

**УДК 665.63:51.001.57****ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ В ТОЛЩЕ ВОДЫ ВБЛИЗИ  
АБШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА****Н.Т.ШАМИЛОВ, А.Ф.АМИНБЕКОВ, Л.Р.САДЫХОВА**  
***Бакинский Государственный Университет***  
***leylasadikhova@yahoo.com***

*В данной работе рассматривается распределение органических углеводородов в толще придонной воды вблизи Абшеронского полуострова. Водные образцы отбирались с 7 точек на расстоянии 1.0-10 км от берега моря на глубинах 3-10 метров. Образцы были собраны с использованием пробоотборника Niskin-12. Для количественного анализа нефтяных углеводородов, полиароматических углеводородов и фенолов в придонной воде использовались хроматографические методы. Во время отбора образцов были измерены физико-химические показатели воды.*

**Ключевые слова:** нефтяные углеводороды, полихроматические углеводороды, фенолы, газовая хроматография

Органические соединения такие, как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и фенолы являются глобальной экологической проблемой, поскольку они вызывают воспаление и рак человеческой кожи. Как известно, существуют два типа антропогенных источника углеводородов: это петрогенные и пирогенные источники. Петрогенные источники включают сырую нефть и углеводородные соединения нефтяного происхождения (petroleum = нефть). Пирогенные источники углеводородных соединений образуются в результате неполного сгорания органических веществ таких, как нефть, дерево, уголь каменный и т.д. (пиро = огонь / ожог). Во многих районах, пострадавших в результате деятельности человека, антропогенные источники преобладают над природными источниками [1].

Подсчитано, что ежегодно в океан выбрасываются около 6,1 млн. тонн нефтепродуктов, большинство из которых являются антропогенного происхождения. До того как попасть в открытое море эти нефтепродукты проходят через всю прибрежную зону [2].

Каспийское море представляет очень чувствительную экосистему. За последние десятилетия под воздействием антропогенных и биохимических факторов резко ухудшилось состояние экосистем в целом, и особенно северо-восточной части моря. Наблюдения недавних лет показывают, что воды Каспия, в особенности вдоль побережья Национального парка, так же загрязнены нефтью и сточными водами. В течение последних нескольких десятилетий индустриализация и урбанизация в Каспийском регионе развивается быстро и связанное с этим увеличение углеводородов вызывает озабоченность в этом регионе [3-11]. Морская добыча нефти и аварийные разливы нефти, промышленные отходы, сточные воды, сбросы, стекающие с речной водой, считаются основным источником антропогенных углеводородов в морской среде [12]. Предполагается, что основным источником нефтяного загрязнения в Каспийском море является промышленность. Общее количество промышленного отхода выбрасываемого в Каспийское море, в среднем составляет 2342,0 миллион  $m^3$  в год. Такие воды содержат 122,5 тысяч тонн нефти, 1,1 тысячи тонн фенолов, 9,9 тысячи тонн органической химии. Общее содержание углеводородов в северо-западной части Южного Каспия было небольшим – 32-54,2 мкг/г. В этом районе вблизи нефтяных месторождений концентрация фенолов составляло 0.002-0.003 мкг/г. Загрязнение воды и донных отложений отмечается по всему Абшеронскому полуострову и в Бакинской бухте. Основной объем загрязнений (90% от общего) поступает в Каспийское море с речным стоком. Наибольшее количество углеводородов обнаружено в северной части Каспийского моря, в устье рек Волги, Урала и у Восточного побережья, прилегающему к Тенгизкому месторождению [13-16]. Так, влияние реки Волги на состояние северного Каспия связано с величиной его водного стока ( $265,0 \text{ км}^3$ ) и объемами содержащихся в нём НУ (70430,0 тн/г), фенолов (653,0 тн/г), СПАВ (5120,0 тн/г). Объем перечисленных загрязняющих веществ дополняется поступлением с территории Казахстана вод Урала, содержащие НУ (1260,0 тн/г), фенолов (101,0 тн/г), СПАВ (567,0 тн/г) и пестицидов (0,07 тн /г) [17].

Коршенко и Гуль (2005) представили результаты мониторинга уровня загрязнения в водах северной части Каспийского моря в 1993-2002 гг. В результате мониторинга было обнаружено, что уровень нефтяных углеводородов в 1980-е годы был высок, особенно в устье Урала и на границе шельфа Дагестана. По мнению авторов, высокое содержание углеводородов в прибрежной части Северного Каспия не связано с притоком речных вод, особенно из Волги. Содержание фенола оказалось довольно высоким и значительно менялось в зависимости от времени и участка исследования. Они обнаружили высокие концентрации нефтяных углеводородов, фенолов и диспергентов в западной части и снижение их содержания к востоку. Результаты показывают, что, в общем, степень за-

грязнения воды в южной части Каспийского моря можно считать очень высокой. Коршенко и Гуль (2005) также дают оценку качества воды в южной части Каспийского моря [18].

Загрязняющие вещества накапливаются в поверхностном слое, локализуются в переходных зонах вода-атмосфера и придонная вода - донные отложения, тяготеют к окраинным областям моря. Иными словами, в наибольшей степени загрязняются наиболее биологически значимые части моря. По имеющимся данным появление в морской воде избыточного количества нефтяных углеводородов приводит к быстрому развитию нефтеокисляющей микрофлоры и структурной перестройке бактериопланктона [19].

Охрана морской среды Каспия от углеводородного загрязнения осуществляется прикаспийскими республиками на основе национальных комплексных законов об охране окружающей среды, а так же законов, устанавливающих правовой режим отдельных природных объектов.

Основной целью данного исследования является оценка углеводородного распределения в водах Каспийского моря вблизи Абшеронского полуострова и сбор соответствующей информации об исследуемом районе.

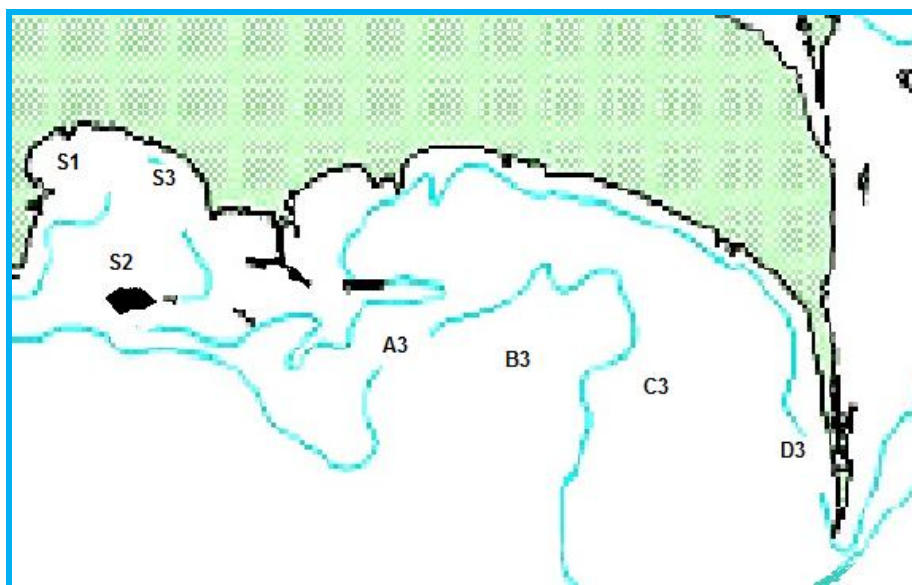
### **Материалы и методы**

Для проведения данной работы, был организован мониторинг с мая по июль 2012 года, во время которого были отобраны образцы воды с 7 точек прибрежной зоны Абшеронского полуострова. Образцы воды отбирались на расстоянии 1-10 километров от берега Абшеронского полуострова. Водные образцы отбирались с помощью специального пробоотборника «12 L Niskin», на глубине 3м и 10м от поверхности воды. Детальная информация о точках сбора и глубинах сбора образцов представлена в таблице 1, графическое расположение точек сбора образцов представлено на рисунке 1.

Таблица 1

#### **Информация о точках отбора образцов**

Точка	Расстояние от берега, (км)	Глубина, (м)
A3	5	3
B3	5	6
C3	5	10
D3	5	9
S1	1	3
S2	10	3
S3	1	3



**Рис. 1.** Графическое расположение точек сбора образцов.

Анализ проб проводился в Каспийской Экологической Лаборатории СЕЛ, используя общепринятые международные процедуры. Общие углеводороды нефти анализировались с использованием газового хроматографа с пламенно ионизационным детектором HP6890 (Agilent, США), оснащенный колонкой ZB-1 (Phenomenex, США). Качественный анализ полициклических ароматических углеводородов и фенолов проводился на газовом хроматографе HP6890 с масс селективным детектором HP5975, (Agilent, США), оснащенный колонкой ZB-5 (Phenomenex, США). В качестве газоносителя для анализов использовался гелий. Особые меры были приняты для предотвращения загрязнения от стеклянной посуды, тефлона, стальных материалов, для чистки посуды использовались деионизированная вода и метилен хлорид.

Четыре соединения (Гептаметилнонан, Гексадекан, 1-Хлороктадекан, Сквалан) использовались в качестве внутреннего стандарта для анализа углеводородов нефти и неразделенной сложной смеси. Для анализа полициклических ароматических углеводородов и фенолов использовались Нафталин-*d*8, Фенантрен-*d*10, Пирен-*d*10, Кризен-*d*12 and Перилен-*d*12.

### **Результаты и обсуждение**

Физико-химических показателей воды были измерены при отборе водных образцов; результаты проведенных измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Физико-химические показатели воды**

Станция	Темп. °С	рН	Редокс потенциал, mV	Соленость, ‰	Электропроводимость, mS/cm	Растворенный кислород, мг/л
A3	26,4	8,4	-94,0	11,0	18,6	6,0
B3	26,4	8,3	-94,0	11,2	18,9	6,0
C3	26,7	8,4	-93,0	11,2	18,9	6,1
D3	26,3	8,4	-98,0	11,2	18,9	5,9
S1	21,4	7,81	-61	10,3	17,5	5,7
S2	21,3	7,83	-65	10,8	18,2	7,9
S3	21,5	7,82	-62	10,8	18,3	7,9

Количественная оценка содержания углеводородов нефти, фенолов, индивидуальных и 2-6 полициклических углеводородов представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Концентрация органических соединений**

Станция	Глубина, м	УН, мкг/л	Неразделенная сложная смесь, мкг/л	ΣПАУ, мкг/л	Σ <sub>2-6</sub> Циклические алкилированные углеводороды, мкг/л	Фенолы, мкг/л
A3	3	<20	<20	<0,01	<0,01	<0,04
B3	6	<20	<20	<0,01	<0,01	<0,04
C3	10	<20	<20	<0,01	<0,01	<0,04
D3	9	<20	<20	<0,01	<0,01	<0,04
S1	3	180	119	0,2	1,59	<0,04
S2	3	60	29	<0,01	0,13	<0,04
S3	3	100	60	<0,01	0,33	<0,04

**Углеводороды нефти**

Образцы A3, B3, C3, D3, собранные на глубинах 3-10 метров были чистыми, в этих образцах углеводороды нефти отсутствовали.

Органические соединения были обнаружены во всех трех образцах S1, S2 и S3. Неразделенная сложная смесь обнаружена в двух образцах S1 и S2. Концентрация нефтяных углеводородов менялась от 100 мкг/л до 180 мкг/л (таблица 3), концентрация неразделенной сложной смеси варьировала от 60 мкг/л до 119 мкг/л (таблица 3). Неразделенная сложная смесь представляет собой смесь комплексных изомеров и гомологов разветвленных и циклических углеводородов. Присутствие неразделенной сложной смеси указывает на загрязнение остатками деградированной нефти [20]. Результирующие ГХ-ПВД хроматограммы образцов S1, S2 и S3 представлены на рисунках 2-4.

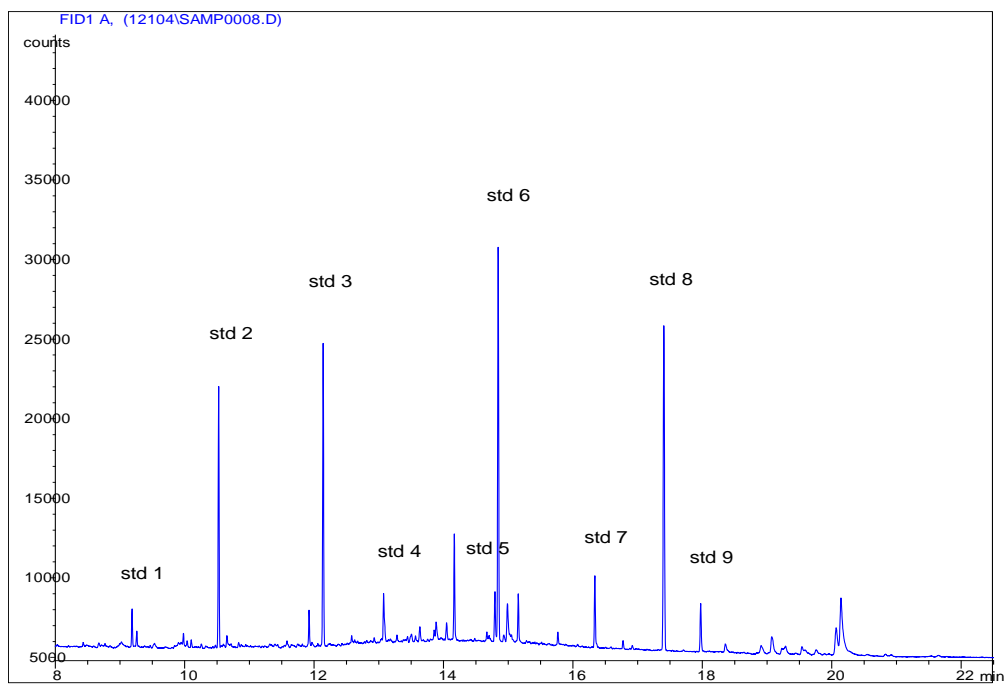


Рис 2. ГХ-ПИД хроматограмма станции S1.

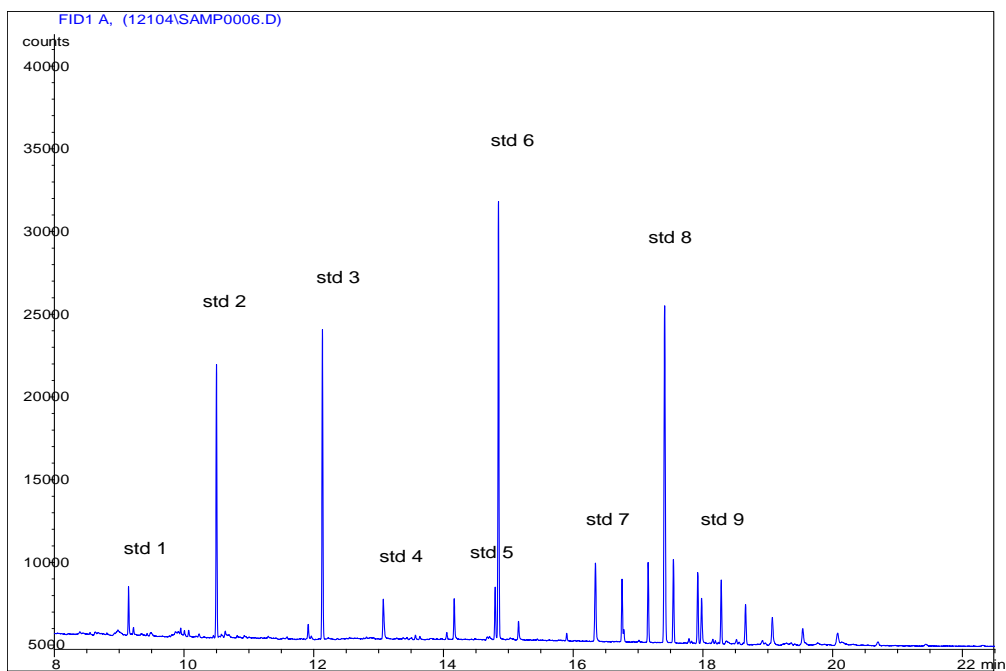
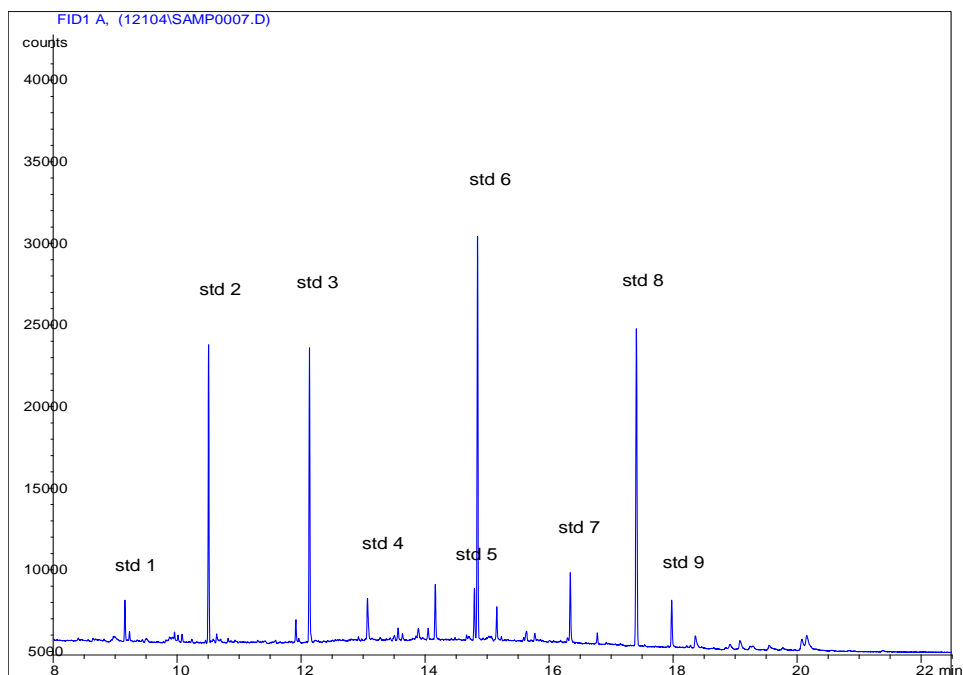


Рис 3. ГХ-ПИД хроматограмма станции S2.



**Рис 4.** ГХ-ПИД хроматограмма станции S3.  
 Std 1. 4. 5. 7. 9 – Внутренний стандарт ароматической фракции;  
 Std 2. 3. 6. 8 - Внутренний стандарт алифатической фракции.

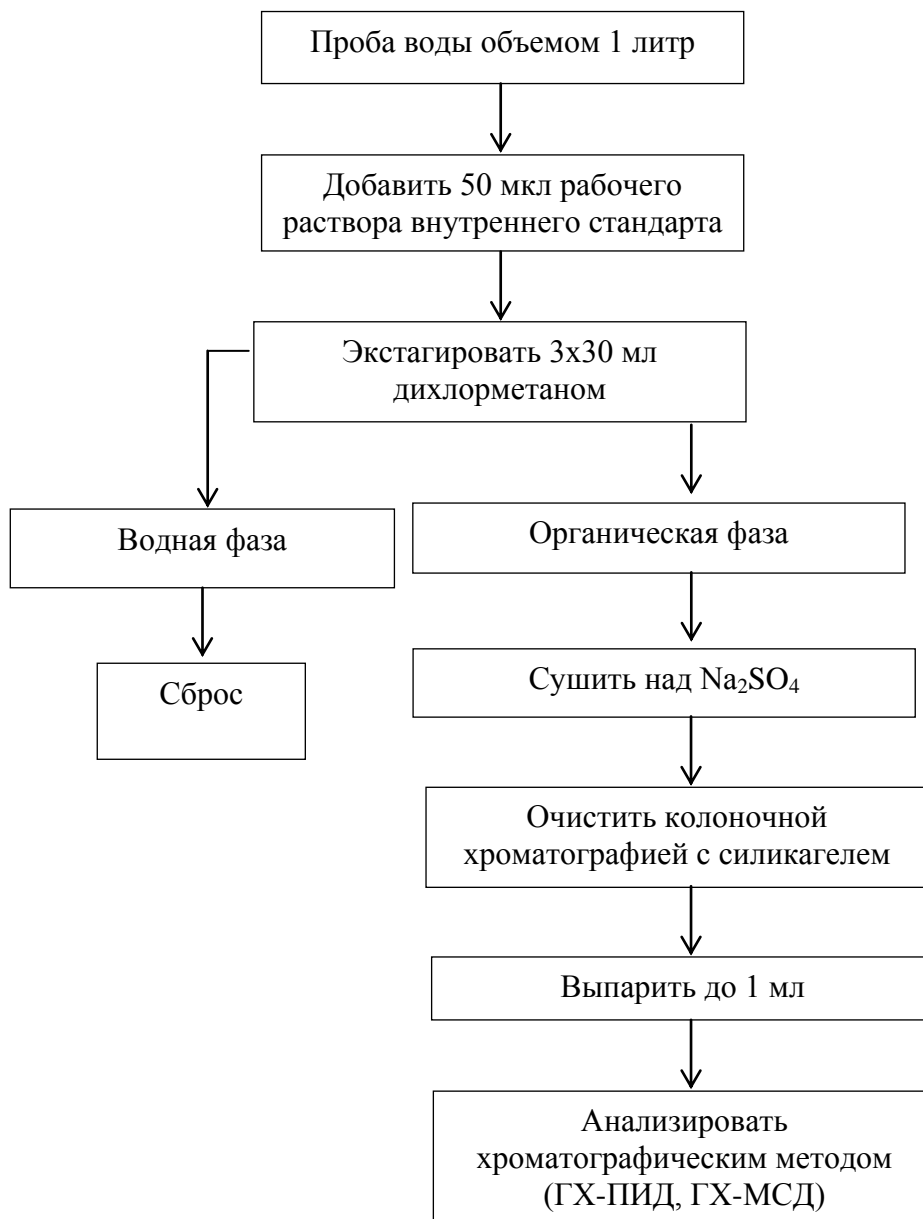
### Ароматические углеводороды

Из полученных данных анализа видно наличие 2-6 циклических алкилированных углеводородов только в станциях S1, S2 и S3. Их концентрация менялась от 0.13 мкг/л до 1.59 мкг/л. Концентрация индивидуальных полициклических ароматических углеводородов близка к пределу определения прибора в шести водных образцах. Только в образце S1 концентрация была равна 0.2 мкг/л.

### Фенолы

Анализ фенола и его производных проводился на газовом хроматографе с масс- селективным детектором. Анализируемые соединения во всех семи образцах присутствовали в концентрациях ниже предела обнаружения прибора.

Схема подготовки и анализа образцов на газовом хроматографе с масселективным детектором (ГХ-МСД) и пламенно ионизационным детектором (ГХ-ПИД).



### Выводы

По полученным данным можно сказать, что территория отбора проб А3, В3, С3, D3 является относительно чистой по сравнению с территорией отбора проб S1, S2, S3. Анализ углеводородов в образцах, собранных в этой области показал отсутствие как общих углеводородов нефти, так и отсутствие фенолов, индивидуальных и 2-6 циклических полиароматических углеводородов.

Концентрация нефтяных углеводородов и неразделенной сложной смеси в образцах S1, S2, S3, собранных вблизи береговой линии свидетельствует о небольшой загрязненности этого района остаточной нефтью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blummer M. Polycyclic Aromatic Compounds in Nature, *Scientific American Journal*, 1976, 234, p. 34-45.
2. Capone D.G., Bauer J.M. *Environmental Microbiology, Microbial Processes in Coastal Pollution*, R. Michell, Wiley-Liss. USA, 1992, pp. 191-237.
3. Каспийское море. Состояние окружающей среды. Доклад временного Секретариата Рамочной конвенции по защите морской среды Каспийского моря и бюро управления и координации проекта «КАСПЭКО», 2011, p. 28.
4. Mohammadi Zadeh C., Saify A., Shalikh H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHS) along the Eastern Caspian Sea Coast, *Global Journal of Environmental Research* 4 (2): 2010, p. 59-63.
5. Parizanganeh A.H., Lakhan V.C., Ahmad S.R. Pollution of the Caspian Sea Marine Environment along the Iranian Coast, *Environmental Informatics Archives*, 2006, 4, p. 35-37.
6. Tolosa I. de Mora S., Sheikholeslami MR, Villeneuve JP, Bartocci J, Cattini C., Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Coastal Caspian Sea Sediments. *Marine Pollution Bulletin* (2004) Volume: 48, Issue: 1-2, Publisher: Elsevier, p. 44-60.
7. de Mora S, Villeneuve JP, Sheikholeslami MR, Cattini C, Tolosa I., Organochlorinated Compounds in Caspian Sea Sediments., *Mar Pollut Bull.* 2004 Jan; 48(1-2):30-43.
8. Kostianoy Ed.A., Kosarev A., Korshenko A., Gul A.G. "The Caspian Sea Environment" Vol. 5 Water Pollution of the Caspian Sea. - Hdb. Env. Chem. Vol. 5, Part P, Springer-Verlag, 2005, p. 109-142.
9. Страдомская А.Г., Семенов А.Д. Уровень загрязненности воды и донных отложений мелководных участков Каспия нефтепродуктами и основные пути их поступления// Тез. Докл. Второй Всес. конф. по рыбохозяйственной токсикологии. Т. 2.-СПб, 1991, с. 194-195.
10. Семенов А.Д., Долженко Л.С., Добровицкий А.Д., Павленко Л.Ф., Александрова З.В., Кишкинова Т.С., Каталевский Н.И. Дноуглубительные работы - источник антропогенного загрязнения морских экосистем// Тез. Докл. Второй Всес. конф. по рыбохоз. токсикологии. Т. 2. СПб, 1991, с.158-159.
11. Быстрова А.К. Проблемы транспортной инфраструктуры и экологии в Каспийском регионе (добыча и экспортные перевозки углеводородов. М.: ИМЭМО РАН, 2009, с.79.
12. Noboru-Nishigima F, Roland-Weber R. Aliphatic and Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Santos and Canania, SP, Brazil. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42: 1064–1072.
13. Abdul Kasymov, *Ecology of the Caspian Sea Plankton*. Baku, 2004, p. 19-20.
14. Воропаев Г.В., Косарев А.Н. О современных проблемах Каспийского моря, *Природа*. 1981, №1, с.61-73.
15. Касымов А.Г. Экология Каспийского озера. Институт зоологии АН АР. Баку, 1994, 237 с.
16. Касымов А.Г. Биоразнообразие: нефть и биологические ресурсы Каспийского моря / А.Г.Касымов, Ф.С.Аскеров // Баку: «Print Studio», 2001, 326 с.
17. Гюль А.К., Фараджева Л.Н. О распределении техногенных примесей в северном Каспии. *Bakı Universitetinin Xəbərləri*, 2010, №3, с.160-166.
18. Korshenko A., Gul A.G. Pollution of the Caspian Sea. - Hdb. Env. Chem. Vol. 5, Part P, Springer-Verlag, 2005, p. 109-142.

19. Бутаев А.М., Каспий: статус, нефть, уровень. Махачкала, 1999, 251 с. [www.caspiy.net/dir3/sol/sol1.html](http://www.caspiy.net/dir3/sol/sol1.html)
20. M. A. Gough & S. J. Rowland, Characterization of Unresolved Complex Mixtures of Hydrocarbons in Petroleum, Nature 344, 1990, p.648-650.

### **ABŞERON YARIMADASI YAXINLIĞINDA SUYUN DƏRİNLİKLƏRİNDƏ ÜZVİ KARBOHİDROGENLƏRİN YAYILMASININ TƏDQIQI**

**N.T.ŞƏMİLOV, Ə.F.ƏMİNBEYOV, L.R.SADIXOVA**

#### **XÜLASƏ**

Verilmiş işdə üzvi karbohidrogenlərin Abşeron yarımadasına yaxın ərazidə dibə yaxın su nümunələrində paylanması öyrənilmişdir. Su nümunələri dəniz sahilindən 1.0-10 km. məsafədə 7 nöqtədən 3-10 metr dərinlikdən götürülmüşdür. Nümunələr Niskin-12 nümunə götürücüsündən istifadə etməklə toplanmışdır. Nümunələrdə fenolların, neft və poliaromatik karbohidrogenlərin miqdarlarının analizi üçün xromatoqrafik metodlardan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin götürülmə anında suyun fiziki-kimyəvi göstəriciləri də təyin olunmuşdur.

**Açar sözlər:** neft karbohidrogenləri, fenollar, qaz xromatoqrafiyası

### **STUDY OF ORGANIC HYDROCARBON DISTRIBUTION IN WATER COLUMN NEAR APSHERON PENINSULA**

**N.T.SHAMILOV, A.F.AMINBEKOV, L.R.SADIKHOVA**

#### **SUMMARY**

Distribution of organic hydrocarbons in the bottom water near the Apsheron Peninsula has been considered. Water samples were collected from seven points at a distance of 1.0-10 km from the coast at the depth of 3-10 meters. Samples were collected using Niskin-12 water sampler. Chromatographic methods were used for qualitative analysis of petroleum hydrocarbons, polyaromatic hydrocarbons and phenols. Physico-chemical parameters of water were measured while collecting the samples.

**Key words:** petroleum hydrocarbons, phenols, gas chromatography.

*Поступила в редакцию: 17.10.13 г.*

*Подписано к печати: 27.01.14 г.*