

УДК 543.3:535.379

**В.В. Гончарук¹, А.О. Самсони-Тодоров¹, О.А. Савченко¹,
В.А. Яременко¹, В.А. Лапченко², В.Ф. Коваленко¹**

**МОНИТОРИНГ АЭРОЗОЛЕЙ И СОСТОЯНИЯ
МОРСКОЙ ВОДЫ АКВАТОРИИ КАРАДАГСКОГО
ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА**

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

²Карадагский природный заповедник НАН Украины, г. Феодосия
olgasavchenko@mail.ru

Изложены результаты двухлетних исследований дисперсных характеристик и степени загрязнения тяжелыми металлами атмосферных аэрозолей, а также общей токсичности морской воды акватории Карадагского природного заповедника. Статистический анализ дисперсных характеристик аэрозольных частиц показал, что атмосферные аэрозоли в изучаемом регионе являются полидисперсными. Преобладают среднелдисперсные аэрозоли, и количество их убывает с увеличением диаметра. Комплексное исследование токсичности морской воды показало некоторое улучшение экологического состояния акватории заповедника (относительно 2010 – 2011 гг.).

Ключевые слова: антропогенное загрязнение, механизм спонтанной генерации (эмиссии) аэрозолей, результаты биотестирования, степень загрязнения морской воды.

Введение. Исследования состава поверхностных слоев атмосферных аэрозолей с использованием физических и химических методов являются актуальной задачей, поскольку установлена четкая взаимосвязь между атмосферными аэрозолями и глобальными характеристиками земной атмосферы. На межфазной границе между аэрозолем и воздухом протекает множество химических и физических процессов [1]. Атмосферные аэрозоли играют решающую роль во многих атмосферных процессах (радиационный теплообмен, облако- и осадкообра-

© Гончарук В.В., Самсони-Тодоров А.О., Савченко О.А., Яременко В.А., Лапченко В.А., Коваленко В.Ф., 2015

зование, видимость). Состав поверхностных слоев атмосферы определяет такие процессы, как, например, фотокатализ в тропосфере; на взвешенных в воздухе частицах конденсируется вода, и, следовательно, они могут играть важную роль в круговороте воды в природе и при образовании дождя [2 – 8]. Действие аэрозолей, вызывающее метеорологические и климатические эффекты, имеет двоякое направление: воздействие на облако- и осадкообразование путем изменения микроструктуры облачных частиц; воздействие на перенос солнечной и тепловой радиации в атмосфере и тем самым на температурный режим климатической системы Земли.

Как известно, аэрозольные частицы присутствуют в приземном слое, тропосфере и стратосфере в широком диапазоне концентраций. В тропосфере различают три типа распределения частиц: фоновое, океаническое и континентальное. Частицы могут попасть в атмосферу в "готовом" виде, но значительная их часть образуется в результате химических реакций между газообразными, жидкими и твердыми веществами, включая пары воды. Минеральная пыль составляет наиболее многочисленную фракцию атмосферных аэрозолей, однако нельзя исключать, особенно над водной поверхностью, и наличие в атмосфере огромного количества биологических частиц, в том числе и живых клеток: водорослей, бактерий, одноклеточных животных, спор грибов, пыльцы [9, 10].

Морские аэрозоли могут образовываться самыми различными способами: от прямого срыва капель с поверхности моря до диспергирования водной поверхности при разрушении пузырьков. Обычно параллельно протекают несколько процессов генерации аэрозольных частиц, с разной степенью вклада в определенных гидрометеорологических условиях [11 – 15]. Все эти процессы непосредственно связывают дисперсный и химический составы морских аэрозолей с составом и свойствами водных масс данной акватории.

Основным направлением исследований, проведенных в Карадагском природном заповеднике (КаПриЗ), было определение размерных спектров морских аэрозолей, сбор аэрозолей на фильтры для последующего определения в них тяжелых металлов и микромицетов, а также комплексная оценка токсичности морской воды.

К числу основных параметров аэрозоля, определяемых по данным наблюдений, относятся: общее содержание аэрозоля в толще атмосферы, вертикальный профиль концентрации аэрозоля, оптическая

толщина атмосферы (в зависимости от длины волны), индикатриса рассеяния (в зависимости от длины волны), альbedo однократного рассеяния (в зависимости от длины волны), микроструктура, комплексный показатель преломления или химический состав аэрозоля, форма частиц [16].

Тяжелые металлы в воздушном бассейне присутствуют в основном в виде твердых аэрозолей, реже – в газообразной форме (ртуть) [17 – 19]. При извлечении аэрозольных частиц воздуха чаще всего используют различные фильтры (из стекловолокна, керамики, тефлона, полиамида, графита и других материалов) [20, 21]. В практике контроля содержания металлов в атмосфере и воздухе рабочей зоны в основном применяют аналитические фильтры аэрозольные (АФА): АФА-ХА, АФА-ХП, АФА-ВП и фильтрующее полотно Петрянова (ФПП) в виде дисков с рабочей поверхностью 20 или 36 см² [22 – 27]. Фильтрующим материалом в фильтрах АФА-ХА является ацетилцеллюлоза, в остальных – полимерные углеводороды, в которых часть (до 60 % от массы фильтра) атомов водорода замещена хлором (ткань Петрянова) [24]. Основу фильтра составляет ФПП [28]. Это волокнистый материал, в котором помимо механических эффектов улавливания (инерции, седиментации, касания) и диффузии используется и эффект электростатического притяжения частиц аэрозоля к заряженным волокнам фильтра. За счет этого материал ФПП характеризуется высокой эффективностью улавливания, может задерживать твердые частицы размером 0,1 – 0,2 мкм (для частиц размером 0,1 мкм коэффициент проскока в фильтре АФА составляет всего 0,1 % и улавливает не менее 90 % аэрозолей с размером частиц 0,2 мкм и выше), мало сопротивляется потоку воздуха, и используется при высоких скоростях фильтрования (>1 м/с). Стандартные фильтры АФА выпускаются по ТУ 95 1892-89.

Для анализа аэрозолей чаще применяют следующие методы анализа: атомно-абсорбционный (ААА), атомно-эмиссионный (АЭА), АЭА с индуктивно связанной плазмой (АЭА-ИСП), масс-спектрометрию с ИСП (МС-ИСП), рентгеноспектральный (РСА), инструментальный нейтронно-активационный (ИНАА), фотометрический (ФМА) и электрохимический [24, 25, 29 – 32]. В аналитической практике для контроля содержания металлов в атмосфере городов рекомендуются метод ААА с пламенной и термической атомизацией пробы и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [25]). Большинство методик (~80 %) основано на методе ФМА, но, как рекомендуется в [25], применять их

следует в случае, если лаборатории не оснащены аппаратурой для ААА и РФА.

Методика эксперимента. В точках сбора аэрозолей измеряли численную концентрацию частиц атмосферных аэрозолей с размерами в диапазоне 0 – 100 мкм с помощью лазерного малоуглового измерителя дисперсности Кластер®-1 [33]: данные усредняли по результатам пяти и более измерений, каждое продолжительностью три минуты.

Пробоотбор аэрозолей проводили путем аспирации воздуха через чистые неэкспонированные аналитические аэрозольные фильтры АФА-ХА-20 с помощью устройства, сконструированного в ИКХХВ НАН Украины. Забор воздуха осуществляли компрессором марки "Thomson" с максимальным расходом воздуха 50 дм³/мин. Соответственно, максимальная скорость пробоотбора составляла 3 м³/ч. Во время экспозиции фильтров (3 – 5 ч) проводили постоянное наблюдение за метеопараметрами. Аэрозоли не собирали во время дождя. По окончании отбора фильтр сворачивали рабочей поверхностью внутрь, помещали в защелкивающиеся полипропиленовые пакеты и хранили в холодильнике до следующей обработки. После доставки фильтров в лабораторию проводили экстракцию тяжелых металлов и их анализ по методике [25].

Фильтры помещали в термостойкие стаканы, добавляли 5,0 см³ концентрированной азотной кислоты и выдерживали 30 мин при комнатной температуре. Затем стакан постепенно нагревали до прекращения выделения бурых паров. После охлаждения до комнатной температуры в стакан добавляли 0,3 см³ пероксида водорода и выдерживали 30 мин при комнатной температуре, после чего нагревали и выпаривали до влажных солей. Остаток растворяли в 0,2 см³ концентрированного раствора HNO₃, переносили в пробирку и доводили объем до 5 см³ бидистиллированной водой.

Пробы морской воды отбирали с поверхности моря и с однометровой глубины, а затем консервировали концентрированной азотной кислотой (3 см³ HNO₃ на 1 дм³ воды). Химический анализ осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Для оценки степени токсичности морской воды использовали лабораторную культуру морских ракообразных *Artemia salina* L. (КНД 211.1.4.047-95, ДСТУ 4168-2003). Методика биотестирования базируется на определении разницы между гибелью их личинок в тестируе-

мой воде (опыт) и воде, которая не содержит токсических веществ (контроль). Критерием токсичности является достоверное снижение количества личинок в опыте в течение 72 ч в сравнении с контролем. Подготовка к биотестированию с использованием *Artemia salina* L. включает процедуры обработки яиц для выклева личинок и получения тест-организмов одного возраста. Результаты биотестирования засчитывали, если температура воды в посуде с личинками *Artemia salina* L. составляла 18 – 22°C, а летальная концентрация (ЛК50-24) для них находилась в интервале $(7,6 \pm 1,8)$ мг/дм³ бихромата калия. Количество погибших тест-организмов в контроле не превышало 10 %. При гибели за время процедуры биотестирования 50 % и более личинок *Artemia salina* L. считается, что тест-организмы испытывают острое токсическое действие морской среды, если же гибнет от 20 до 40 % – хроническое токсическое действие. Измерения проводили с доверительной вероятностью 95 % при доверительном интервале ± 2 .

Результаты и их обсуждение. Суммарное содержание элементов в аэрозольных фильтрах определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией.

Проводили анализ трех – пяти параллельных проб. Во всех сериях измерений учитывали фоновое содержание элементов в контрольных фильтрах АФА. Объем прокачиваемого воздуха через фильтры позволял накопить элементы в количестве, превышающем фоновое содержание. Средняя относительная ошибка определения параллельных проб не превышала 20 % при доверительной вероятности 0,95. Результаты анализа проб атмосферных аэрозолей, собранных на территории Карадагского природного заповедника, приведены в табл. 1.

Результаты химического анализа поверхностной и глубинной морской воды представлены в табл. 2.

Таблица 1. Концентрация тяжелых металлов в пробах атмосферных аэрозолей (2013 г.)

Пробы воды	Концентрация элементов в воздухе, мг/м ³				
	Zn	Mn	Cu	Cr	Pb
Станция фонового мониторинга	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Скала Иван Разбойник	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	0,057

Продолжение таблицы 1.

Лаб. корпус	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Мыс Мальчин	<0,05	0,015	0,0074	0,0074	0,059
Бухта Южная Сердоликовая	<0,05	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Концентрации тяжелых металлов в пробах атмосферных аэрозолей, отобранных во время экспедиции в Карадагском природном заповеднике в 2013 г., находятся в соответствии со значениями, полученными в экспедициях 2002 – 2008 гг. [11].

Как видно из табл. 2 (см. с. 15), концентрация тяжелых металлов в пробах морской воды значительно превышает фоновое значение. Очевидно, это связано с интенсификацией освоения береговой зоны Черного моря, что способствует увеличению антропогенного пресса на прибрежную экосистему. Антропогенные источники многократно повышают концентрацию тяжелых металлов в воде. С этим четко коррелирует содержание металлов в морских растениях и организмах [36 – 38].

Степень токсичности исследуемой морской воды по отношению к ракообразным *Artemia Salina L.* колебалась от хронической до острой. Наименьшая токсичность обнаруживалась ближе к усадьбе Карадагского природного заповедника у мыса Иван Разбойник, наибольшая – у мыса Мальчин, который приближен к п.г.т. Коктебель. Сравнение результатов биотестирования за 2012 – 2013 гг. (табл. 3) с результатами, полученными в 2009 – 2010 гг. [33], показало некоторое улучшение экологического состояния акватории заповедника.

Таблица 3. Результаты биотестирования морской воды в акватории Карадагского природного заповедника (2012 – 2013 гг.)

Показатель смертности тест-организмов, %	ПММ	ГММ	ПБС	ГБС	ПМР	ГМР	Контроль (искусственная морская вода)
Погибшие особи (2012 г.)	80	60	60	30	10	10	0

Продолжение таблицы 3

То же (2013 г.)	60	50	50	20	10	0	0
Степень токсичности	Острая токсичность	Острая токсичность	Хроническая токсичность	Хроническая токсичность	Отс.	Отс.	Отс.

Полученные при изучении малоуглового рассеивания частиц по размерам на приборе ИДЛ-1 [39] (сертифицирован как Кластер®-1) данные показывают, что атмосферные аэрозоли в изучаемом регионе являются полидисперсными. Объемная концентрация частиц W , % (в единицах объема частиц на единицу объема) определяется из уравнения Буге – Бэра

$$W = \frac{2 \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d}{\pi L^2}, \quad (1)$$

где I_0 – интенсивность зондирующего излучения; I – интенсивность прошедшего среду толщиной L излучения; d – средний размер частиц, который определяется из функции распределения частиц по размерам.

Средний диаметр частиц можно вычислить по формуле [2]

$$d = \frac{\sum d_i N_i}{\sum N_i}, \quad (2)$$

где N_i – счетная концентрация частиц (в количестве частиц диаметра d_i на единицу объема), которую рассчитаем в виде

$$N_i = \frac{2 \cdot \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\pi \cdot d_i^2 \cdot L}. \quad (3)$$

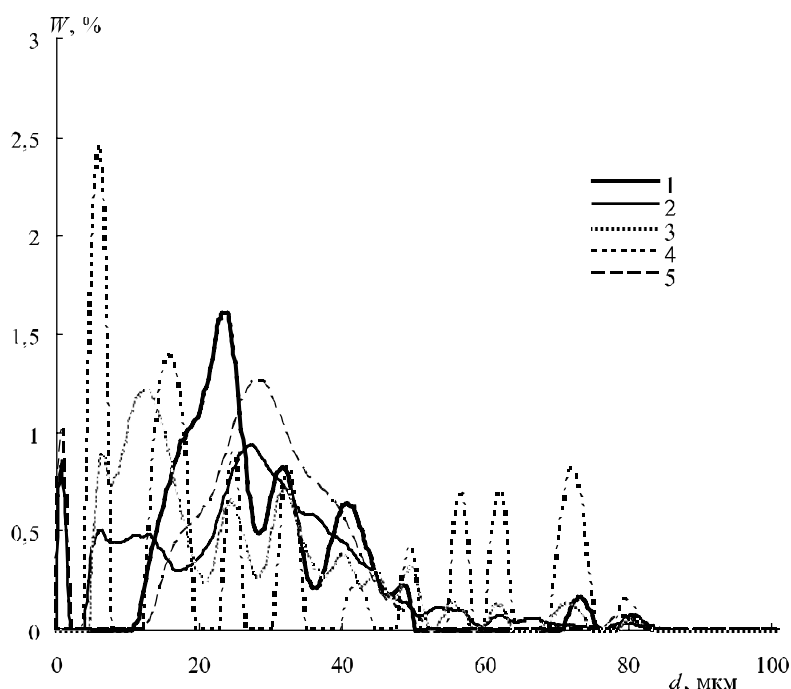
На рисунке представлена линейная диаграмма распределения частиц морского аэрозоля по диаметрам. Показано, что в общем объеме аэрозолей преобладают среднедисперсные аэрозоли с размерами 5 – 25 мкм. Концентрация этих частиц намного выше, чем более крупных, при этом их количество убывает по мере увеличения размера частиц. После максимума для каждой кривой с ростом концентрации наблюдается снижение объемной концентрации аэрозольных частиц, что коррелируется с результатами, полученными в [40, 41].

Таблица 2. Химический состав морской воды акватории Карадагского природного заповедника (2013 г.)

Пробы воды	Концентрация веществ, мг/дм ³										
	ООУ	Li	V	Cr	Mn	Cu	Zn	Cd	Pb		
ПММ	0,07	0,0172	0,0037	0,0078	<0,005	0,3931	<0,1	<0,0001	<0,002		
ГММ	<0,05	0,0167	0,0040	0,0234	0,0417	0,4154	0,5845	0,0024	0,0042		
ПБС	0,07	0,0166	0,0034	0,0105	0,0174	0,4039	0,5415	0,001	0,0035		
ГБС	<0,05	0,0183	0,0047	0,0109	<0,005	0,2582	<0,1	<0,0001	<0,002		
ПМР	0,07	0,0162	0,0044	0,0243	0,0137	0,3270	0,2887	0,0129	<0,002		
ГМР	0,06	0,0157	0,0054	0,0145	<0,005	0,3796	<0,1	<0,0001	<0,002		
Фон	-	-	-	0,00002	0,002	0,003	0,01	0,0001	0,00003		

Примечание. ПММ, ГММ – поверхностная и глубинная пробы воды у мыса Мальгин; ПБС, ГБС – то же в бухте Южная Сердоликовая; ПМР, ГМР – то же у скалы Иван Разбойник; фон – естественный уровень металлов в морской воде [34, 35].

При анализе распространения микроскопических грибов в воздушной среде рекреационной зоны осуществлен отбор проб воздуха. Для этого использовали вышеописанную установку и фильтры АФА-БА-3, предназначенные для бактериального анализа. Пробы отбирали в приземном воздухе береговой зоны на высоте 1,5 м. Для выделения микроскопических грибов использовали среду Сабуро с дихлораном [42]. Общее число гетеротрофных бактерий при 22°С составило $(1 - 4) \cdot 10^3$ КОЕ/м³ воздуха. Количество микромицетов колебалось в пределах от 1 до 20 КОЕ/м³ воздуха. Идентификация микромицетов показала присутствие таких грибов, как *Cladosporium cladosporioides*, *Alternaria alternate*, *Fusarium spp.*, *Myselia sterilia*, *Penicillium spp.*



Распределение частиц атмосферных аэрозолей по диаметрам, измеренным в контрольных пунктах Карадагского заповедника: 1 – станция экологического мониторинга КаПриЗ (~100 м над уровнем моря); 2 – скала Иван Разбойник; 3 – лабораторный корпус КаПриЗ; 4 – мыс Мальчин; 5 – бухта Южная Сердоликовая.

Следует отметить, что в качестве безопасного уровня присутствия микромицетов в среде обитания человека в мировой практике предлагается порог содержания грибов в 500 КОЕ/м³ воздуха, однако для

больных с пониженным иммунным статусом может быть опасно присутствие даже 10 КОЕ/м³ спор *Aspergillus fumigatus* [43].

Выводы. Установлено, что на исследуемой территории доминантный вклад в состав атмосферных аэрозолей вносит морской источник. Однако техногенные элементы с расположенных достаточно близко объектов хозяйственной деятельности человека попадают в морскую воду и оказывают влияние как на качество воды Черного моря, так и состояние приводного слоя атмосферы.

Концентрация частиц атмосферных аэрозолей убывает в основном по мере увеличения их размера. Общие концентрации частиц в воздухе и характер их распределения по размерам зависят от многих факторов (замкнутость или открытость места замера, скорость ветра, расстояние от источников пыли и др.).

Резюме. Викладено результати дворічних досліджень дисперсних характеристик і ступеня забруднення важкими металами атмосферних аерозолів, а також загальної токсичності морської води акваторії Карадазького природного заповідника. Статистичний аналіз дисперсних характеристик аерозольних частинок показав, що атмосферні аерозолі в досліджуваному регіоні є полідисперсними. Переважають середньодисперсні аерозолі, і кількість їх збуває із збільшенням діаметру. Комплексне дослідження токсичності морської води показало деяке поліпшення екологічного стану акваторії заповідника (щодо 2010 – 2011 гг.).

*V.V. Goncharuk, A.O. Samsoni-Todorov, O.A. Savchenko,
V.A. Lapchenko, V.F. Kovalenko*

MONITORING OF AEROSOL AND CONDITION OF SEAWATER WATERS KARADAG NATURE RESERVE

Summary

The results of two years of research of dispersive characteristics and the degree of heavy metal pollution of atmospheric aerosols, and the overall toxicity of seawater waters of Karadag Natural Reserve are presented. Statistical analysis of the characteristics of the dispersed aerosol particles showed that atmospheric aerosols in the study region are polydisperse. Dominated by Coarse sprays, and their number decreases with increasing diameter. Complex study of the toxicity

of seawater showed some improvement in the ecological status of the water area of the reserve (relative to 2010 – 2011 years).

Список использованной литературы

- [1] *Гинзбург А. С., Губанова Д. П., Минашкин В. М.* // Рос. хим. журн. – 2008. – 52, № 5 – С. 112–119.
- [2] *Райст П.* Аэрозоли. Введение в теорию /Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 280 с.
- [3] *Иванов В.П., Трухан С.Н., Кочубей Д.И., Куценюгий К.П., Макаров В.И.* // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 14. – С. 449–452.
- [4] *Ebert M., Weinbruch S., Hofmann P., Ortner H.M.* // J. Aerosols Sci. – 2000. – 31, N 5. – P. 613.
- [5] *Konarski P., Iwanejko I., Mierzejewska A.* // Appl. Surface Sci. – 2003. – N 757. – P. 203 – 204.
- [6] *Kutzenogiy P.K.* // Macro and Trace Elements, 22nd Workshop, Friendly Schiller University (Jena, 2004). – Jena, 2004. – Vol. 2. – P. 1436 – 1441.
- [7] *Ollis D.F., Pruden A.L.* // Heterogeneous Atmospheric Chemistry. – Washington, American Geophysical Union, 1982. – P. 253.
- [8] *Zamaraev K.I., Khmarov M.I., Parmov V.N.* // Catal. Rev. Sci. Eng. – 1994. – N36. – P. 617.
- [9] *Christner B. C., Morris C. E., Foreman C. M., Cai R., Sands D. C.* // Science. – 2008. – N319. – P. 1214.
- [10] *Morris C. E., Sands D. C., Bardin M., Jaenicke R., Vogel B., Leyronas C., Ariya P.A., Psenner R.* // Biogeosci. Discuss. – 2008. – N5. – P. 191–212.
- [11] *Goncharuk V. V., Lapshin V.B., Chichaeva M. A., Matveeva I. S., Samsoni-Todorov A.O., Taranov V. V., Syroezhkin A. V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – 34, N 1. – P. 1–10.
- [12] *Кондратьев К.Я.* Атмосферный аэрозоль. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 224 с.
- [13] *O'Dowd C.D., de Leeuw G.* // Philos. Transact., A. – 2007. – P. 1753–1774.
- [14] *Шевченко В.П., Лисицин А.П.* Влияние аэрозолей на среду и морское осадкоуплотнение в Арктике. – М.: Наука, 2006. – 226 с.
- [15] *Бримблжумб П.* Состав и химия атмосферы. – М.: Мир, 1988. – 351 с.
- [16] *Кондратьев К.Я.* // Экол. химия. – 1998. – 7, № 3. – С. 145–163.
- [17] *Лапова Т.В., Петрова Е.В., Отмахов В.И., Отмахова З.И.* // Вест. Томск. гос. архитект.-строит. ун-та. – 2008. – № 2. – С. 138–147.

- [18] *Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К.* Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 319 с.
- [19] *Другов Ю.С., Беликов А.Б., Дьякова Г.А.* Методы анализа загрязнений воздуха. – М.: Химия, 1984. – 384 с.
- [20] *Муравьева С.И., Казнина Н.И., Прохорова Е.К.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
- [21] *Obateru F., Ryan D.* // Pittsburgh Conf. Presents PITTCON 96 (Chicago, March 3–8, 1996). – Chicago, 1996. – P. 641.
- [22] *Коржова Е.Н., Кузнецова О.В., Смагунова А.Н. и др.* // Журн. аналит. химии. – 2011. – 66, № 3. – С. 228–246.
- [23] *Бронштейн Д.Л., Александров Н.Н.* Современные средства измерения загрязнений атмосферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 328 с.
- [24] *Пушкин С.Г., Михайлов В.А.* Компараторный нейтронно-активационный анализ. Изучение атмосферных аэрозолей. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1989. – 125 с.
- [25] *РД 52.04.186-89.* Руководство по контролю загрязнений атмосферы. – М.: Госкомгидромет СССР, 1991. – 693 с.
- [26] *Shevchenko V., Lisitzin F., Vinogradova F., Stein R.* // Sci. Total. Environ. – 2003. – 306, N 1/3. – P. 11–25.
- [27] *Смагунова А.Н., Карпукова О.М., Коржова Е.Н., Козлов В.А., Кузнецова О.В.* // Оптика атмосферы и океана. – 2002. – 15, № 9. – С. 641.
- [28] *Петрянов И.В., Козлов В.И., Басманов П.И., Огородников Б.И.* Волокнистые фильтрующие материалы ФП. – М.: Знание, 1968. – 78 с.
- [29] *Swamy K., Kaliaperumal R., Swaminathan G.S.* // X-ray Spectrom. – 1994. – 23, N 2. – P. 71–74.
- [30] *Smichowski P.* // Talanta. – 2008. – 75, N 1. – P. 2–14.
- [31] *Wilson W.E., Chow J.C., Claiborn C., Fusheg W., Endelbrecht J., Watson J.B.* // Chemosphere. – 2002. – 49, N 9. – P. 1009.
- [32] *Телдеши Ю., Клер Э.* Ядерные методы химического анализа окружающей среды. – М.: Химия, 1991. – 192 с.
- [33] *Goncharuk V. V., Lapshin V. B., Samsoni-Todorov A. O., Kovalenko V. F., Morozova A. L., Zaritskii K. O., Syroeshkin A. V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2013. – 35, N 3. – P. 128–132.
- [34] *Виноградов А.И.* // Геохимия. – 1962. – № 7. – С. 555–557.
- [35] *Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1976. – 325 с.
- [36] *Тюбова В.Ф.* // Морський еколог. журн. – 2011. – 10, №3. – С. 67–75.

- [37] *Патин С. А.* Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: Изд-во ВНИРО, 1997. – 350 с.
- [38] *Техногенное загрязнение и процессы естественного самоочищения Прикавказской зоны Черного моря / Под ред. И.Ф. Глумова, М.В. Кочеткова.* – М.: Недра, 1996. – 502 с.
- [39] *Гончарук В.В., Самсоны-Тодоров А.О., Таранов В.В., Лесников Е.В., Чистюнин В.Ф., Орехова Е.А., Сыроежкин А.В.* // Электроника и связь: Темат. вып. "Электроника и нанотехнологии". – 2010. – 55, № 2. – С. 161–166.
- [40] *Smirnov V.V., Shevchenko V.P., Stein R.* // *Berichte zur Polarforschung.* – 1996. – N212. – S. 139–143.
- [41] *Шевченко В.П., Лисицын А.П., Виноградова А.А.* // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – 13, № 6/7. – С. 551–576.
- [42] *ДСТУ 7487:2013.* Якість води. Метод визначення мікроміцетів у воді. – Київ, 2014.
- [43] *Марфенина О.Е.* Антропогенная экология почвенных грибов. – М.: Медицина для всех, 2005. – 196 с.

Поступила в редакцию 10.07.2014 г.