhova L. V., Mirzoeva N. Yu., Popovich V. N., Tereshchenko N. N., Lazorenko G. E.,

- Plotitsina O. V., Malakhova T. V., Proskurnin V. Yu., Sidorenko I. G., Stetsyuk A. P., Gulina L. V. Rating water quality in Sevastopol Bay by the fluxes of pollutant deposition in bottom sediments // *Water Resources*. 2018. Vol. 45, No. 2. P. 222–230.
- 19 Петров А. Н., Неврова Е. Л., Малахова Л. В. Многомерный анализ распределения бентосных диатомовых (*Bacillariophyta*) в поле градиентов абиотических факторов в Севастопольской бухте (Черное море, Крым) // *Морской эколог. журн.* 2005. Т. 4, № 3. С. 65–78.
- 20 ГОСТ Р 53217–2008 (ИСО 10382:2002). Качество почвы. Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов. Газохроматографический метод с электронозахватным детектором. М.: Стандартинформ, 2009. 20 с.
- 21 ГОСТ 26213–91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Изд-во стандартов, 1992. 8 с.
- 22 Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Л. А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. С. 125–126.
- 23 Gulín S. B., Aarkrog A., Polikarpov G. G., Nielsen S. P., Egorov V. N. Chronological study of ^{137}Cs input to the Black Sea deep and shelf sediments // *International Symposium on Radionuclides in the Oceans – RADOS 96–97, Proceedings. Part 1: Inventories, Behavior and Processes, Octeville-Cherbourg, France, 7–11 Oct. 1996. Les Éditions de Physique*, 1997. Vol. 32. P. 257–262.
- 24 Временные методические рекомендации по расчету выноса органических, биогенных веществ, пестицидов и микроэлементов речным стоком. М.: Гидрометеиздат, 1983. 32 с.
- 25 Геохимия литогенеза в условиях сероводородного заражения (Черное море) / под ред. Гавшина В. М., Лапухова А. С., Сараева С. В. и др., отв. ред. Ю. П. Казанский. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1988. 194 с.
- 26 Кондратьев С. И. Исследование гидрохимической структуры реки Черной (Крым) в 2006–2011 гг. // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2014. № 28. С. 176–185.
- 27 Ежегодный доклад о состоянии и об охране окружающей среды города Севастополя за 2019 год. Главное управление природных ресурсов и экологии города Севастополя (Севприроднадзор) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ecosev.ru/ekologicheskoe-sostoyanie-sevastopolya> (дата обращения: 20.03.2021).
- 28 Гордеев В. В. Геохимия системы река – море. М.: Матушкина И. И., 2012. 452 с.
- 29 Малахова Л. В., Егоров В. Н., Гулин С. Б., Малахова Т. В., Мосейченко И. Н. Многолетняя динамика содержания хлорорганических соединений и ртути в донных осадках Чернореченского водохранилища // *Водные ресурсы*. 2019. Т. 46, № 4. С. 417–423.
- 30 Галиулин Р. В., Галиулина Р. А. Эколого-геохимическая оценка “отпечатков” стойких хлорорганических пестицидов в системе почва – поверхностная вода // *Агрохимия*. 2008. № 1. С. 52–56.
- 31 Галиулин Р. В., Галиулина Р. А. Стойкие поллютанты суши и моря // *Вестник Российской академии наук*. 2014. Т. 84, № 4. С. 335–339.
- 32 Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга. Региональный норматив. СПб., 1996. 20 с.
- 33 Klánová J., Matykiewiczová N., Máčka Z., Prošek P., Lásková K., Klán P. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica // *Environ. Pollut.* 2008. Vol. 152, No. 2. P. 416–423.
- 34 Sakan S., Ostojić B., Đorđević D. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia // *J. Geochem. Explor.* 2017. Vol. 180. P. 91–100.
- 35 Van Drooge B. L., Grimalt J. O., Stuchlík E. Spatial distribution of polychlorinated biphenyls in High Tatras lake sediments // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2013. Vol. 20, No. 9. С. 6594–6600.
- 36 Gedik K., İmamoğlu İ. Levels, distribution, and sources of polychlorinated biphenyls in sediments of Lake Eymir, Turkey // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 2013. Vol. 65, No. 2. P. 203–211.
- 37 Ширапова Г. С., Утюжникова Н. С., Рабина О. А., Вялков А. И., Морозов А. И., Батоев В. Б. Загрязнение хлорорганическими пестицидами и полихлорированными бифенилами бассейна озера Байкал: озеро Гусиное // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 2. С. 197–205.
- 38 Aislabie J. M., Richards N. K., Boul H. L. Microbial degradation of DDT and its residues – A review // *N. Z. J. Agric. Res.* 1997. Vol. 40, No. 2. P. 269–282.
- 39 Kurek J., MacKeigan P. W., Veinot S., Mercer A., Kidd K. A. Ecological legacy of DDT archived in lake sediments from eastern Canada // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53, No. 13. P. 7316–7325.
- 40 Анализ тенденций социально-экономического развития Республики Крым / под ред. Ю. П. Майданевич. Симферополь: ПОЛИПРИНТ, 2019. 362 с.
- 41 Малахова Л. В. Распределение полихлорированных бифенилов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа*. 2005. № 12. С. 268–272.
- 42 Denk M. K., Milutinovi N. S. Reductive dehalogenation of DDT with folate models: Formation of the DDT metabolite spectrum under biomimetic conditions // *Chemosphere*. 2018. Vol. 191. P. 408–411.
- 43 Peng S., Kong D., Li L., Zou C., Chen F., Li M., Cao T., Yu C., Song J., Jia W., Peng P. Distribution and sources of DDT and its metabolites in porewater and sediment from a typical tropical bay in the South China Sea // *Environ. Pollut.* 2020. Vol. 267. Art. 115492.
- 44 Eganhouse R. P., Pontolillo J. Assessment of 1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethenyl]benzene (DDE) transformation rates on the Palos Verdes Shelf, CA. Open-File Report, 2007-1362, 114 p. [Электронный ресурс]. URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20071362> (дата обращения: 01.04.2021).
- 45 Орехова Н. А., Коновалов С. К. Полярография донных осадков Севастопольской бухты // *Морской гидрофиз. журн.* 2009. № 2. С. 52–66.