

УДК 665.7.033.25

## ВЕРТИКАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАУ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Л.Р.САДЫХОВА\*\*, А.Ф.АМИНБЕКОВ\*, Н.Т.ШАМИЛОВ\*

*\*Бакинский Государственный Университет,**\*\*Каспийская Экологическая Лаборатория**aminbekov@mail.ru*

*В работе изучено распределение 16 полиароматических углеводородов (ПАУ) в вертикальном направлении в морской воде. Образцы собраны вблизи Абшеронского полуострова. ПАУ были анализированы методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором. Для проведения расчетов использовались дейтерированные ПАУ стандартные соединения. Общая концентрация 16 ПАУ в образцах поверхностной морской воды менялась от 0.01 до 0.32 мкг/л, придонной воды от 0.01 до 1.08 мкг/л. На основе полученных результатов исследования представлены графики изменения концентраций ПАУ в вертикальном направлении от поверхности воды к морскому дну.*

**Ключевые слова:** морская вода, Каспийское море, полициклические ароматические углеводороды, хроматография.

Загрязнение воды является серьезной проблемой в глобальном контексте. В современном мире морская среда служит роль конечного бассейна для многих органических [1,2].

Наблюдаемое в последние годы увеличение морских транспортных перевозок, как результат проведения разведочных работ по поиску нефти и газоносных источников, а так же интенсивное развитие стран Каспийского региона, сопровождается увеличением выбросов в морскую среду таких поллютантов как полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Эти соединения способны воздействовать на все группы живых организмов в морской среде, приводя к изменениям в структуре сообществ. ПАУ все чаще обнаруживаются в морской среде в повышенных концентрациях.

ПАУ относятся к группе супертоксиантов - соединения с высокой степенью опасности [3], способные оказывать негативное воздействие на здоровье населения и качество окружающей среды. Опасность ПАУ связана с их мутагенными и канцерогенными свойствами [4]. Канцерогенные свойства ПАУ зависят от их структуры и в большей степени присущи вы-

сокомолекулярным ПАУ [5]. На сегодняшний день в объектах окружающей среды обнаружено около 200 ПАУ. Во многих странах в качестве индикатора загрязнения ПАУ принято использовать широко распространенный и наиболее канцерогенный бенз(а)пирен. По имеющимся данным, за год в окружающую среду выбрасывается 5000 тонн бенз(а)пирен [3]. Следует отметить, что в большинстве случаев попадание ПАУ в окружающую среду связано с деятельностью человека: в основном из-за неполного сгорания (в виде побочных продуктов) и разливов нефти. Коммерческое производство считается незначительным источником полициклических ароматических углеводородов [6]. Поведение ПАУ в окружающей среде зависит от его источника. Так, ПАУ нефтяного происхождения проявляют большую биодоступность по сравнению с теми, которые получены в процессе сгорания [7]. ПАУ являются липофильными соединениями с низкой растворимостью в воде, что и является следствием их низкой концентрации в воде [8].

Агентства по Охране Окружающей среды США и многих стран Европы в качестве приоритетных определяют 16 ПАУ. Это соединения с двумя кольцами – нафталин, с тремя кольцами - антрацен, аценафтен, ацетафтилен, флюорен, фенантрен, с четырьмя кольцами - флюорантен, хризен, бенз(а)антрацен, пирен, с пятью кольцами – бенз(б)флюорантен, бенз(к)флюорантен, бенз(а)пирен, дибенз(а,н)антрацен, с шестью кольцами - бенз(г,н,и)перилен, инден[1,2,3-сд]пирен. ПАУ встречаются в окружающей среде в виде многокомпонентных смесей как природного, так и антропогенного происхождения [9].

В нашей работе представлены результаты изучения распределения 16 индивидуальных ПАУ и суммарного содержания ПАУ в вертикальном направлении в морской воде. В качестве объекта исследования для изучения морской среды была выбрана прибрежная зона Абшеронского полуострова.

Для изучения закономерности распределения УВ в морской воде был организован мониторинг. Районом исследования была выбрана прибрежная зона Абшеронского полуострова. Во время мониторинга были собраны и исследованы 35 образцов поверхностной и 35 образцов придонной морской воды. Схема-карта расположения точек отбора проб представлена на рис. 1.



**Рис. 1.** Расположение точек отбора образцов морской воды

Морская вода отбиралась при помощи пробоотборника модели Niskin-12 в заранее очищенную органическим растворителем стеклянную посуду. Образцы были доставлены в лабораторию для последующих анализов.

Экстракция водных образцов проводилась в делительных воронках с использованием метилен хлорида с хроматографической степенью чистоты. С целью полного извлечения экстрагирование проводилось трижды. После разделения в делительной воронке органическая часть была отделена и сконцентрирована с помощью роторного испарителя и далее под тонкой струей азота.

Количественный анализ ПАУ проводился на Газовом Хроматографе с Масс-селективным Детектором ГХ-МСД 5975 (Agilent, США), оснащенный капиллярной колонкой ZB-5 (Phenomenex, США). В качестве газоносителя использовался гелий. Подъем температуры печи осуществлялось в диапазоне от 60°C до 320°C. Экстракт вводился в объеме 1мкл. В качестве расчетных внутренних стандартных соединений использовались дейтерированные соединения - Нафталин-d8, Фенантрен-d10, Пирен-d10, Кризен-d12 and Перилен-d12 (Cambridge Isotope Laboratories, США). Прибор был предварительно калиброван на калибровочных растворах, для приготовления которых использовалась смесь ПАУ с концентрацией 2000 мкг/л каждого из 16-ти компонентов (Supelco, США). Для контроля качества анализа использовались эталонный и холостой образцы.

### Результаты и обсуждение

Результаты хроматографического анализа для поверхностной и придонной морских вод представлены в таб. 1. Рассчитаны концентрации 16 ПАУ: нафталин, аценафтилен, Аценафтен, Флуорен, Фенантрен, Антрацен, Флюорантен, Пирен, Бензо(а)антрацен, Хризен, бензо(b+k)флюорантен, бенз(а)пирен, индено(12)пирен, бензо(g,h,i) перилен, дибензо(ah)антрацен.

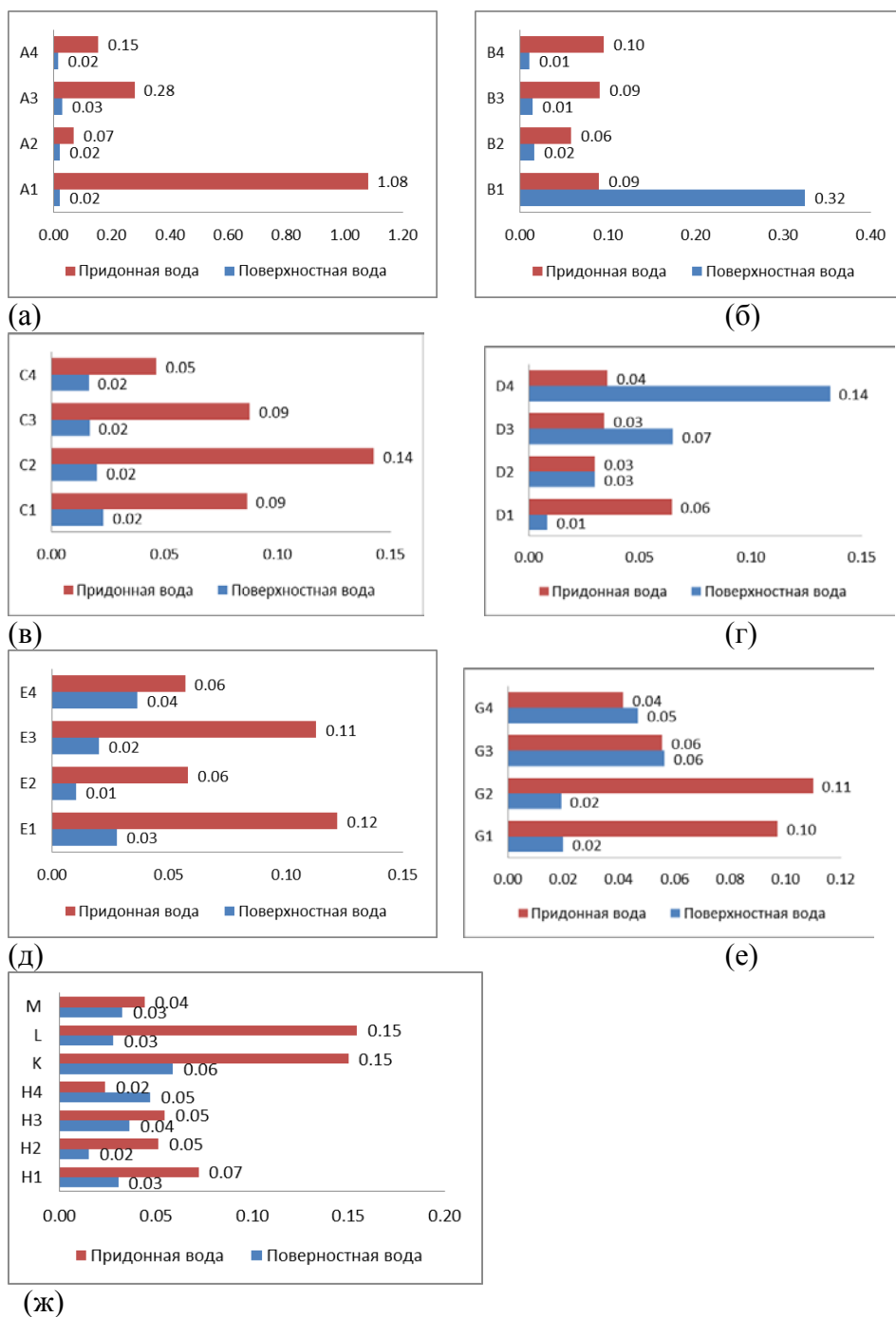
Как видно из таблицы 1 в большинстве образцах наблюдается тенденция увеличения общей концентрации 16 ПАУ в направлении от поверхности ко дну моря. Этот факт указывает на то, что ПАУ оседают на морское дно, где происходит дальнейший обмен веществ уже на границе двух фаз морская вода - донные отложения.

Таблица 1

#### Суммарная концентрация 16 ПАУ в морской воде, мкг/л

Образец	$\Sigma$ 16ПАУ в поверхностной воде	$\Sigma$ 16ПАУ в придонной воде	Образец	$\Sigma$ 16ПАУ в поверхностной воде	$\Sigma$ 16ПАУ в придонной воде
A1	0.02	1.08	E3	0.02	0.11
A2	0.02	0.07	E4	0.04	0.06
A3	0.03	0.28	F1	0.03	0.07
A4	0.02	0.15	F2	0.05	0.04
B1	0.32	0.09	F3	0.05	0.09
B2	0.02	0.06	F4	0.07	0.05
B3	0.01	0.09	G1	0.02	0.10
B4	0.01	0.10	G2	0.02	0.11
C1	0.02	0.09	G3	0.06	0.06
C2	0.02	0.14	G4	0.05	0.04
C3	0.02	0.09	H1	0.03	0.07
C4	0.02	0.05	H2	0.02	0.05
D1	0.01	0.06	H3	0.04	0.05
D2	0.03	0.03	H4	0.05	0.02
D3	0.07	0.03	K	0.06	0.15
D4	0.14	0.04	L	0.03	0.15
E1	0.03	0.12	M	0.03	0.04
E2	0.01	0.06			

Динамика изменения общей концентрации 16 ПАУ графически представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Динамика изменения суммарной концентрации 16 ПАУ в вертикальном направлении, мкг/л: (а) в образцах А1-А4, (б) в образцах В1-В4, (в) в образцах С1-С4, (г) в образцах D1-D4, (д) в образцах Е1-Е4, (е) в образцах G1-G4, (ж) в образцах Н1-Н4, К, Л, М.

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Simpson, A. A. Mosi, W. R. Cullen and K. J. Reimer, "Composition and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surficial Marine Sediments from Kitimat Harbour, Canada," *The Science of the Total Environment*, Vol. 181, No. 3, 1996, pp. 265-278.
2. Y. Qiu, G. Zhang, G. Liu, L. Guo, X. Li and O. Wai, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Water Column and Sediment Core of Deep Bay, South China // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol. 83, No. 1, 2009, pp. 60-66.
3. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К., Экологический мониторинг супертоксиантов. М., 1996.
4. M. J. Nieva-Cano, S. Rubio-Barroso and M. J. Santos-Delgado, "Carcinogenic and Mutagenic Properties of PAHs//*Analyst*, Vol. 126, No. 8, 2001, pp. 132-140.
5. ATSDR, 1995, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U. S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>
6. Mahua Saha, Ayako Togo, Kaoruko Mizukawa, Michio Murakami, Hideshige Takada, Mohamad P. Zakaria, Nguyen H. Chiem, Bui Cach Tuyen, Maricar Prudente, Ruchaya Boonyatumanond, Santosh Kumar Sarkar, Badal Bhattacharya, Pravakar Mishra, Touch Seang Tana, Sources of Sedimentary PAHs in Tropical Asian Waters: Differentiation Between Pyrogenic and Petrogenic Sources by Alkyl Homolog Abundance, *Marine Pollution Bulletin* 2009, v.58, pp. 189–200.
7. Benlahcen K.T., Chaoui A., Budzinski H., Bellocq J., Garrigues P.H., 1997, Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in some Mediterranean Coastal Sediments, *Mar. Pollut. Bull.*, 34 (5), 298–305.
8. Nasr, I.N., M.H. Arief, A.H. Abdel-Aleem and F.M. Malhat, 2010. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aquatic Environment at El Menofiya Governorate, Egypt. *J. Applied Sciences Res.*, 6(1): 13-21.
9. Stout S.A., Magar V. S., Uhler R.M., Ickes J., Abbott J., Brenner R., 2001, Characterization of Naturally – Occurring and Anthropogenic PAHs in Urban Sediments – Wyckoff/Eagle Harbor Superfund site, *Environ. Forensics*, 2 (4), 287–300.

## PAK-ın DƏNİZ SUYUNDA ŞAQLI PAYLANMASI

L.R.SADIXOVA, Ə.F.ƏMİN BƏYOV, N.T.ŞƏMİLOV

### XÜLASƏ

Məqalədə 16 politsiklik aromatik karbohidrogenlərin (PAK) dəniz suyunda şaquli paylanması öyrənilmişdir. Nümunələr Abşeron yarımadasının yaxınlığındakı sahil ərazilərindən götürülmüdü. PAK-ın analizi kütlə selektiv detektorlu qaz xromatoqrafik metodla analiz olunmuşdur. Hesablamaları aparmaq üçün deuteriumlu PAK standart birləşmələrindən istifadə edilmişdir. Dəniz suyunun səthindən götürülmüş 16 PAK-ın ümumi qatılığı 0,01-dən 0,32 mkq/l, dəniz dibi sularda isə 0,01-dən 1,08 mkq/l qatılığında dəyişir. Alınmış tədqiqatlar nəticəsində PAK-ın səthdən dəniz dibi istiqamətində sularda qatılıqlarının şaquli dəyişmə qrafikləri təsvir olunmuşdur.

**Acar sözlər:** Dəniz suyu, Xəzər dənizi, politsiklik aromatik karbohidrogenlər, xromatoqrafiya.

## VERTICAL DISTRIBUTION OF PAHs IN SEA WATER

L.R.SADIKHOVA, A.F.AMINBAYOV, N.T.SHAMILOV

### SUMMARY

The study explores vertical distribution of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sea water. Samples were collected in the vicinity of the Absheron peninsula. PAHs were analysed using gas chromatograph with mass selective detector. The calculations were carried out using deuterated PAH standards. Total concentration of 16PAHs in surficial sea water varied from 0.01 to 0.31 ug/l, in bottom water – from 0.01 to 1.08 ug/l/. Based on the results of the study graphs of changes of concentrations of PAHs in the vertical direction from the surface to the seabed are presented.

**Key words:** Sea water, Caspian Sea, polycyclic aromatic hydrocarbons, chromatography.

*Поступила в редакцию: 15.05.2015 г.*

*Подписано к печати: 05.02.2016 г.*