

УДК 504.064.2

ОСОБЕННОСТИ УСТАНОВЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЭКОСИСТЕМ АЗОВСКОГО И ЧЕРНОГО МОРЕЙ¹

*Павленко Л. Ф.², Ларин А. А.³, Скороход И. А.⁴, Корпакова И. Г.⁵,
Темердашев З. А.⁶*

SPECIFICITIES OF ASSESSMENT OF PETROLEUM COMPOSITION IN THE AZOV AND BLACK SEA ECOSYSTEM

Pavlenko L. F., Larin A. A., Skorokhod I. A., Korpakova I. G., Temerdashev Z. A.

Data are given on petroleum resins and optical characteristics of hydrocarbons separated from the water and bottom sediments of the Azov and Black Seas. The accumulation of degradation-resistant PAH is assessed by their luminescence intensity to their absorption in the IR spectral region.

Keywords: petroleum pollution, transformation, petroleum resins, PAH.

Введение

Проблема оценки уровня нефтяного загрязнения водных экосистем, несмотря на многочисленные работы, проводимые отечественными и зарубежными исследователями, до сих пор не решена из-за весьма глубокой трансформации нефтяных компонентов после их поступления в водную среду, происходящей под влиянием сложных физико-химических, биохимических и других процессов, приводящих к радикальному изменению их первоначального состава.

В настоящее время показатель «нефтепродукты» ограничен суммарным определением содержания углеводородной фракции. Данный методический подход не в полной мере учитывает изменение состава отдельных нефтяных компонентов, обладающих существенно различающимися свойствами, что обуславливает значительный разброс данных по уровню нефтяного загрязнения водных объектов, получаемых аналитически-

ми лабораториями различных ведомств, занимающихся контролем состояния объектов окружающей среды.

Весьма проблематичным становится корректное определение и оценка содержания в водных экосистемах наиболее устойчивых к процессам деградации высокомолекулярных соединений — смол и асфальтенов, негативное действие которых носит долговременный характер и может привести к мутагенным и канцерогенным изменениям в жизненно важных органах гидробионтов [1].

Имеется и другая важная эколого-методическая проблема, которая на сегодняшний день практически не имеет решения — дифференциации нефтепродуктов и углеводородов, входящих в липидные фракции водных организмов, так называемых биогенных или естественных углеводородов. В настоящее время, независимо от используемого метода определения углеводородов, вклад биогенных углеводородов в оценку состояния экосистемы не учитывается. В то же

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (11-05-96521).

²Павленко Лилия Федоровна, к-т хим. наук, ведущий научный сотрудник Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства; e-mail: azchem@yandex.ru.

³Ларин Андрей Александрович, к-т хим. наук, заведующий лабораторией аналитического контроля Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства; e-mail: moch3@yandex.ru.

⁴Скороход Илья Александрович, младший научный сотрудник Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства; e-mail: riasfr@aaanet.ru.

⁵Корпакова Ирина Григорьевна, д-р биол. наук, профессор, заместитель директора по научной работе Азовского научно-исследовательского института рыбного хозяйства; e-mail: korpakova@ice-group.ru.

⁶Темердашев Зауаль Ахлоевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: temza@kubsu.ru.

время, по приближенной оценке, только за счет фотосинтеза в Мировом океане ежегодно производится 10–12 млн т углеводов. В некоторых высокопродуктивных водоемах содержание биогенных углеводов близко или превышает предельно-допустимую норму (ПДК), установленную для нефтепродуктов, что может привести к имитации нефтяного загрязнения исследуемого объекта.

Целью настоящей работы является исследование трансформации состава нефтяного загрязнения водных объектов по данным наблюдений за загрязнением экосистем Азовского и Черного морей.

1. Материалы и методы исследований

Исследования проводились в различные сезоны 2011 г. на обширных акваториях Азовского моря и северо-восточной части Черного моря, включая районы поиска углеводородного сырья. Всего было отобрано более 500 проб воды и 150 проб донных отложений. В отобранных пробах определялось содержание углеводов и смолистых веществ.

Определение углеводов и смолистых веществ в воде проводилось согласно «МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских) и очищенных сточных и питьевых вод» (ФР.1.31.2005.01511), в донных отложениях — согласно «МВИ массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресноводных и морских водоёмах» (ФР.1.31.2005.01512) [2, 3].

Методики основаны на экстракции нефтяных компонентов из воды четыреххлористым углеродом, из донных отложений — последовательно ацетоном и хлороформом, концентрировании экстракта, хроматографическом разделении в тонком слое оксида алюминия на углеводороды и смолистые вещества. Определение количества углеводов проводилось комбинированным спектрофотометрическим методом, основанным на измерении поглощения элюатов углеводов одновременно в инфракрасной и ультрафиолетовой областях спектра, что позволяет учитывать как ароматическую, так и парафино-нафтеновую фракции углеводов независимо от их соотношения в исследуемой пробе.

Определение углеводов и исследование их оптических характеристик проводилось с использованием ИК-

спектрофотометра IR-270-50 («Хитачи», Япония), УФ-спектрофотометра UV-2450 («Шимадзу», Япония) и спектрофлуорофотометра RF-5301 PC («Шимадзу», Япония).

Содержание смолистых веществ в воде и донных отложениях определялось по интенсивности люминесценции элюата зоны, имеющей в выбранной хроматографической системе $R_f = 0$ (остающейся на старте) при $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм, $\lambda_{\text{люм}} = 500$ нм. Определение проводилось с использованием спектрофлуорофотометра RF-5301 PC («Шимадзу», Япония).

2. Результаты исследований и их обсуждение

В различные сезоны наблюдений (весной, летом и осенью) доля смолистых веществ в водной среде Азовского моря варьировала от 0 до 25,0% от суммарного содержания нефтяных компонентов. В среднем максимальная доля смолистых веществ — 8,5% обнаружена в воде Таганрогского залива, наиболее подверженного антропогенному воздействию по сравнению с другими районами моря (табл. 1).

В воде центрального и юго-восточного районов моря относительное содержание смолистых веществ в отдельных пробах варьировало в том же диапазоне, что и в Таганрогском заливе, но в среднем было существенно ниже — 2,8% и 1,9%.

В донных отложениях Азовского моря доля смолистых веществ значительно выше, чем в водной среде, и составляет в некоторых пробах более половины суммарного содержания нефтяных компонентов. В среднем более высокое относительное содержание смол и асфальтенов отмечено в донных отложениях юго-восточного района моря (табл. 1). При этом в водной среде этого района доля смолистых веществ была минимальной по сравнению с другими районами моря.

В водной толще (до глубины 100 м) прибрежных районов Черного моря в некоторых пробах смолистые вещества отсутствовали или их доля достигала 30,0% от суммы нефтяных компонентов. В среднем в районе Керченского предпроливья, между пос. Южная Озереевка и г. Туапсе и в районе Большого Сочи относительное содержание смол и асфальтенов находилось в интервале — 1,35–1,92%. В глубоководном районе средняя доля смолистых веществ была значительно ниже — 0,5%, но в отдельных пробах составля-

Таблица 1. Доля смолистых веществ (смола и асфальтенов) в воде и донных отложениях различных районов Азовского моря, %

Районы моря	Вода		Донные отложения	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Таганрогский залив	0–25,0	8,5	5,0–44,4	13,0
Центральный район	0–23,5	2,8	5,6–61,9	13,8
Юго-восточный район	0–20,2	1,9	11,1–33,3	20,0

Таблица 2. Доля смолистых веществ (смола и асфальтенов) в воде и донных отложениях различных районов Черного моря, %

Районы моря	Вода		Донные отложения	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Керченское предпроливье	0–20,0	1,71	8,3–50,0	28,2
Ю. Озереевка–Туапсе	0–30,0	1,35	1,9–38,8	16,4
Район Большого Сочи	0–20,0	1,92	1,7–25,0	12,9
Глубоководный район	0–28,3	0,51	5,6–50,0	17,3

ла почти 30 % от суммы нефтяных компонентов (табл. 2).

В донных отложениях прибрежных районов Черного моря относительное содержание смолистых веществ было в 6,7–16,5 раз выше, чем в водной толще. В донных отложениях глубоководного района моря на долю смолистых веществ в среднем приходилось 17,3 %, что почти в 34 раза выше, чем в водной толще (табл. 2).

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что используемые в настоящее время методики, не учитывающие содержание смол и асфальтенов, в зависимости от степени и характера загрязнения исследуемого объекта могут значительно снижать оценку уровня нефтяного загрязнения водных объектов, особенно донных отложений.

Для определения количества углеводородов (УВ), предварительно выделенных различными хроматографическими способами, наибольшее развитие получили методики, основанные на измерении интенсивности люминесценции и поглощения в инфракрасной области спектра [4–7]. Люминесценция углеводородной фракции более характерна для стойких к процессам биodeградации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), а поглощение в инфракрасной области спектра — для алифатических УВ, в составе которых парафиновые УВ деградируют в первую очередь. По-видимому, при разработке методик оценки содержания нефтепродуктов целесообразно учитывать возмож-

ные взаимосвязи свойств определяемых веществ.

Изменение соотношения полициклических ароматических и парафиновых углеводородов, выделенных из воды и донных отложений различных районов Азовского и Черного морей, определяли по отношению интенсивности люминесценции (I) к интенсивности поглощения в инфракрасной области спектра (E) углеводородов, отделенных от смолистых веществ методом тонкослойной хроматографии.

Значения отношений I/E, показывающих степень накопления более стойких к процессам деградации ПАУ, для донных отложений на порядки выше, чем для водной среды. Средние значения отношений I/E, рассчитанные для воды различных районов Азовского моря находились в пределах 0,56–1,35, для донных отложений — 20,5–33,6.

Из этого следует, что для построения градуировочных графиков при анализе воды и донных отложений не могут быть использованы одни и те же стандартные образцы. При анализе донных отложений доля ПАУ в стандартном образце должна быть существенно выше.

Наиболее высокие значения отношения I/E в водной толще Азовского моря по результатам наблюдений 2011 г. отмечены для северо-восточной части моря, т.е. стойкие к процессам деградации ПАУ значительно преобладают над менее стойкими алифатическими УВ, что свидетельствует о хроническом характере нефтяного загрязнения данного района (рис. 1).



Рис. 1. Распределение средних значений отношения I/E по углеводородам в акватории Азовского моря, 2011 г.

Хронический характер нефтяного загрязнения донных отложений отмечен в Белосарайском заливе, что может быть связано с влиянием промышленных предприятий г. Мариуполя. Такой же характер загрязнения имеют донные отложения Керченского предпроливья (рис. 2).

Представленное на рис. 1 и 2 неравномерное распределение по акватории моря значений отношения I/E наглядно показывает, какой разброс данных получается при использовании инфракрасного или люминесцентного методов анализа.

Отношения I/E, рассчитанные для отдельных проб воды исследуемой акватории Черного моря, изменялись в пределах 0,02–14,0, составив в среднем 0,46–0,84 для различных районов моря (табл. 3).

По результатам наблюдений 2011 г. более высокое накопление ПАУ в поверхностном слое отмечено по траверсу Новороссийск–Геленджика, в придонном слое — по траверсу пос. Абрау-Дюрсо (рис. 3).

Для донных отложений значения I/E были на порядки выше, чем для воды — от 3,7 до 798. В среднем более высокое накопление ПАУ отмечено в донных отложениях Большого Сочи, более низкое — в районе Керченского предпроливья (табл. 3). Это связано с высокой дисперсностью илистых донных осадков в районе Большого Сочи и, напротив, низкой дисперсностью песчаных осадков Керченского предпроливья. Высокое накопление ПАУ отмечено также в донных отложениях прибрежных районов гг. Новороссийск, Геленджик и Туапсе и прилегающих к этим городам поселков (рис. 4).

Полученные данные по соотношению оптических характеристик углеводородов, выделенных из воды и донных отложений исследованных районов Азовского и Черного морей, свидетельствуют, что в результате процессов трансформации нефтепродуктов происходят существенные изменения между содержанием полициклических ароматических и парафиновых углеводородов. Поэтому результаты определения УВ по интенсивности люминесценции и методом ИК-спектromетрии расходятся иногда в десятки раз.

Наиболее универсальным методом определения углеводородов считается метод, в основе которого лежит определение количества углерода в углеводородной фракции. Этот метод практически не зависит от источника загрязнения и трансформации состава углеводородов, так как в различных образцах нефти и нефтепродуктах содержание углерода находится в узких пределах 83–87 %, а количество углерода в углеводородной фракции колеблется в еще более узких пределах ($\pm 1\%$), составляя в среднем 90 % от массы углеводородов [8, 9].

Эта методика была разработана в Гидрохимическом институте в 1980 г. и принята Комиссией по унификации методов анализа природных и сточных вод стран-членов СЭВ в качестве арбитражного метода. Определение углерода в углеводородах, выделенных методом колоночной хроматографии, проводится методом сжигания и регистрации образовавшейся двуокиси углерода с помощью ИК-анализатора. Однако несмотря на несомненные достоинства метода — независи-

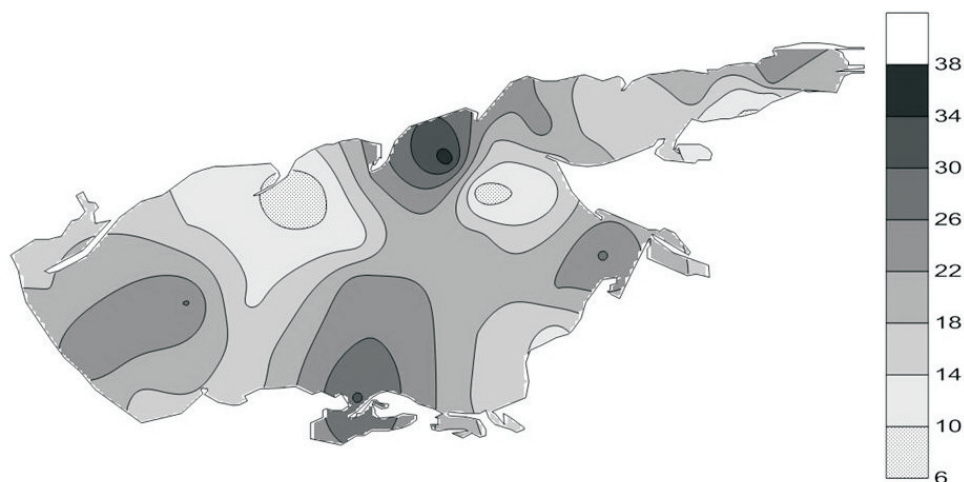


Рис. 2. Распределение средних значений отношения I/E по углеводородам в донных отложениях Азовского моря, 2011 г.

Таблица 3. Отношения интенсивностей люминесценции и поглощения в ИК-области спектра углеводородов, выделенных из воды и донных отложений различных районов Черного моря, $I/E \cdot 10^{-3}$

Районы моря	Вода		Донные отложения	
	диапазон	среднее	диапазон	среднее
Керченское предпроливье	0,08–3,85	0,81	5,1–107	41,3
Ю. Озеревка–Туапсе	0,03–2,17	0,46	3,7–798	167
Район Большого Сочи	0,11–1,89	0,54	4,0–670	174
Глубоководный район	0,02–14,0	0,54	5,7–618	98,7

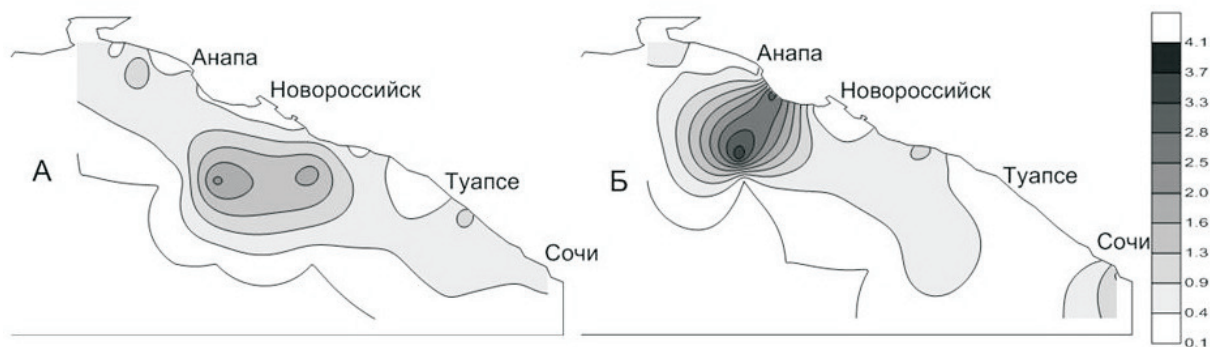


Рис. 3. Распределение средних значений отношения I/E углеводородам в поверхностном (А) и придонном (Б) слоях воды Черного моря, 2011 г.

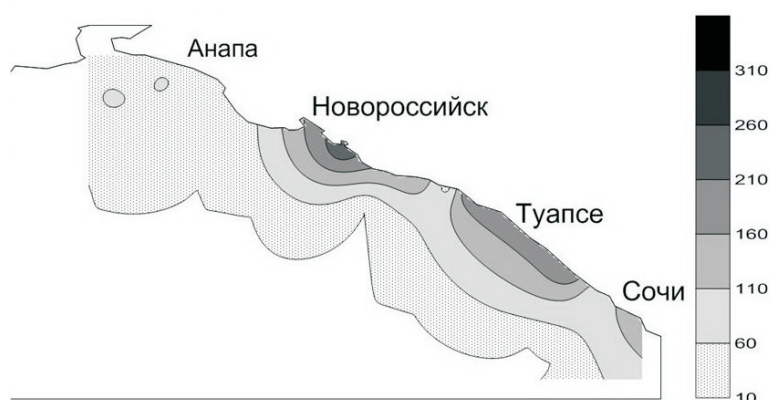


Рис. 4. Распределение средних значений отношения I/E по углеводородам в донных отложениях Черного моря, 2011 г.

мость от состава нефтепродуктов и очень высокую чувствительность (1 мкг/в пробе), он не получил широкого распространения.

В то же время этот подход, как и наиболее распространенная методика, основанная на использовании измерения поглощения в ИК-области спектра, не решает проблемы, связанной с присутствием в водных объектах биогенных углеводородов.

В литературе накоплен обширный материал, характеризующий содержание УВ естественного происхождения в современных и ископаемых морских осадках, водных организмах и воде морей и океанов [10, 11]. Однако проблема учета биогенных углеводородов в большинстве публикаций сводится, как правило, к поиску критериев их преобладания над антропогенными (нефтяными) углеводородами. Известны единичные работы по количественной оценке содержания биогенных углеводородов в водных объектах. Одна из этих работ основана на использовании отношения количества углеводородов и общего органического вещества, определенных на заведомо незагрязненном участке исследуемого водного объекта [12]. Вторая работа основана на измерении соотношения площадей и высот пиков на спектрах люминесценции смолистых веществ и хлорофилла [13]. Оба этих подхода, к сожалению, не всегда могут решить задачу даже полуколичественной дифференциации нефтяных и биогенных углеводородов. Во-первых, в настоящее время невозможно найти участки водных объектов, не подверженных антропогенному воздействию, так как большое количество компонентов нефтяного загрязнения может поступать с атмосферными осадками. Следует отметить, что в атмосферных осадках при-

сутствуют не только углеводороды различных классов, но и смолистые вещества [14]. Использование же соотношения между количеством смолистых веществ и хлорофилла может привести к ошибочным результатам, поскольку относительные доли смолистых веществ и углеводородов, количество которых оценивается, изменяются в очень широком интервале.

Заключение

Исследования, проведенные в различные сезоны 2011 г. на акваториях Азовского и северо-восточной части Черного морей, показали, что используемые в настоящее время методики определения нефтепродуктов могут значительно снижать оценку уровня нефтяного загрязнения водных объектов, особенно донных отложений, т.к. не учитывают наличие и количество в анализируемом объекте смолистых веществ.

По соотношению оптических характеристик углеводородов показано, что значительное расхождение данных по загрязнению нефтепродуктами водных экосистем, оцениваемое с использованием методов инфракрасной и люминесцентной спектроскопии, обусловлено существенными различиями между содержанием полициклических ароматических и парафиновых углеводородов ввиду весьма сложной трансформации нефтяных компонентов после их поступления в водную среду, происходящей под влиянием сложных физико-химических, биохимических и других процессов, приводящих к радикальному изменению их первоначального состава.

Установлено, что концентрации ПАУ в донных отложениях, ввиду их накопления, в десятки раз выше их содержания в водной среде. С учетом данного факта при анализе донных отложений следует использовать состав стандартных образцов, имеющих на 1–2 порядка более высокое содержание ПАУ, чем образцы для проб воды.

Литература

1. Чихачев А. С., Кузина В. Ф., Шишкина И. В. Исследование генотоксического действия некоторых групп загрязнителей водоемов // Тез. докл. 2-й Всес. конф. по рыбохоз. токсикологии. Т.2. СПб., 1991. С. 260–261.
2. ФР.1.31.2005.01511. МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод.
3. ФР.1.31.2005.01512. МВИ массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов.
4. Фомин Г. С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1995. 624 с.
5. ISO 9377-2:2000 "Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography", NEQ
6. Руководство по методам химического анализа морских вод / под ред. С.Г. Орадовского Л.: Гидрометеиздат, 1977. 208 с.
7. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.
8. Кленкин А. А., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 2. С. 31–35.
9. А.с. 1024830. заявл. 08.10.81 №3342691; опубл. 23.06.83. Бюл. №23. Способ определения нефтепродуктов в природных водах / Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Павленко Л. Ф., Соьер В. Г.
10. Немировская И. А. Углеводороды воды, взвеси и донных осадков Охотского моря (распределение, формы миграции, генезис) / Комплексные исследования экосистемы Охотского моря. М.: Изд-во ВНИРО, 1997. С. 172–179.
11. Пересыпкин В. И., Романкевич Е. А., Александров А. В. Исследование состава органического вещества донных отложений Норвежского моря // Океанология, 2004. Т. 44. № 6. С. 854–869.
12. Бикбулатов Э. С., Ершов Ю. В., Бикбулатова Е. М., Степанова И. Э. Методологические и методические проблемы оценки нефтяного загрязнения в природных водах. Эколого-географические проблемы природопользования нефтегазовых регионов: Теория, методы, практика / Отв. ред. Ф. Н. Рянский, С. Н. Соколов. Нижневартовск, 2003. С. 108–121.
13. Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Роль биогенных углеводов в оценке нефтяного загрязнения пресноводных объектов // Водные ресурсы. 2009. Т. 36. № 1. С. 61–67.
14. Кленкин А. А., Корпакова И. Г., Павленко Л. Ф., Темердашев З. А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар, 2007. 324 с.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение, трансформация, смолы, ПАУ.

Статья поступила 27 августа 2011 г.

Азовский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства, г. Ростов-на-Дону

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Павленко Л. Ф., Ларин А. А., Скороход И. А., Корпакова И. Г., Темердашев З. А., 2012