

О ПРИРОДЕ ПРОИСХОЖДЕНИЯ АЛКАНОВ В ПРОДУКТИВНОМ ВОДНОМ СЛОЕ ОТКРЫТЫХ РАЙОНОВ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ЧЕРНОГО МОРЯ

¹З.А. Темердашев, ¹С.П. Воловик, ¹И.Г. Корпакова,
²Л.Ф. Павленко, ¹Б.Д. Елецкий

¹Кубанский государственный университет, г. Краснодар,

²Азово-Черноморский филиал Всероссийского научно-исследовательского института
рыбного хозяйства и океанографии, г. Ростов-на-Дону

Представлен анализ происхождения и дифференциации алканов в продуктивном водном слое открытых районов восточной части Черного моря. В исследованной акватории отобраны 300 проб воды с пяти горизонтов (поверхность, слой термоклина, 25, 50 и 100 м) в различные сезоны 2015 г. Определение суммарного и индивидуального содержания антропогенных и биогенных углеводородов проводили методами хроматографии. Результаты исследований систематизированы по четырем основным типам распределения углеводородов в водной толще. Полученные данные позволяют высказать предположение, что в акватории открытых районов восточной части Черного моря углеводороды носят характер морского биогенного происхождения. Их природное происхождение в Чёрном море можно объяснить значительными объемами газовыделений от грязевых вулканов, газовых фонтанов и сипов, выделением углеводородов из донных осадков, а также наличием постоянно возобновляемых биомасс бактерий, окисляющих метан и продуцирующих сероводород, а также функционированием биоты в кислородной зоне моря.

Ключевые слова: антропогенные и биогенные углеводороды, Черное море, алканы, фитопланктон, диатомовые и динофитовые микроводоросли

Статья поступила в редакцию 16.06.2020, доработана 07.09.2020, принята к публикации 22.10.2020

About the Nature of Origin of the Alkanes in the Productive Water Layer of the Open Regions of the East Part of the Black Sea

¹Z.A. Termedashev, ¹S.P. Volovik, ¹I.G. Korpakova, ²L.F. Pavlenko, ¹B.D. Eletskiy

¹Kuban State University, 350040 Krasnodar, Russia,

²Azov-Black Sea Branch of Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, 344002
Rostov-on-Don, Russia

The work analyzes the origin and differentiation of alkanes in the productive water layer of open areas of the eastern part of the Black Sea. In the studied water area, 300 water samples was taken from five horizons (surface, thermocline layer, 25, 50 and 100 m) in different seasons of 2015. The determination of the total and individual content of anthropogenic and biogenic hydrocarbons was carry out by chromatography methods. The research results were systematize according to four main types of distribution of hydrocarbons in the water column. The data obtained suggest that in the open waters of the eastern part of the Black Sea hydrocarbons were of marine biogenic origin. The natural origin of hydrocarbons in the Black Sea can be explained by significant volumes of gas emissions from mud volcanoes, gas fountains and seeps, as well as the release of hydrocarbons from bottom sediments, the presence of constantly renewable biomasses of bacteria that oxidize methane and produce hydrogen sulfide, as well as the functioning of biota in the oxygen zone of the sea.

Keywords: anthropogenic and biogenic hydrocarbons, Black Sea, alkanes, phytoplankton, diatom and dinophytic microalgae

Received 16.06.2020, revised 07.09.2020, accepted for publication 22.10.2020

DOI: 10.18412/1816-0395-2021-4-44-49

Освоение нефтегазовых ресурсов морского шельфа, которое постоянно расширяется, должно быть обеспечено экологическим мониторингом морской среды. Одним из основных показателей оценки воздействия разведочных и эксплуатационных

работ на водную экосистему являются компоненты нефти и нефтепродуктов, в первую очередь, их углеводородная фракция. Вопрос дифференциации происхождения антропогенных и биогенных углеводородов (УВ) очень важен, так как от этого зависят мероприятия, не-

обходимые для регулирования состояния экосистемы изучаемой территории. Так, в местах скопления водорослей в период их цветения или при массовом отмирании водорослей возможно увеличение количества углеводородов в море, что может привести к имитации

загрязнения водной среды нефтью и нефтепродуктами [1]. Вклад биогенных УВ в общую оценку нефтяного загрязнения водных объектов зависит от биопродуктивности водоема и объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. Несмотря на одинаковую химическую природу антропогенных и биогенных УВ, последние не только не оказывают вредного воздействия на состояние морской среды, а, наоборот, за счёт участия в сложных процессах экологического метаболизма в море поддерживают стабильность водных экосистем [2]. Это связано с тем, что синтез биогенных УВ, образующихся на огромных площадях, сопоставим со скоростью их утилизации, а антропогенные УВ поступают на ограниченную площадь и в короткий промежуток времени, что неизбежно приводит к негативным экологическим последствиям [3].

Биогенные УВ делятся на автохтонные, продуцированные планктонными организмами непосредственно в водных объектах, и аллохтонные, продуцированные растительностью терригенного происхождения. Основную долю в общую массу биогенных УВ вносит фитопланктон, ежегодно создающий $(70-103) \cdot 10^{15}$ г органического углерода [4]. Остальные организмы по уменьшению вклада УВ располагаются в следующем порядке: бактериобентос > бактериопланктон > зоопланктон. В процессе образования биогенных углеводов основное значение имеет липидно-углеводородный комплекс, который является составной частью органических веществ. Для смешанного фитопланктона наличие общих липидов колеблется от 2 до 44 % [5].

Планктон синтезирует различные виды углеводов, но в большинстве случаев в составе УВ фиксируется только несколько членов гомологического ряда либо один домини-

рующий класс. В морском фитопланктоне в большом количестве содержатся алканы C_{15} , C_{17} и C_{21} [6]. Характерной чертой нефти морского генезиса, указывающей на участие в нем водорослей, является высокое содержание C_{17} (красные и зеленые водоросли), C_{15} и C_{16} (бурые водоросли) [7], тогда как преобладание алканов $C_{23}-C_{35}$ свидетельствует о вкладе наземного органического вещества (ОВ) [8]. Высокие концентрации $n-C_{22}$ в ОВ указывают на гиперсоленую обстановку осадконакопления. В нефтях континентального генезиса наблюдается преобладание высокомолекулярных алканов $>C_{20}$, среди которых иногда выделяются $n-C_{27}$ и $n-C_{29}$. При бактериальной трансформации ОВ фитопланктона и макрофитов образуются алканы с доминантной — C_{16} , $C_{20}-C_{24}$ [9]. Некоторые виды бактерий содержат алканы с нечетным числом атомов углерода (C_7-C_{17}) и соответствующие жирные кислоты с четным числом атомов углерода (C_8-C_{18}).

В местах массового цветения фитопланктона концентрация УВ может превышать величину ПДК нефтепродуктов и получаемая информация об уровне нефтяного загрязнения исследуемого водного объекта становится недостоверной [10]. Установить происхождение УВ в исследуемых пробах возможно по качественному составу парафиновых УВ, которые являются биологическими маркерами генезиса.

В данной работе представлены результаты исследований состава n -алканов — парафиновых УВ и структуры планктонных сообществ, которые позволяют получить представление о происхождении УВ в водной толще открытых районов восточной части Черного моря.

Материалы и методы исследований

Для исследования использованы пробы воды, отобран-

ные с пяти горизонтов (поверхность, слой термоклина, 25, 50 и 100 м) в различные сезоны 2015 г. в северо-восточной части Черного моря. Всего было проанализировано 300 проб воды и обработано 300 хроматограмм экстрактов УВ, выделенных из исследуемых проб.

В качестве объектов исследования использовали образцы фитопланктона, предоставленные Федеральным исследовательским центром Института биологии южных морей имени А.О. Ковалевского РАН (ФИЦ ИнБЮМ). Образцы культур были разделены на две группы, которые культивировались в разных условиях. Первая группа образцов, включающая синезеленые (*Spirulina platensis*), зеленые (*Tetraselmis viridis*) и диатомовые (*Phaeodactylum tricornutum*) водоросли, культивировались в отделе биотехнологий и фиторесурсов ФИЦ ИнБЮМ. Вторая группа образцов, включающая синезеленые (*Synechococcus sp.*), динофитовые (*Prorocentrum cordatum*) и диатомовые (*Chaetoceros curvisetus*) водоросли, выращивалась в лаборатории Азово-Черноморского филиала ФГБНУ "ВНИРО" ("АзНИИРХ"). Для получения необходимой для анализа биомассы водоросли выращивали в стерильных колбах различного объема, наполненных искусственной морской водой при определенных условиях, предусматривающих соблюдение стерильности (помещения, посуды, питательной среды), аэрацию воздухом колб с водорослями и освещенность от 500 до 3000 люкс в зависимости от культуры. Температура в боксе варьировала от +16 до +20 °С, соответственно в колбах она была ниже на 2–3 °С, pH водной среды находился на уровне 8,0–8,2.

Определение суммарного содержания антропогенных и биогенных УВ проводили методом тонкослойной хроматографии в сочетании с инфракрасным и ультрафиолетовым

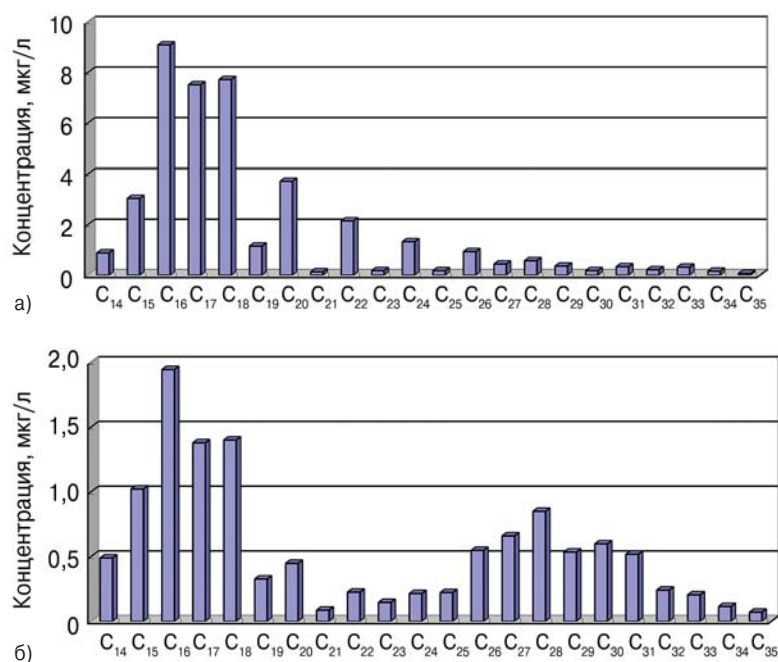


Рис. 1. Средние концентрации алканов C₁₄–C₃₅ в водной толще Черного моря в летне-осенний период (а) и в зимний период (б)

Fig. 1. Average concentrations of C₁₄–C₃₅ alkanes in the water layer of the Black Sea in the summer-autumn (a) and winter period (b)

детектированием. Состав индивидуальных УВ определяли на газовом хроматографе "Кристалл 2000М" (фирма "Хроматэк", Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой размером 30 м на 0,25 мм (фаза NB 1701). Идентификацию УВ проводили по стандартному образцу смеси парафиновых углеводородов в гексане с массовой концентрацией каждого компонента 1000 мкг/см³ (фирма "SUPELCO", США).

Результаты и их обсуждение

Концентрации суммы УВ и смолисто-асфальтеновых веществ, обнаруженные в водной толще исследуемой акватории в летний, осенний и зимний периоды, варьировали в пределах <0,02–0,11 мг/л, <0,02–0,10 и <0,02–0,17 мг/л, соответственно. Среднее значение данного показателя составило, независимо от сезона наблюдений, 0,03 мг/л, что ниже ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения (0,05 мг/л). Превышение ПДК в 1,2–2,2 раза обнаружено в 7

пробах воды, отобранных на разных горизонтах водной толщи. В составе выделенных нефтяных компонентов смолисто-асфальтеновые соединения не были обнаружены, в том числе в пробах, в которых концентрации нефтепродуктов превысили ПДК. Основную массу нефтяных компонентов составили УВ различных классов. В поверхностном горизонте водной толщи максимальная концентрация нефтепродуктов составила 2,2 ПДК, в слое термоклина — 1,4 ПДК, на глубинах 25, 50 и 100 м — соответственно 1,6, 1,0 и 1,4 ПДК. В целом, распределение нефтепродуктов по исследуемой акватории моря было неравномерным.

Концентрации суммы обнаруженных алканов C₁₄–C₃₅ в отдельных пробах воды варьировали в широком диапазоне — от 0,14 до 254,4 мкг/л. В среднем в водной толще исследуемой акватории более высокие суммарные концентрации алканов обнаружены в осенний период — 27,46 мкг/л, более низкие в зимний период — 7,16 мкг/л. Летом средняя концентрация суммы алканов со-

ставила 10,38 мкг/л. Состав алканов в летний и осенний периоды по усредненным данным был сопоставимым и характеризовался высоким содержанием низкомолекулярных C₁₆, C₁₇ и C₁₈, а также более высоким содержанием высокомолекулярных четных алканов C₂₀, C₂₂, C₂₄ и C₂₆ (рис. 1, а).

В зимний период в составе алканов доминировали низкомолекулярные C₁₅–C₁₈, в высокомолекулярной области по усредненным данным отмечено плавное распределение гомологов C₂₆–C₃₁ с максимумом при C₂₈ (рис. 1, б).

Проведенный ранее авторами анализ молекулярного состава парафиновых УВ в воде и донных отложениях Черного моря позволил выявить четыре основных типа распределения углеводородов в водной толще [11]:

- преобладание автохтонных низкомолекулярных алканов C₁₅–C₁₈ — тип I;
- преобладание низкомолекулярных и высокомолекулярных четных алканов — C₁₆–C₂₈ — тип II;
- наличие гомологического ряда с максимумом C₂₃ или C₂₇ при отсутствии легких УВ и "горба" неразделенных нафено-ароматических соединений — тип III;
- высокое содержание алканов в низкомолекулярной области C₁₆–C₁₈, в высокомолекулярной области — монотонное распределение C₂₃–C₃₁ на фоне "горбов" неразделенных соединений — тип IV.

В подавляющем большинстве проанализированных проб донных отложений Черного моря в составе УВ отмечено преобладание нечетных высокомолекулярных алканов — C₂₅–C₃₁, свидетельствующее о преобладании в донных отложениях терригенных УВ.

Около четверти проанализированных проб характеризовались более высоким содержанием низкомолекулярных алканов C₁₅–C₁₈ по сравнению с другими алканами. Присутствие нечетных алканов C₁₅ и,

особенно, C_{17} обусловлено преобладанием их в липидных фракциях фитопланктона. В пробах воды, отобранных в летний период, отмечено преобладание алканов с четным числом углеродных атомов — C_{16} и C_{18} . Это может быть связано с более высокой интенсивностью бактериальных процессов при высоких температурах, так как эти УВ относятся к продуктам бактериальной трансформации.

Хроматограммы II типа, количество которых сопоставимо с хроматограммами I типа, наиболее часто фиксировались в летний период. Преобладание УВ с четным числом углеродных атомов нехарактерно как для нефтяных углеводородов, так и для углеводородов, входящих в состав фитопланктона. Четные алканы могут быть продуктами бактериальной трансформации органического вещества, а отношение нечетных и четных гомологов в низкомолекулярной области $<C_{22}$ может служить индикатором интенсивности трансформации УВ микроорганизмами. Следует отметить, что преобладание алканов с четным числом атомов углерода C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} обнаружено в растворимой части бактерий [12].

Большой интерес вызывает III тип распределения УВ, для которого характерно наличие гомологического ряда с максимумом C_{23} или C_{27} при отсутствии легких УВ и "горба" неразделенных нафтенно-ароматических соединений. Такие составы УВ не соответствуют ни одному из известных источников (сырые нефти, планктонные организмы), поэтому высказано предположение, что источником этих УВ, названных "петрогенными", может быть природное высачивание нефти на дне моря [13]. Петрогенные УВ обнаруживались во все сезоны наблюдений на различных горизонтах (в слое 0,5 м, в слое термоклина, 50 м, 100 м). Данные космической радиолокации, которые пока-

Численность N , млн кл/м³ (числитель) и биомасса B , мг/м³ (знаменатель) сообщества микроводорослей в открытой акватории восточной части Черного моря, разные периоды 2015 г.

Number N , mln cells/m³ (numerator) and biomass B , mg/m³ (denominator) of the microalgae community in the open water area of the Black Sea eastern part, different periods of 2015

Микроводоросли	Лето	Осень	Зима
<i>Cyanobacteria</i> (Сине-зелёные)	0,19/0,12	—/—	—/—
<i>Ochrophyta</i> (Охрофитовые)	7,94/1,17	171,43/	1,24/1,74
<i>Bacillariophyta</i> (Диатомовые)	7,34/201,58	1,24/32,42	7,96/38,96
<i>Miozoa</i> (Динофитовые)	25,04/157,95	17,12/205,75	9,62/76,49
<i>Euglenozoa</i> (Эвгленовые)	0,02/0,21	0,03/0,08	—/—
<i>Chlorophyta</i> (Зелёные)	0,12/0,02	—/—	1,28/0,20
<i>Cryptophyta</i> (Криптофитовые)	2,60/0,54	0,41/0,10	7,13/4,02
Прочие	2,80/0,45	1,84/0,61	3,35/0,84
Всего	46,04/361,92	192,07/258,89	30,59/119,24

зали периодические скопления пятен нефти от подводных источников на морской поверхности в восточной части Азово-Черноморского бассейна, даже при глубинах около 3000 м, подтверждают наличие петрогенных УВ [14].

Распределение алканов IV типа характеризовалось высоким содержанием низкомолекулярных C_{16} – C_{18} и монотонным распределением C_{23} – C_{31} на фоне "горба" неразделенных соединений. Такое распределение связано с одновременным присутствием в пробах воды в сопоставимых концентрациях планктогенных и трансформированных остатков УВ, источниками которых могут быть утечки или сливы промывочных и балластных вод из танков нефтеналивных судов, а также аварийные разливы.

Исследование фитопланктона, собранного в кислородном слое Черного моря в различные сезоны 2015 г., показало, что основными продуцентами биомассы фитопланктона являлись динофитовые и диатомовые микроводоросли (см. таблицу).

Средние значения биомассы динофитовых и диатомовых водорослей в летний и осенний периоды были приблизительно одного порядка и составили 117,0 и 185,8 мг/м³. В декабре численность фитопланктона, как и биомассы, резко снизилась. На этом фоне значение биомассы динофитовых и диатомовых микроводорослей уменьшилось до 38,96 и 76,49 мг/м³ соответственно, но они по-прежнему остались доминантами и основными продуцентами и их значение по сезонам составля-

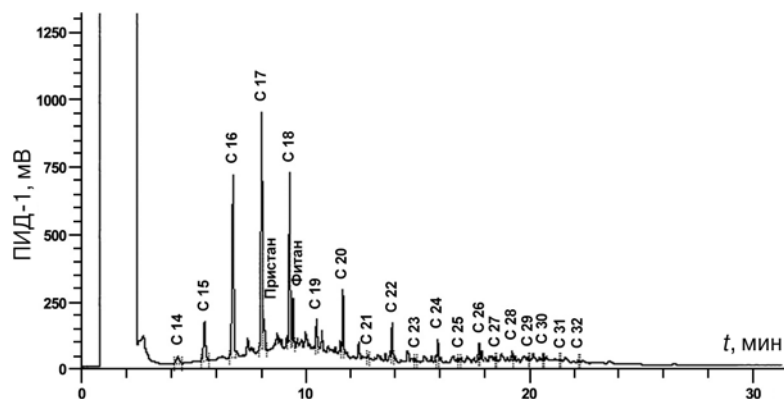


Рис. 2. Хроматограмма гексанового экстракта из пробы воды с поверхностного слоя Черного моря в летний период (доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли)

Fig. 2. Chromatogram of a hexane extract from Black Sea surface water sample in summer (dominating diatoms and dinophytic microalgae)

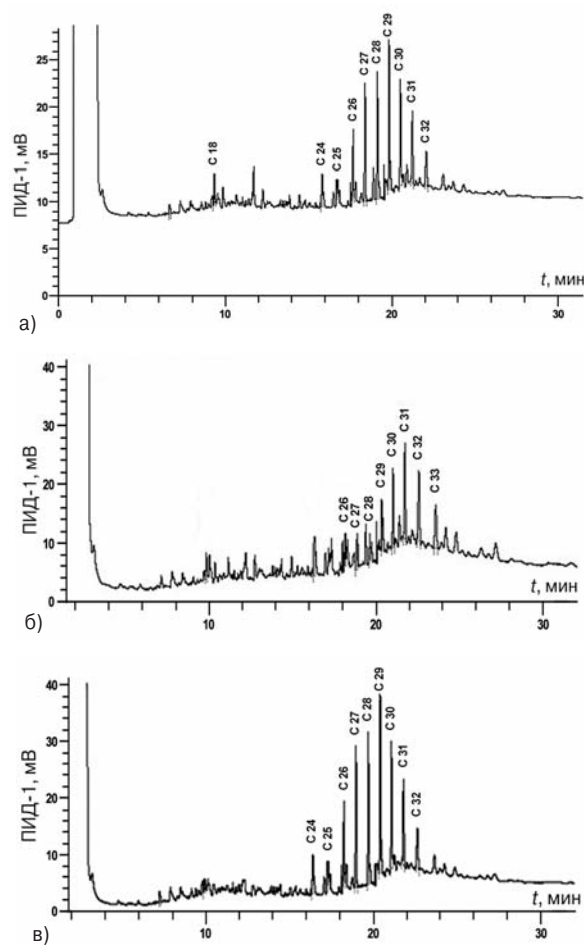


Рис. 3. Хроматограмма гексанового экстракта из криптофитовых водорослей (о. Тузла, апрель 2016) (а), из диатомовых водорослей *Chaetoceros curvisetus* (б) и динофитовых водорослей *Prorocentrum cordatum* (Ostenf.) (в)

Fig. 3. Cryptophyte algae hexane extract (Tuzla Island, April 2016) (a), *Chaetoceros curvisetus* dinophytic algae (b) and *Prorocentrum cordatum* diatom hexane extract (Ostenf.) (c) chromatogram

ло 94–98 % в общей биомассе сообщества.

Из 300 проанализированных проб биомасса диатомовых водорослей составляла 95–99,5 % в 27 пробах, а динофитовых водорослей — в 54 пробах. В подавляющем количестве проб, в которых диатомовые и динофитовые микроводоросли были доминантами и в которых эти микроводоросли давали более 95 % биомассы, их соотношения оказались практически равными. Именно поэтому им было уделено основное внимание при анализе структуры хроматограмм экстрактов из этих проб. На рис. 2 представлена типичная хроматограмма гексанового экстракта из пробы

воды из поверхностного слоя Черного моря в летний период, в котором доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли. В целом хроматограммы имеют сходное строение распределения алканов: высокие значения концентраций низкомолекулярных УВ и незначительные — высокомолекулярных УВ.

Для изучения корреляции полученных результатов были исследованы хроматограммы гексановых экстрактов из криптофитовых водорослей, отобранных при их массовом цветении в Керченском предпроливье, а также диатомовых и динофитовых микроводорослей, выращенных в лабораторных условиях (рис. 3).

Как видно, в хроматограммах экстрактов из водной толщи моря (см. рис. 2) и выделенных из культивированных диатомовых и динофитовых микроводорослей (рис. 3, б, в) имеются различия. На хроматограмме экстракта из пробы воды с поверхностного слоя Черного моря в летний период, где доминировали диатомовые и динофитовые микроводоросли, наблюдаются высокие значения C_{16} – C_{18} , а также преобладают четные алканы C_{20} , C_{22} , C_{24} . На хроматограммах экстрактов из диатомовых и динофитовых микроводорослей, выращенных в лабораторных условиях, не так выражены пики УВ C_{16} – C_{18} , и в высокомолекулярной области фиксируется гомологический ряд УВ с максимумом C_{29} .

Результаты анализа полученных хроматограмм экстрактов проб показали, что в 247 образцах, т.е. в 95,4 % обработанных проб, распределение алканов относится к I–IV типам. Только в менее чем 5 % проб распределение алканов соответствовало распределению, характерному для проб с хроническим нефтяным загрязнением (на хроматограмме регистрируется только "горб" неразделенных стойких к процессам деградации на-

фено-ароматических соединений).

Полученные данные позволяют высказать предположение, что в акватории открытых районов восточной части Черного моря углеводороды имеют морское биогенное происхождение с учетом признака доминирования низкомолекулярных алканов над высокомолекулярными. Природное происхождение УВ в Черном море можно объяснить значительными объемами газовыделений от грязевых вулканов, газовых фонтанов и сипов, а также выделением углеводородов из донных осадков, наличием постоянно возобновляемых биомасс бактерий, окисляющих метан и продуцирующих сероводород, а также функционированием биоты в кислородной зоне моря.

В бескислородной зоне моря наличие основного количества углеводородов обусловлено естественными выделениями со дна продуктов трансформации метана и его гомологов бактериями, а также продуктов преобразования метанобразующей и сульфатредуцирующей бактериальной массы.

В кислородной зоне водной толщи моря возможно существование двух источников углеводородов. Первый — это функционирование биоты, продуцирующей ежегодно $1250 \cdot 10^6$ т органического вещества [15], трансформируемого бактериями. Второй источник, менее значимый — это выделения газовых сипов и фонтанов в шельфовой зоне моря.

Антропогенное нефтяное загрязнение акватории открытых районов восточной части Черного моря, за исключением катастроф нефтеналивных танкеров или разливов при перевалке нефти, может оцениваться в рассматриваемый период как относительно небольшое по сравнению с естественными источниками углеводородов.

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№ 19-43-230003 p_a) с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 19-43-230003 r_a; experiments were carried out using scientific equipment of the Ecological and Analytical Center of the Kuban State University.

Литература

1. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Larin A.A. Biogenic hydrocarbons and their effect on oil pollution estimates of the sea of Azov. *Water Resources*. 2010. T. 37. No 5. P. 699–705.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo, AMAP, 2007. 57 p.
3. Пиковский Ю.И., Чернова Т.Г., Алексеева Т.А., Верховская З.И. О составе и природе углеводородов на участках современной серпентинизации в Океане. *Геохимия*. 2004. № 10. С. 1106–1112.
4. Виноградов М.Е., Лаппо С.С. Биологическая продуктивность океанических экосистем. Новые идеи в океанологии. 2004. Т. 1. С. 237–263.
5. Viron C., Saunois A., Andrieu P., Perly B., Lafosse M. Isolation and identification of unsaturated fatty acid methyl esters from marine micro algal. *Analytical Chemistry Acta*. 2000. Vol. 409. P. 257–266.
6. Blumer M., Guillard R.L., Chase T. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 1971. Vol. 8. No 3. P. 183–189.
7. Gelpi E., Schneider H. Mann J., Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 1970. Vol. 9. P. 603–612.
8. Петров А.А. Углеводороды нефти. М., Наука, 1984. 263 с.
9. Строева А.Р., Гирутс М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Бактериальный синтез n-алканов с нечетным числом атомов углерода в молекуле. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 5. С. 374–377.
10. Немировская И.А., Лисицын А.П. Углеводороды в водах и донных осадках прибрежных районов северо-восточной части Черного моря. Доклады Академии наук. 2015. Т. 464. № 3. С. 334.
11. Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. Генезис углеводородов в воде и донных отложениях Азовского и Черного морей. *Экологическая химия*. 2017. Т. 26. № 2. С. 101–108.
12. Строева А.Р., Гирутс М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Моделирование процессов образования нефтяных углеводородов-биомаркеров путем термоллиза и термokatализа биомассы бактерий. *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 5. С. 352–359.
13. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег – лед – вода – взвесь – донные осадки). М., Научный мир, 2004. 328 с.
14. Затыгалова В.В. Комплексный анализ естественных выходов углеводорода в восточной части Азово-Черноморского бассейна на основе спутниковых наблюдений и данных геолого-геофизических исследований. *Метеорология и гидрология*. 2012. № 3. С. 56–70.
15. Сорокин Ю.И. Черное море: природа, ресурсы. М., Наука, 1982. 215 с.

References

1. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Skrypnik G.V., Larin A.A. Biogenic hydrocarbons and their effect on oil pollution estimates of the sea of Azov. *Water Resources*. 2010. T. 37. No 5. P. 699–705.
2. AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme). AMAP Assessment 2002: Persistent organic pollution in the Arctic. Oslo, AMAP, 2007. 57 p.
3. Pikovskii Yu.I., Chernova T.G., Alekseeva T.A., Verkhovskaya Z.I. O sostave i prirode uglevodorodov na uchastkakh sovremennoi serpentinizatsii v Okeane. *Geokhimiya*. 2004. № 10. S. 1106–1112.
4. Vinogradov M.E., Lappo S.S. Biologicheskaya produktivnost' okeanicheskikh ekosistem. *Novye idei v okeanologii*. 2004. T. 1. S. 237–263.
5. Viron C., Saunois A., Andrieu P., Perly B., Lafosse M. Isolation and identification of unsaturated fatty acid methyl esters from marine micro algal. *Analytical Chemistry Acta*. 2000. Vol. 409. P. 257–266.
6. Blumer M., Guillard R.L., Chase T. Hydrocarbons in marine phytoplankton. *Mar. Biol.* 1971. Vol. 8. No 3. P. 183–189.
7. Gelpi E., Schneider H. Mann J., Oro J. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry* 1970. Vol. 9. P. 603–612.
8. Petrov A.A. Uglevodorody nefi. M., Nauka, 1984. 263 s.
9. Stroeve A.R., Giruts M.V., Koshchelev V.N., Gordadze G.N. Bakterial'nyi sintez n-alkanov s nechetyrnym chislo atomov ugleroda v molekule. *Neftekhimiya*. 2013. T. 53. № 5. S. 374–377.
10. Nemirovskaya I.A., Lisitsyn A.P. Uglevodorody v vodakh i donnykh osadkakh pribrezhnykh raionov severo-vostochnoi chasti Chernogo morya. *Doklady Akademii nauk*. 2015. T. 464. № 3. S. 334.
11. Temerdashev Z.A., Pavlenko L.F., Korpakova I.G., Ermakova Ya.S., Ekilik V.S. Genезis uglevodorodov v vode i donnykh otlozheniyakh Azovskogo i Chernogo morei. *Ekologicheskaya khimiya*. 2017. T. 26. № 2. S. 101–108.
12. Stroeve A.R., Giruts M.V., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Modelirovanie protsessov obrazovaniya nefyanykh uglevodorodov-biomarkerov putem termoliza i termokatoliza biomassy bakterii. *Neftekhimiya*. 2014. T. 54. № 5. S. 352–359.
13. Nemirovskaya I.A. Uglevodorody v okeane (sneg – led – voda – vzves' – donnye osadki). M., Nauchnyi mir, 2004. 328 s.
14. Zatyagalova V.V. Kompleksnyi analiz estestvennykh vykhodov uglevodoroda v vostochnoi chasti Azovo-Chernomorskogo basseina na osnove sputnikovyykh nablyudenii i dannykh geologo-geofizicheskikh issledovaniy. *Meteorologiya i gidrologiya*. 2012. № 3. C. 56–70.
15. Sorokin Yu.I. Chernoe more: priroda, resursy. M., Nauka, 1982. 215 s.

З.А. Темердашев – д-р хим. наук, зав. кафедрой, Кубанский государственный университет (КубГУ), e-mail: temza@kubsu.ru • С.П. Воловик – д-р биол. наук, профессор, КубГУ • И.Г. Корпакова – д-р биол. наук, профессор, КубГУ, e-mail: korpakova@ice-group.ru • Л.Ф. Павленко – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, Азово-Черноморский филиал Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии, e-mail: pavlenko.lili@yandex.ru • Б.Д. Елецкий – д-р биол. наук, профессор, КубГУ, e-mail: elezkiy@priazovneft.ru

Z.A. Temerdashev – Dr. Sci. (Chem.), Head of Department, Kuban State University (KubSU), e-mail: temza@kubsu.ru • S.P. Volovik – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU • I.G. Korpakova – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU, e-mail: korpakova@ice-group.ru • L.F. Pavlenko – Cand. Sci. (Chem.), Leading Research Fellow, Azov-Black Sea Branch of Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, e-mail: pavlenko.lili@yandex.ru • B.D. Elezkiy – Dr. Sci. (Biol.), Professor, KubSU, e-mail: elezkiy@priazovneft.ru