

Э К О Л О Г И Я

УДК 628.394.6:(551.464.721+551.31)(262.54)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ АЗОВСКОГО МОРЯ

*И. Г. Корпакова¹, А. А. Кленкин², Ю. В. Конев³, Б. Д. Елецкий⁴,
Л. Ф. Павленко⁵, Г. В. Скрыпник⁶*

IDENTIFICATION OF HYDROCARBONS ORIGIN IN WATER AND BOTTOM SEDIMENTS OF THE AZOV SEA

Korpakova I. G., Klenkin A. A., Konev Yu. V., Eletsy B. D., Pavlenko L. F., Skrypnik G. V.

Biogenic hydrocarbons have been analyzed and their portion has been assessed in water and bottom sediments within the area licensed to be drilled for oil by Priazovneft. Results of studies into hydrocarbon composition in water and bottom sediments of the Azov Sea conducted by the Azov Research Fishery Institute in 1987–2004 were used; as a result, the most effective criteria of differentiating between biogenic and oil hydrocarbons have been established.

Присутствие углеводородов в морских и пресных водоемах связано не только с антропогенной деятельностью (разведочное и эксплуатационное бурение нефтяных и газовых скважин, судоходство, дноуглубительные работы, сброс сточных вод и др.), но и с процессами прижизненного и посмертного выделения водными организмами. Углеводороды, образованные в результате естественных процессов, принято называть естественными или биогенными углеводородами. Биогенные углеводороды являются наиболее консервативной и стойкой фракцией липидов — основного энергоемкого компонента живого органического вещества.

Роль биогенных углеводородов в оценке нефтяного загрязнения водных объектов зависит от трофности водоема и объема сбрасываемых или уже накопленных в элементах водных экосистем нефтепродуктов. В последние годы этот вопрос для Азовского моря становится всё более актуальным в связи с уменьшением сброса нефтесодержащих сточных вод и увеличением биомассы фитопланктона и бактерий, которым отводится основная роль в накоплении биогенных углеводородов [1–5].

Оценить отдельно количество биогенных и нефтяных углеводородов практически невозможно из-за идентичности отдельных

¹Корпакова Ирина Григорьевна, д-р биол. наук, заместитель директора по научной работе, заведующая отделом природоохранных исследований Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

²Кленкин Анатолий Анатольевич, канд. хим. наук, руководитель аналитического испытательного центра, заведующий лабораторией аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

³Конев Юрий Валентинович, генеральный директор ООО «Нефтяная компания «Приазовнефть»».

⁴Елецкий Борис Дмитриевич, канд. геогр. наук, главный эколог ООО «Нефтяная компания «Приазовнефть»».

⁵Павленко Лилия Федоровна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

⁶Скрыпник Галина Васильевна, старший научный сотрудник лаборатории аналитического контроля водных экосистем Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства.

соединений, входящих в состав, как естественных, так и нефтяных углеводородов. В то же время в составе углеводородов различного происхождения установлен ряд отличий [6–8], основными из которых являются:

- в водных организмах и высшей водной растительности доминируют углеводороды с нечетным числом углеродных атомов, в первую очередь — C_{15} , C_{17} , C_{19} и C_{27} , C_{29} , C_{31} , в то время как нефть содержит примерно равное количество углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов;

- в организмах отсутствуют серии моно-, ди-, три- и тетраметилбензолы и моно-, ди-, три- и тетраметилнафталины, а в составе нефти содержится весь спектр ароматических углеводородов;

- нефть содержит ряд нафтоароматических углеводородов и гетеросоединений, содержащих серу, азот, кислород, металлы и тяжелые асфальтеновые вещества, которые отсутствуют в организмах.

На основе существующих различий рядом авторов предложены критерии, по которым можно устанавливать преобладание нефтяных или биогенных углеводородов в общей сумме обнаруживаемых углеводородов [8–11]:

- отношение пристана (2, 6, 10, 14 — тетраметилпентадекан) к фитану (2, 6, 10, 14 — тетраметилгексадекан) — Pr/Ph ;

- отношение гептадекана к пристану — C_{17}/Pr ;

- отношение пентадекана к гексадекану — C_{15}/C_{16} ;

- отношение гептадекана к площади неразделенного «горба» (нефть содержит более сложную смесь углеводородов по сравнению с водными организмами, в связи с чем на хроматограммах появляется так называемый «горб» неразделенных соединений) — $C_{17}/S_{\text{горба}}$;

- отношение углеводородов с четным и нечетным числом углеродных атомов (CPI). Критерий CPI рассчитывается по формуле

$$CPI = \frac{1}{2} \frac{\sum C_{25-31}}{\sum C_{26-32}} + \frac{\sum C_{25-31}}{\sum C_{24-30}}.$$

Многолетний (1987–2004 гг.) опыт использования перечисленных выше критериев для оценки доли биогенных углеводородов в воде и донных отложениях отдельных районов Азовского моря, в разной степени подверженных антропогенному воздействию, показал, что наиболее эффективным критерием является критерий CPI [12]. При преобладании

нефтяных углеводородов значение критерия CPI равно или меньше 1, при преобладании биогенных углеводородов значение CPI больше 1.

Критерии C_{15}/C_{16} , C_{17}/Pr и Pr/Ph не всегда дают однозначные ответы из-за высокой летучести и довольно быстрой деградации этих углеводородов. Установлено также, что используемые критерии дают более адекватные результаты для донных отложений, чем для водной среды.

Идентификация происхождения углеводородов на лицензионном участке проектируемого разведочного бурения ООО НК «Приазовнефть» проведена по углеводородным фракциям, выделенным из воды и донных отложений Темрюкско-Ахтарского участка Азовского моря и прилегающей к лицензионному участку акватории Кубанских лиманов.

Выделение углеводородов проведено методами жидкостной экстракции и тонкослойной хроматографии, определение молекулярно-группового состава — методом газо-жидкостной хроматографии с применением высокоэффективных капиллярных колонок и пламенно-ионизационного детектора. Всего было проанализировано 164 пробы воды и донных отложений. Концентрации суммы неполярных алифатических углеводородов (от C_{14} до C_{34}) в воде Темрюкско-Ахтарского участка варьировали в пределах от 0,5 до 26,4 мкг/л, в донных отложениях — от 4,8 до 107 мг/кг сухой массы. В Кубанских лиманах и прилегающих к ним районах моря концентрации *n*-парафинов были ниже, чем на акватории Темрюкско-Ахтарского участка, и изменялись в воде от 0,5 до 10,7 мкг/л, в донных отложениях — от 1,5 до 13,4 мг/кг сухой массы.

Хроматограммы углеводородов, выделенных из воды и донных отложений Темрюкско-Ахтарского участка и Кубанских лиманов, имели довольно существенные различия.

Значения CPI для углеводородов из воды Кубанских лиманов варьировали в довольно узком диапазоне 0,95–1,01 и составили в среднем 0,98, т. е. концентрации четных и нечетных гомологов углеводородов были примерно равными. Вероятно, углеводороды, выделенные из воды лиманов и гирл, имеют и антропогенное и биогенное происхождение и сделать вывод о преобладании тех или иных углеводородов чрезвычайно трудно.

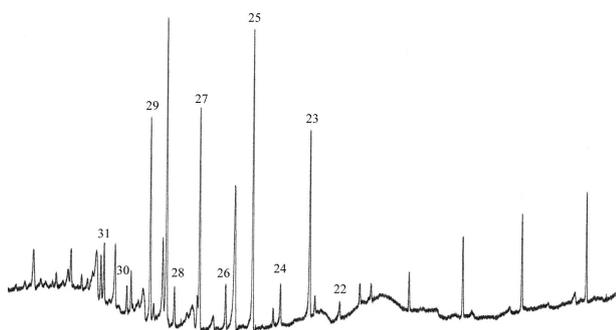


Рис. 1. Хроматограмма углеводородов, выделенных из воды Курчанского лимана

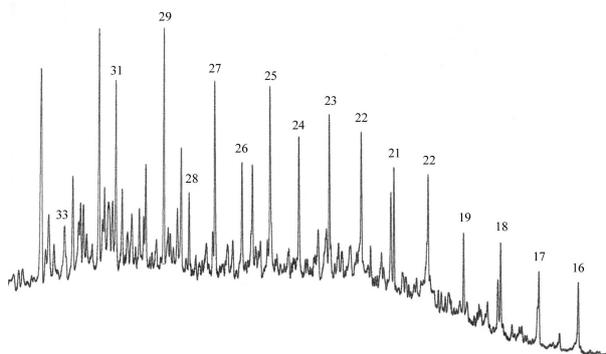


Рис. 2. Хроматограмма углеводородов, выделенных из водоросли *Potamogeton perfoliatus* — Рдест пронзённолистный

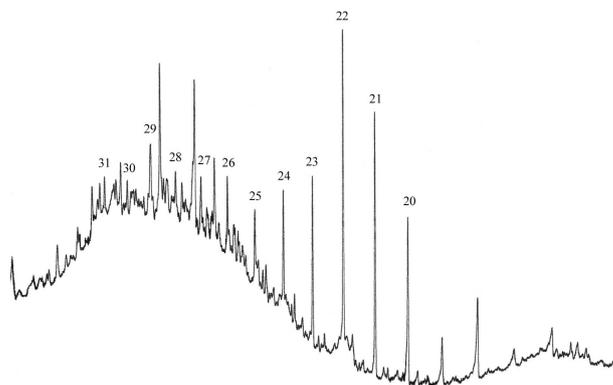


Рис. 3. Типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений Кубанских лиманов

В то же время в отдельных пробах воды обнаружено четкое преобладание биогенных углеводородов. Например, в составе н-алканов из воды Курчанского лимана, где обнаружены наиболее высокие концентрации углеводородов по сравнению с другими объектами Кубанских лиманов (Ахтанизовский лиман, Соловьевское, Куликовское и Пересыпское гирла), отмечено значительное преобладание углеводородов в высокомолекулярной области с нечетным числом углеродных атомов C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} (рис. 1). Присутствие этих соединений коррелирует с составом углеводородов, выделенных из водоросли *Potamogeton perfoliatus* — Рдест пронзённолистный, широко распространенной в лиманах (рис. 2).

В составе н-парафинов, выделенных из водорослей Рдест, значительно преобладают углеводороды с нечетным числом атомов углерода C_{21} , C_{23} , C_{25} , C_{27} , C_{29} и C_{31} . Индекс нечетности СРІ для парафинов из водорослей имеет очень высокое значение — 15,1.

Значения индекса нечетности СРІ для углеводородов из донных отложений Кубанских лиманов были высокими — от 1,7 до 5,5 (в среднем 4,0). Это указывает на существенное преобладание углеводородов биогенного происхождения.

Кроме того, максимальные концентрации н-парафинов в большинстве проб отмечены для углеводородов C_{27} , C_{29} и C_{31} , что также является характерным для углеводородов биогенного происхождения, когда один или

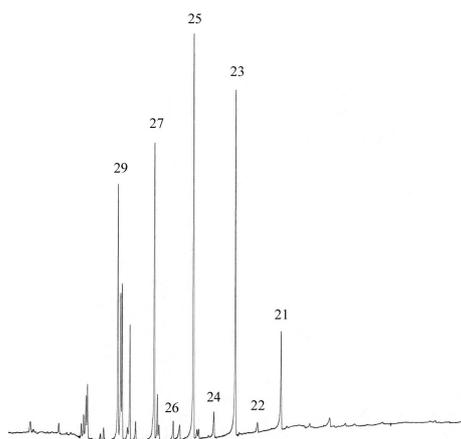


Рис. 4. Типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из воды Темрюкско-Ахтарского участка моря

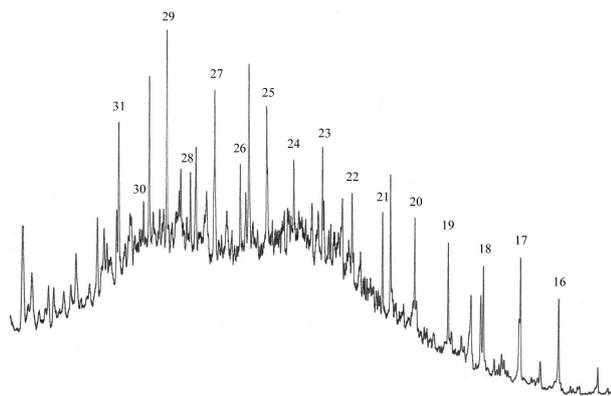


Рис. 5. Типичная хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений Темрюкско-Ахтарского участка моря

несколько углеводородов присутствуют в концентрациях, намного превышающих все другие составляющие [7,8]. Эти углеводороды являются продуцентами высших водных и наземных растений [13]. В большинстве проб отмечено также присутствие гопана (пик между C_{28} и C_{29}) — фрагмента углеводородов многих видов фитопланктона. Подтверждением биогенного происхождения углеводородов служит и отсутствие на хроматограммах «горба» нефтено-ароматических соединений (рис. 3).

Для воды Темрюкско-Ахтарского участка моря среднее значение СРІ было значительно ниже — 0,61 при диапазоне 0,34–0,94. Полученные результаты свидетельствуют об однозначном преобладании нефтяных углеводородов в воде моря. Наличие на хроматограмме углеводородов из воды Темрюкско-Ахтарского участка «горба» неразделенных нефтено-ароматических соединений, преобладание в составе углеводородов C_{20} , C_{21} , C_{22} также свидетельствует о значительном преобладании нефтяных углеводородов в этом районе в общей смеси биогенных и нефтяных углеводородов (рис. 4).

В составе n-парафинов из донных отложений Темрюкско-Ахтарского участка моря также отмечено преобладание углеводородов с нечетным числом углеродных атомов, но менее существенное, чем в донных отложениях Кубанских лиманов (рис. 5). Значения индекса нечетности СРІ варьировали от 1,1 до 3,7, составив в среднем 2,2. Это значение в 1,8 ра-

за меньше среднего значения СРІ донных отложений Кубанских лиманов.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в донных отложениях Кубанских лиманов основную долю в общей сумме углеводородов занимают углеводороды биогенного происхождения;
- донные отложения Темрюкско-Ахтарского участка моря также содержат естественные углеводороды, но их доля значительно меньше, чем в лиманах;
- преобладание биогенных углеводородов в воде лиманов выявлено локально в Курчанском лимане, для остальной исследуемой акватории преобладание нефтяных или биогенных углеводородов не отмечено;
- в воде Темрюкско-Ахтарского участка моря отмечено значительное преобладание нефтяных углеводородов в общей смеси биогенных и нефтяных углеводородов.

Литература

1. Студеникина Е. И., Алдакимова А. Я., Губина Г. С. Фитопланктон Азовского моря в условиях антропогенных воздействий. Ростов-на-Дону: Эверест, 1999. 175 с.
2. Романкевич Е. А. Органическое вещество в поверхностном слое осадков западной части Тихого океана // Океанологические исследования. 1962. № 5. С. 67–98.
3. Бордовский О. К. Накопление и преобразование органического вещества в морских осадках. М.: Недра, 1964. 128 с.

4. *Blumer M., Guillard R.R., Chase T.* Hydrocarbon of marine phytoplankton // *Marine Biol.* 1971. V. 8. No. 3. P. 183–189.
5. *Беляева А. Н.* Элементы преобразования липидов в океане. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1974. 28 с.
6. *Ehrhardt M., Blumer M.* The source identification of marine hydrocarbons by gas chromatography // *Environ. Pollut.* 1972. V. 3. P. 179–194.
7. *Blumer M., Sass J.* Indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in a polluted sediment // *Marine Pollution Bull.* 1972. V. 3. No. 6. P. 92–94.
8. *Farrington J.W., Teal J.M., Quinn J.G., Wade T., Burns K.* Intercalibration of Analysis of Recently Biosynthesized Hydrocarbons and Petroleum Hydrocarbons in Marine Lipids // *Bull. Environ. Contam. Toxic.* 1973. V. 10. No. 3. P. 129–136.
9. *Adlard E.R., Creaser L.F., Matthews P.H.D.* Identification of hydrocarbons pollutants on seas and beaches by gas chromatography // *Anal. Chem.* 1972. V. 44. No. 1. P. 64–73.
10. *Matsumoto G.* Comparative study on organic constituents in pollution and unpolluted inland aquatic environments. 4. Indicators of hydrocarbons pollution for waters // *J. Water Res.* 1982. V. 16. No. 11. P. 1521–1527.
11. *Oil in the Sea. Inputs, Fates and Effects.* Washington D.C.: Nat' Acad. Press, 1985. 602 с.
12. *Скрышник Г. В.* Опыт использования критериев для идентификации происхождения углеводородов в воде и донных отложениях Азовского моря // Основные проблемы рыбного хозяйства и охраны рыбохозяйственных водоемов Азово-Черноморского бассейна: Сб. научных трудов (2002–2003 гг.). Ростов-на-Дону: Эверест, 2004. С. 394–397.
13. *Giger W., Reinhardt M., Schaffner C., Stumm W.* Petroleum — derived and indigenous in recent sediments of lake Zug Switzerland // *Environ. Sci. and Tech.* 1974. V. 8. P. 454–455.
14. *Студеникина Е. И., Толоконникова Л. И., Волоник С. П.* Микробиологические процессы в Азовском море в условиях антропогенного воздействия. М.: Нацрыбресурсы, 2002. 168 с.

Статья поступила 23 сентября 2005 г.

Азовский НИИ рыбного хозяйства

ООО «Нефтяная компания «Приазовнефть»»

© Корпакова И. Г., Кленкин А. А., Конев Ю. В., Елецкий Б. Д., Павленко Л. Ф., Скрышник Г. В., 2005