

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

БАБАЕВ ЭЛЬБЕЙ РАСИМ оглы

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ
НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ
ТЕРРИТОРИЙ
АПШЕРОНСКОГО ПОЛУОСТРОВА
В ПРОЦЕССЕ БИОДЕСТРУКЦИИ В ПОЧВЕ**

Специальность: 2314.01 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку – 2013

Работа выполнена в Институте Химии Присадок им. академика А.М.Кулиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научный руководитель: Академик, доктор химических наук, профессор **В.М.ФАРЗАЛИЕВ**

Официальные оппоненты: Член корреспондент НАНА, доктор технических наук, профессор **Ф.И.САМЕДОВА**

доктор химических наук, профессор **И.И.МУСТАФАЕВ**

Ведущая организация: Бакинский Государственный Университет, кафедра «Нефтехимия и нефтехимическая технология».

Защита состоится 26 апреля 2013 г. В 10 часов на заседании Диссертационного Совета Д01.031 по присуждению ученой степени доктора философии по химии при Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАНА Азербайджана

Адрес: AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30

e-mail: azmea nkpi@box.az; anipcr@dcacs.science.az.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан _____

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д01.031
доктор химических наук, профессор

М.Д.ИБРАГИМОВА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Нефть и нефтепродукты являются одними из самых распространенных и опасных загрязнителей окружающей среды, попадающих в природные объекты как в результате нефтедобычи, транспортировки и хранения, так и со сточными водами промышленных предприятий. В результате загрязнений нефтью и некоторыми сопутствующими ее веществами (солями, тяжелыми металлами и др. ксенобиотиками) ежегодно выводится из оборота большой объем продуктивных земель, снижается их биологическая активность и плодородие, возникают или усиливаются эрозийные процессы.

В настоящее время в Азербайджане успешно реализуются нефтяные проекты. Наряду с этим обостряется проблема загрязнения окружающей среды. Старые нефтяные месторождения в Азербайджане, такие как Сураханы, Балаханы, Бинагади и Биби-Эйбат расположены на территории Апшеронского полуострова, где уже свыше ста лет добывается нефть без учета вреда, наносимого окружающей среде. С увеличением добычи нефти увеличивается и вредное влияние нефтесодержащего песка, пластовой воды, бурового шлама и растворов, а также некоторых соединений и веществ, применяемых при разведке и бурении. Поэтому, проблема борьбы с нефтезагрязнениями при условии минимизации экологических рисков вторичного загрязнения окружающей среды, стала рассматриваться как одна из главных проблем, требующих срочного вмешательства.

Наиболее перспективным, экономически выгодным, экологически безопасным способом решения указанных проблем является применение биологических технологий, в частности, биоремедиации, основанной на использовании микробных ассоциаций, активно утилизирующих углеводороды нефти. Особо важным вопросом при решении этой проблемы является изучение поведения нефти в почве, а также изменений ее углеводородного состава в процессе микробного разрушения. Зачастую продукты трансформации нефти остаются за рамками экологического контроля. Для нефтей Апшеронского полуострова проблема их трансформации в процессе биодеструкции почвенной микрофлорой малоизучена. В связи с вышеизложенным, исследование поведения нефти в природных геосистемах, направленное на выявление закономерностей ее трансформации под воздействием микробных

сообществ разных трофических уровней, является актуальной проблемой и может послужить теоретической основой организации мониторинга нефтяных загрязнений и эффективного восстановления нефтезагрязненных биоценозов.

Цель работы: изучение особенностей изменения химического состава и свойств почвенных нефтезагрязнений в процессе их деградации под воздействием новых биологических препаратов, разработанных на основе отселектированных ассоциаций активных углеводородокисляющих микроорганизмов, способных эффективно очищать нефтезагрязненные почвы Апшеронского полуострова.

Научная новизна. Осуществлен анализ нефтезагрязненных почв территорий, находящихся в непосредственной близости от скважин месторождений: Балаханы, Бинагади, Биби-Эйбат и Сураханы и произведена оценка: уровня органического загрязнения почв, их физико-химических свойств и микробиологического разнообразия исследуемых образцов. Изучено влияние глубины залегания микроорганизмов, концентрации нефтезагрязнений и влажности почв на их развитие. Установлено активное окисление углеводородов исследуемых нефтей и нефтезагрязнений ассоциациями углеводородокисляющих микроорганизмов, выделенных из нефтезагрязненных почв соответствующих месторождений.

Впервые созданы научно-обоснованные составы новых эффективных биопрепаратов для ремедиации нефтезагрязненных почв на основе ассоциаций активных углеводородокисляющих микроорганизмов, отселектированных в соответствии с углеводородными составами нефтей, загрязняющих различные территории Апшеронского полуострова. Изучены особенности изменения углеводородного состава нефтяных загрязнений, выделенных из территорий Апшеронского полуострова, отражающие качественные и количественные изменения их в процессе почвенной и микробной деградации. Выявлены определенное средство и различие составов нефтезагрязнений и исходных нефтей. Методом хроматомасс-спектрологии в нефтях и нефтезагрязнениях обнаружены фрагменты реликтовых углеводородов. Показано, что нефтезагрязнения исследуемых месторождений содержат одинаковые наборы реликтовых, в том числе и важнейших биологически маркирующих углеводородов – стеранов и гопанов, что подтверждает генетическую однородность этих нефтей и указывает на их единый источник

образования.

Впервые осуществлена компьютерная реконструкция хроматограмм, проведенная по характерным фрагментным ионам реликтовых углеводородов, в том числе m/z 217 для стеранов и m/z 191 для гопанов. Найдено, что экстракты из нефтезагрязненных почв, независимо от активности протекания в них биохимических процессов, имеют составы стеранов и гопанов, идентичные составам исходных нефтей. Обоснована возможность использования биомаркерных углеводородов Апшеронских нефтей (стеранов, гопанов) в качестве биометок при оценке источника нефтяного загрязнения, а также при контроле за процессом биоремедиации нефтезагрязненных почв.

Методом Фурье ИК-спектроскопии впервые осуществлена оценка и анализ особенностей изменения химического состава углеводородов, включая биомаркеров, нефтей исследуемых месторождений: нативных, выделенных из нефтезагрязненных почв, подверженных биodeградации в жидких средах и в почвах. Показано, что происходящие в почве и жидких средах биodeградационные процессы для нефтей и нефтезагрязнений исследуемых месторождений, в основном, протекают по идентичной схеме, а имеющиеся отклонения невелики, характеризуются различием интенсивностей, и определяются геохимическими факторами, избирательно влияющими на изучаемые компоненты.

Для оценки изменений, происходящих в составах исследуемых нефтепродуктов впервые выведены спектральные коэффициенты (C_1-C_{21}), характеризующие химическую структуру соединений исследуемых нефтей и нефтезагрязнений, рассчитанные как отношения интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения. Установлено, что в результате микробного окисления нефтезагрязнений, в продуктах биodeградации по сравнению с исходной нефтью уменьшаются показатели алифатичности (для парафиновых структур), возрастает разветвленность, увеличиваются значения окисленности (за счет увеличения кислородсодержащих групп), что подтверждает интенсификацию биохимического окисления нефтезагрязнений при использовании микробиологических препаратов.

Практическая значимость. Разработаны научно-обоснованные технологические рекомендации по биоремедиации

нефтезагрязненных почв различных территорий Апшеронского полуострова с использованием эффективных препаратов, созданных на основе ассоциации активных углеводородокисляющих микроорганизмов совместно с минеральными и органическими стимулирующими субстратами. Создана коллекция углеводородокисляющих микроорганизмов: *Pseudomonas fluorescens* ВКМ В-542, *Pseudomonas aeruginosa* ВКМ В-876, *Rhodococcus luteus* ВКМ АС-960, *Rhodococcus erythopolis*, *Mycobacterium lacticolum*, *Arthrobacter*, *Nocardia*, *Aspergillus niger*, *Candida guilliermondii*, *Candida tropicalis* активно деградирующих нефтезагрязнения, что позволяет рекомендовать их для использования в процессах очистки окружающей среды от нефтяных загрязнений. Новые препараты созданы с учетом экологических и климатических особенностей Азербайджана и могут быть использованы в странах, находящихся на одной географической полосе, а также в деятельности Государственной Нефтяной Компании Азербайджанской Республики и Министерства Экологии и Природных ресурсов.

Личный вклад автора. В диссертации приводятся результаты самостоятельных исследований автора. Под руководством научного руководителя, лично выполнено следующее: разработана программа и методика исследований; произведен отбор почвенных образцов, выполнен большой запланированный объем аналитических работ, обработан и проанализирован экспериментальный материал, позже оформленный в виде научных публикаций. Автором самостоятельно разработаны и обоснованы теоретические положения диссертации, выводы и практические рекомендации.

Апробация и публикации. Материалы диссертации доложены на 8-м, 9-м и 10-м Бакинских Международных конгрессах «Энергия, экология и экономика» (Баку – 2005, 2007, 2009); на научных конференциях, посвященных юбилейным датам акад. М.Ф.Нагиева (Баку -2003, 2008); на Международной научной конференции, посвященной 100-летию акад. Г.А.Алиева (Баку, 2007) «Экология; проблемы общества и природы»; на Международном симпозиуме «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» - «Реактив-2009», Уфа; Environmental Forensics Workshop (Tbilisi, Georgia), September 12–16, 2011; XI HCN Pesticides Forum Gabala, 07.09.2011; на Республиканской научной конференции, посвященной 85-летию юбилею акад. Т.Н.Шахтаختинского, Баку, 27-28 октября

2011 г.; XXVI Международной научно-технической конференции «Реактив-2012» Минск 2012 и на Республиканской научной конференции, посвященной 100-летию акад. А.М.Кулиева – Баку-2012.

По материалам диссертации опубликованы 32 научных трудов, в том числе 2 патента Азербайджанской Республики, 10 научных статей и 20 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 174 страницах, содержит 18 рисунков, 32 таблиц; состоит из введения, 4-х глав, выводов, списка литературы, включающего 176 наименований и 21 приложений.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сведения об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

Первая глава носит обзорный характер, посвящена критическому анализу современного состояния проблемы очистки почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Изложен обзор публикаций отечественных и зарубежных авторов, в котором представлены основные механизмы очистки нефтезагрязненных почв.

Проанализированы результаты исследовательских работ по использованию возможностей методов ИК- и хроматомасс-спектрометрии при изучении особенностей преобразования нефтепродуктов в процессе микробиологической деградации в жидкой питательной среде и в почве.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, методов химического и микробиологического анализа, применяемых при выполнении экспериментов.

В третьей главе описаны работы, проведенные с целью создания оптимальных составов эффективных биологических препаратов для очистки нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова.

Четвертая глава посвящена изучению методами ИК- и хроматомасс-спектрометрии особенностей преобразования углеводородов нефти и нефтепродуктов в процессе их микробиологической деградации в почве.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Разработка эффективных биологических препаратов для очистки нефтезагрязненных почв Апшеронского полуострова

Учитывая макро- и микрогетерогенность почв по всем свойствам, и в первую очередь, по микробиологическим, было осуществлено исследование почв, отобранных с нефтедобывающих районов: Балаханы, Бинагади, Биби-Эйбат и Сураханы (на расстоянии 0-5; 0-10; 0-15 и 0-20 м и с глубины 0-5; 0-10; 0-15 и 0-20 см от источника загрязнения). В отобранных образцах почв проведены физико-химические и микробиологические анализы: (влажность 3-17 %), pH, содержание нефти (3,3–18,0 %), общее количество микроорганизмов, в том числе бактерий, грибов и дрожжевых.

Результаты микробиологического анализа показали, что общее содержание микрофлоры в нефтезагрязненных почвах ниже, чем при отсутствии нефтезагрязнений ($18 \cdot 10^5$ против $11 \cdot 10^7$ кл/г). Микрофлора, в основном, представлена различными видами бактерий, при этом дрожжевая и грибная микрофлора очень малочисленна (10^4 - 10^3). Такое состояние характерно для почв, длительное время подвергавшихся нефтезагрязнениям. В исследованных образцах наблюдается увеличение углеводородокисляющих микроорганизмов ($13 \cdot 10^5$ кл/г) по сравнению с незагрязненными нефтью почвами ($8,9 \cdot 10^4$ кл/г), что, очевидно, связано с наличием органического питания.

С использованием элективных питательных сред выделены и количественно охарактеризованы: аэробные, анаэробные, азотфиксирующие и целлюлозоразлагающие, а также нитрифицирующие, денитрифицирующие, споровые бактерии и актиномицеты. На отобранных оптимальных составах специфических синтетических питательных средах, обеспечивающих максимальную активность микроорганизмов, выделены и культивированы культуры, способные ассимилировать компоненты нефти определенного нефтяного района. Проведен анализ активности отдельных штаммов микроорганизмов и их сочетаний в отношении разложения нефти, нефтезагрязнений и нефтяных фракций (гексановой, бензолной и спирто-бензолной), полученных адсорбционным разделением нефти. Показано, что активность ассоциации микроорганизмов зависит от природы ее

составляющих. Установлено, при биодegradации нефти происходит не просто количественное снижение содержания нефти, но и качественное изменение его фракционного и компонентного состава, т.е. происходит избирательное потребление его компонентов. Относительно легко подвергаются утилизации микроорганизмами углеводороды гексановой фракции (парафино-нафтеновые углеводороды). Сложнее происходит утилизация бензольных и этанол-бензольных, смол, являющихся высококонденсированными и труднодоступными субстратами при культивировании микроорганизмов.

В условиях лабораторного эксперимента проведено наблюдение за процессом биодegradации нефтезагрязнений в почве отселектированными ассоциациями активных микроорганизмов-деструкторов в комплексе с компонентами, улучшающими условия рекультивации. Отмечалась различная степень разложения нефти в течение 30 суток в почвах месторождений: Балаханы – 14,5 %, Бинагади 15,9 %, Биби-Эйбат – 20,7 % и Сураханы – 5,5 %. С целью выявления условий сохранения продолжительности активности отселектированных 3-х и 4-х компонентных ассоциаций углеводородокисляющих микроорганизмов, проведен сравнительный анализ полученных в течение 5 месяцев данных и выявлена определенная взаимосвязь стабильности и деструктивной активности опытных смесей от их составляющих компонентов. Найдено, что использование в составах исследуемых смесей органического удобрения (навоз) и адсорбента (злаковые отруби) способствует продлению срока сохранения их активности, повышению степени деструкции нефтепродуктов, а также понижению фитотоксичности почв.

С учетом вышеизложенного, предложены составы новых биопрепаратов, представляющих собой тщательно подобранное сообщество микроорганизмов (бактерий и дрожжевых) в комплексе с почвоулучшающими добавками для очистки участков нефтезагрязненных почв различных месторождений с различным углеводородным составом нефти, которые способны эффективно очищать широкий спектр углеводородов нефти, в том числе и ароматические в большом диапазоне кислотности среды и температур (13–40⁰С).

Изучение особенностей преобразования нефтепродуктов в процессе их микробиологической дегradации в почве

Проведена оценка изменения фракционного состава выделенных

из загрязненных почв нефтей в процессе их биодegradации различными микроорганизмами в жидких питательных средах и в почвах, отражающие качественные и количественные изменения состава нефти.

Из результатов исследований следует, что состав нефтяных экстрактов, выделенных из почв, заметно отличается от состава исходной нефти. Значительно возрастает плотность (с 0,9240 до 0,9440) – Балаханы; (с 0,9027 до 1,0695) – Бинагади; (с 0,8780 до 0,9337) – Биби-Эйбат и (с 0,8488 до 0,8922) – Сураханы. Увеличение плотности экстрактов по сравнению с исходной нефтью, происходит, очевидно, за счет снижения в их составе насыщенных углеводородов и увеличения доли смолистых веществ, (например, с 7,5 до 21,2 % Балаханы).

Характеристика некоторых компонентов нефтей исследуемых месторождений методом хроматомасс-спектроскопии

Исходя из того, что нефти каждого нефтеносного района характеризуются специфическим набором генетических показателей, методом хроматомасс-спектроскопии анализировано наличие и распределение важнейших реликтовых углеводородов (биологических меток, биомаркеров) исследуемых нефтей.

Изучены: нормальные и изопреноидные алканы, моно-, би- и полицикланы, стераны, гопаны, а также ароматические углеводородные биомаркеры.

Доказательством наличия в исследуемых нефтях серий гомологических рядов *n*-алкилциклогексанов и *n*-алкилциклопентанов являются масс-хроматограммы (фрагментограммы), записанные по наиболее характерным фрагментным ионам m/z 69 для *n*-алкилциклопентанов и m/z 83 для *n*-алкилциклогексанов. Среди бицикланов в нефтях распространены бицикланы C_{10} и их метильные гомологи. В частности, из метильных гомологов декалина в нефтях, выделенных из почв Балаханы идентифицированы: 3-метилбицикло (4,4,0)- и 2-метилбицикло (4,4,0)-деканы, присутствующие почти в равных концентрациях. Важнейшими реликтовыми биологически маркирующими углеводородами нефтей являются стераны и гопаны. Известный интерес в генетическом плане представляет собой соотношение стеранов $C_{27}:C_{28}:C_{29}$ хотя, в большинстве нефтей оно достаточно близкое. Для Балаханского месторождения оно составляет $C_{27}:C_{28}:C_{29} = 28:33:38$.

Четкие результаты (значительно меньший фон на хроматограмме) получены при построении масс-фрагментограмм по наиболее характерному стерановому иону или по молекулярному иону с m/z 217. Осуществлена компьютерная реконструкция хроматограмм, проведенная по характерным фрагментным ионам.

Получена типичная хроматограмма гопанов с наиболее характерным для них фрагментным ионом m/z 191 для нефтей исследуемых месторождений. Для углеводородов ряда гопанов состава C_{31} и выше, т.е. в тех случаях, когда атом С-22 становится хиральным, возможно существование двух эпимеров, отличающихся R или S конфигурацией хирального центра С-22. Получена хроматограмма смеси гопанов, на которой хорошо видны дублетные пики, характерные для углеводородов состава C_{31} и выше. При компьютерной обработке хроматограмм проведены их реконструкции по наиболее характерному для гопанов фрагментному иону с m/z 191.

В исследуемых образцах преобладают три- и тетразамещенные ароматические углеводороды C_9 – C_{10} например, 1,2,4-, 1,3,5-триметилбензолы, а также 1,2- и 1,4-метилизопропилбензолы, являющиеся реликтовыми, и потому их относительные концентрации достаточно велики. Наиболее характерными фрагментными ионами для рассматриваемых ароматических гомологов являются ионы с m/z 133, образующиеся благодаря β -распаду С-С-связей алифатической цепи. Соответственно масс-спектры тризамещенных диметилалкилбензолов будут характеризоваться наличием иона с m/z 119, дизамещенных – 105, а монозамещенных – 91. Встречаются также ароматические углеводороды с изопреноидной цепью C_{14} – C_{30} .

В исследуемых нефтях присутствуют нафталин и его гомологи. Обычно содержание самого нафталина очень незначительно, в то время как его моно-, ди- и триметильные гомологи присутствуют в значительно более высоких концентрациях. Максимальная концентрация диметилнафталинов в нефтях чаще всего приходится на долю 1,6 и 1,7 изомеров. Наиболее характерными фрагментными ионами для рассмотрения нафталинов нами выявлены ионы с m/z 142 (C1), m/z 156 (C2) и m/z 170 (C3).

В исследуемых нефтях обнаружены ароматические трициклические углеводороды, представляющие собой биомаркеры

этих нефтей, главным образом фенантрен и его гомологи: фенантрен m/z 178; (C1)—метилфенантрен m/z 192; (C2)—диметилфенантрен (m/z 206). Обнаружены также аценафтены, флуорены, пирены, хризены, характерные для нефтей этих месторождений. Биodeградационные процессы в нефтезагрязнениях исследуемых месторождений с участием обнаруженных в них описанных выше реликтовых углеводов изучали методом хроматомасс-спектрологии. Исследованию подвергали образцы нефтезагрязнений в условиях микробиологического опыта и вегетативного эксперимента. Результаты показали, что биodeградационными процессами затронуты почти все рассмотренные выше биомаркерные углеводороды, за исключением стерана и гопана (C₃₀). Как видно из масс-хроматограмм, представленных на рис. (обр. в), нефтяное загрязнение микробиологического опыта представляет собой нефть на глубокой стадии деградации.

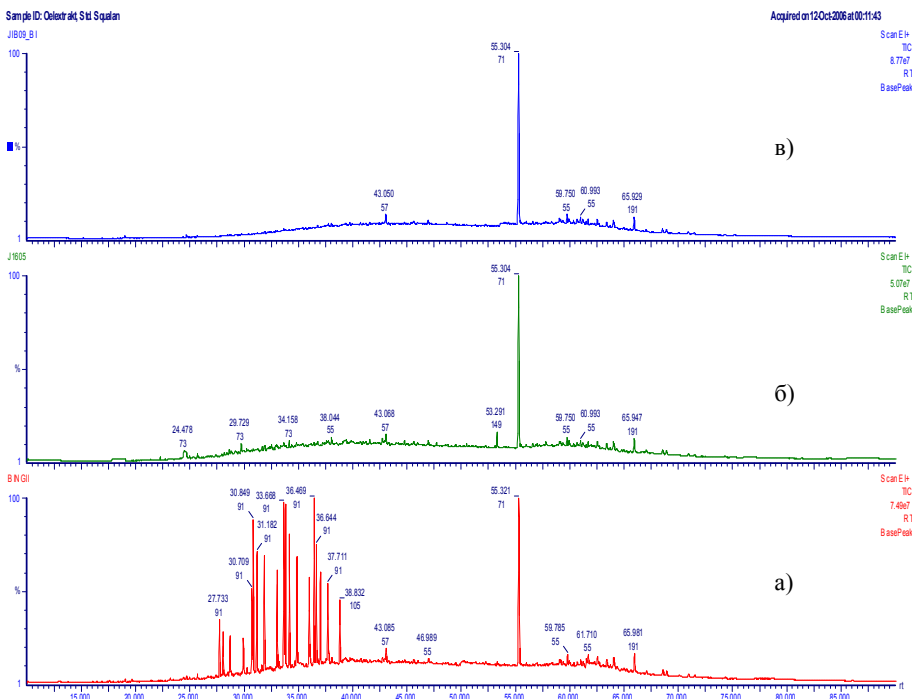


Рис. Масс-хроматограммы нефтезагрязнений Балаханского месторождения: а) нефтезагрязнения в почве; б) после биodeградации в жидкой среде; в) после вегетативного эксперимента в почве.

В этом эксперименте, полностью исчезли алканы нормального и изопреноидного строения, нафталины, а на хроматографическом фоне видны невысокие пики (m/z 191), принадлежащие углеводородам ряда гопана. Более того, высота этих пиков не претерпела видимых изменений при переходе от микробиологического к вегетативному эксперименту. Из вышеизложенного следует, что в нефтях исследуемых месторождений состав нефтяных гопанов устойчив к процессам биодеструкций и независимо от активности протекания биохимических процессов, имеют состав, идентичный их составу в исходной нефти. Это подтверждает достаточно высокую надежность использования этих углеводородов в качестве биометок при экологической экспертизе нефтяных загрязнений, установлении генотипа загрязняющей почву нефти, а также при контроле за процессом биодеградации нефтезагрязненных почв.

Оценка микробиологической деградации нефтезагрязнений с использованием метода ИК-спектроскопии

Методом Фурье ИК-спектроскопии нами изучен углеводородный состав вышеописанных образцов нефтей исследуемых месторождений. В результате анализа данных ИК-спектров компонентов нефти исследуемых месторождений был составлен достаточно большой набор коэффициентов (C_1-C_{21}), рассчитанных как отношения результатов интегрирования соответствующих полос поглощения, позволяющий охарактеризовать изменение химической структуры компонентов нефти, подвергшихся биодеградации (табл.).

В работе охарактеризованы основные структуры: насыщенные углеводороды, состоящие из нафтеновых компонентов (молекулы с усредненной цикличностью 1-4 и полицикланы), *n*- и изопарафины, ароматика и *O*-, *N*-, *S*-со-держащие углеводороды. В составе насыщенных углеводородов нефти преобладают нафтеновые углеводороды. Из ИК-спектров следует, что нафтеновые компоненты сконцентрированы главным образом (78,5 %) в гексановой фракции. При этом в общем составе насыщенных углеводородов напр., Балаханской исходной нефти на долю полициклического блока приходится 10,34 %. Что касается метильных групп, то в общем составе их примерно в 2 раза меньше, чем CH_2 -групп. Ароматические структуры в общем составе присутствуют в небольшом количестве, в гексановой фракции их ~ в 3 раза меньше чем в бензольной и спирто-бензольной фракциях.

Таблица

Использованные в работе спектральные коэффициенты

Коэффициенты	Получаемая информация	Коэффициенты	Получаемая информация
$C_1 = S_{610}/S_{1460}$ $C_8 = S_{1030}/S_{1460}$	Осерненность	$C_{12} = S_{1600}/S_{720}$ $C_{13} = S_{1600}/S_{1460}$	Ароматичность
$C_2 = S_{720}/S_{1380}$	Соотношение CH_3 и CH_2 групп в насыщенных углеводородных компонентах	$C_{14} = S_{1620}/S_{1460}$	Характеристика структур, содержащих NH_2 и NH - группы
$C_3 = S_{720}/S_{1460}$ $C_4 = S_{740}/S_{1460}$ $C_5 = S_{815}/S_{1460}$ $C_6 = S_{875}/S_{1460}$	Углеводородный квартет, характеризует содержание метиленовых групп в линейных боковых звеньях и n-бутильные группы в алифатических цепях	$C_{15} = S_{1640}/S_{1460}$	Ненасыщенные соединения (содержание $C=C$ – связей)
		$C_{16} = S_{1700}/S_{1460}$	Окисленность (содержание кислотных групп)
		$C_{17} = S_{1740}/S_{1460}$	Характеристика карбонилсодержащих структур
		$C_{18} = S_{1770}/S_{1460}$	Виниловые производные сложных эфиров
$C_7 = S_{970}/S_{1460}$	Содержание конденсированных полиметиленовых звеньев	$C_{19} = S_{1900}/S_{1460}$ $C_{15} = S_{2040}/S_{1460}$	Содержание карбонильных комплексов с металлом (фрагменты – O.. – Me.. – O -)
$C_9 = S_{1240}/S_{1460}$	Ароматические кислоты		
$C_{10} = S_{1280}/S_{1460}$	Ненасыщенные кислоты	$C_{20} = S_{720} + S_{1380}/S_{1600}$	Алифатичность
$C_{11} = S_{1380}/S_{1460}$	Разветвленность	$C_{21} = S_{720} + S_{1380}/S_{1620}$	Характеристика NH_2 и NH фрагментов в алифатических соединениях

Содержание структур с $C=C$ -связями по всем трем фракциям распределены равномерно. Кислот мало в гексановой фракции, они, в основном, сосредоточены в спирто-бензольной фракции. Карбонилсодержащие структуры представлены преимущественно сложноэфирными группами в гексановой и спирто-бензольной фракциях, в бензольной их почти в 2 раза меньше. Фрагментов с участием серы ~ в 2 раза больше в гексановой и бензольной фракциях, чем в спирто-бензольной. Содержание аминогрупп уменьшается при переходе от гексановой и бензольной фракций к спирто-бензольной. В процессе деградации нефти, содержащие молекулы с усредненной цикличностью (1–4) уменьшаются по отношению к контрольному опыту для всех фракций, при одновременном увеличении в этом

процессе содержания полицикланов. Насыщенные алифатические углеводороды описываются коэффициентами C_2-C_6 и C_{11} . C_3-C_6 характеризуют исходные и вторичные углеводороды, выписываемые на ИК-спектрах кваттетом полос $720-750-815-875 \text{ см}^{-1}$ (углеводородный кваттет – УВК). В бензольной фракции при биодегградации наблюдается для парафиновых структур тенденция к уменьшению ($\sim 1,8$ раза). Рассмотрен фактор ароматичности по отношению к общему содержанию C_2 -групп (C_{13}), парафиновым (C_{12}) и алифатическим (C_{20}) структурам. Интенсивность преобразований C_{12} высока для бензольной (~ 3 раза), меньше для спирто-бензольной (2 раза) и мала для гексановой (1,3 раза) фракций.

Для характеристики окислительных процессов использовано отношение содержания карбоксильных групп на частоте 1700 см^{-1} к насыщенным углеводородным структурам – (коэффициент окисленности C_{16}). В гексановой фракции исходного образца Балаханской нефти кислотные группы практически отсутствуют, в условиях деградации наблюдается интенсивное увеличение (в 8 раз) значения коэффициента окисленности. В бензольной и спирто-бензольной фракциях окисленность образцов возрастает в 5,3 и 1,4 раза соответственно. Увеличение коэффициента окисленности свидетельствует об интенсификации биодегградации нефти в опытных вариантах, в связи с чем возрастает содержание кислородсодержащих соединений, являющихся устойчивыми продуктами микробиологического окисления углеводородов нефти. Общее содержание кислот в деградационных условиях растет по отношению к контрольному опыту для всех образцов, подвергшихся биодегградации. Максимальные по отношению к контрольному опыту изменения, характеризующие скорость деградационных преобразований очень значительны (в 8 раз) для гексановой фракции, несколько меньше (5,3 раза) интенсивность преобразования для бензольной и очень мала (1,4 раза) для спирто-бензольной фракций. Отсюда следует, что окислительным процессам подвержены главным образом компоненты, которые содержатся в легких фракциях нефти. В качестве таких компонентов могут выступать и нефтяные углеводороды. Так, моноциклические углеводороды, будучи окисленными до кетонов, способны к разрыву кольца с образованием насыщенных и ненасыщенных кислот.

В исследуемых нефтяных фракциях имеются карбонильные

структуры, содержание которых при деградации меняется – уменьшается в гексановой фракции и растет в бензольной и спирто-бензольной фракциях. Это могут быть компоненты с участием кетонов и альдегидов, которые трансформируются в кислотные фрагменты, полученные в результате окисления при деградации.

По данным ИК-спектров в исходной нефти идентифицированы две структуры, содержащие серу: сульфиды, меркаптаны (C_1) и сульфоксиды (C_8). В процессе деградации они ведут себя по-разному. Структуры, содержащие сульфидные связи (C_1) легко окисляются во всех трех фракциях и интенсивность деградационных изменений соответственно составляет 2,9; 1,4 и 2,1. Сульфоксидные компоненты (C_8) меньше подвержены деградационным изменениям (1,2; 1,5 и 1,1). Общее содержание серы в процессе биodeградации уменьшается. В процессе биodeградации в гексановой и бензольной фракциях содержание аминокрупп уменьшается, а в спирто-бензольной растет. Виниловые производные сложных эфиров (коэффициент C_{18}) присутствуют в контрольных образцах 3-х фракций. Бензольная и спирто-бензольная фракции исследуемых образцов характеризуются ростом этих структур. В образцах исходных нефтей и опытах по биodeградации обнаружены комплексы металлов с карбонильной группой (C_{19}). Их содержание увеличивается при переходе от гексановой к бензольной фракциям.

Полученные параметры подтверждают деструктивные изменения в составе углеводородов и свидетельствуют о наличии биodeградационных процессов, происходящих при воздействии микроорганизмов на нефтезагрязненную почву.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен анализ нефтезагрязненных почв территорий Апшеронского полуострова вблизи гор. Баку (нефтедобывающие районы: Балаханы, Бинагади, Биби-Эйбат и Сураханы) на расстоянии 0-5; 0-10; 0-15 и 0-20 м от источника загрязнения и с глубины 0-5; 0-10; 0-15 и 0-20 см. Оценены: уровень органического загрязнения (3,3-18,0 %), физико-химические свойства и микробиологическое разнообразие исследуемых образцов почв. Найдено, что общее содержание микрофлоры в нефтезагрязненных почвах ниже, чем в незагрязненных ($18 \cdot 10^5$ кл/г против $10 \cdot 10^7$ кл/г). Дрожжевая и грибная микрофлора малочисленна (10^4 – 10^3 соответственно).

2. Показано, что концентрация нефти в почве до 5% стимулирует рост численности и окислительную активность углеводородокисляющей почвенной микрофлоры. Повышение концентрации загрязнений (8–10% и выше), оказывает угнетающее действие на них, и как следствие, на процессы биodeградации углеводородов нефти.

3. Проведен анализ деструктивной активности в отношении разложения нефти и нефтепродуктов отселектированных индивидуальных штаммов-деструкторов (степень деструкции – 40-60 %) и их ассоциаций, состоящих из 2-х (42-65 %), 3-х (62-67%) и 4-х (45-80 %) штаммов. Найдено, что наиболее легко подвергается утилизации микроорганизмами углеводороды гексановой фракции (нафтенo-парафиновые), степень деструкции 54-65 %. Утилизация бензольных и этанол-бензольных смол, являющихся труднодоступным субстратом для микроорганизмов происходила сложнее, в пределах 13,6–38,0 %.

4. Разработаны рациональные составы питательных сред, способствующие повышению деструктивной активности отобранных ассоциаций микроорганизмов, а также более эффективной деструкции нефтезагрязнений изучаемых почв.

5. В лабораторных условиях уточнена модель деградации нефти в почвах с различной степенью загрязнения (3,3-18,0 %), учитывающая динамичность этого процесса, роль внешних физико-химических и биохимических факторов, контролирующих скорости преобразования отдельных компонентов нефтяной смеси.

6. Показано, что нефтезагрязнения исследуемых месторождений содержат одинаковые наборы реликтовых углеводородов, что подтверждает их генетическую однородность. Выявленная высокая устойчивость стеранов и гопанов в загрязненной почве позволяет рекомендовать их использование в качестве биометок для оценки источника нефтяного загрязнения, установления генотипа загрязняющей почву нефти, а также при контроле за процессом биоремедиации нефтезагрязненных почв.

7. Методом Фурье ИК-спектроскопии изучены особенности изменения углеводородного состава исследуемых нефтей в ряду: нативные, выделенные из нефтезагрязненных почв, подверженные биodeградации в жидкой питательной среде и в почве. Впервые выведены спектральные коэффициенты $C_{1-C_{21}}$, характеризующие

химическую структуру соединений исследуемых нефтей и нефтезагрязнений и рассчитанные как отношения интегральных интенсивностей соответствующих полос поглощения. Установлено, что биодegradация нефтяных загрязнений почв с применением разработанных биопрепаратов сопровождается увеличением численности, активности микрофлоры и изменением углеводородного состава нефти. В продуктах биодegradации по сравнению с исходной нефтью снижается значение показателя алифатичности (от 6,28 до 1,5), растет разветвленность (от 0,55 до 0,77), увеличиваются значения окисленности (от 0,04 до 1,79). Описанные параметры свидетельствуют о наличии биохимических процессов, происходящих при воздействии микроорганизмов на нефтезагрязненную почву.

8. Предложен экологически безопасный метод ремедиации нефтезагрязненных почв с использованием новых биопрепаратов, представляющих собой тщательно подобранные сообщества микроорганизмов (бактерий и дрожжевых) в комплексе с почвоулучшающими добавками для рекультивации нефтезагрязненных почв различных территорий Апшеронского полуострова. Новые био-препараты созданы с учетом экологических и климатических особенностей Азербайджана и могут быть использованы в странах, находящихся на одной географической полосе.

Публикации по теме диссертации:

1. Sadıxov K.İ., Ağayev Ə.N., Məmmədova P.Ş., Ağayeva Z.R., Zeynalov S.D., Babayev E.R. 4-dietyl-aminometil-2,6-di- α -metilbenzilfenol poladın hidrogen sulfid mühitində korroziya inhibitoru kimi // Azərbaycan patenti İ 2001 0006, 02.01.2001.

2. Məmmədova P.Ş., Sadıxov K.İ., Babayev E.R., Naciyeva M.A. 3,5-di- α -metilbenzil-4-hidroksibenzil spirtinin sianetil efiri sürtkü yağlara antimikrob aşqar kimi // Azərbaycan patenti İ 2002 0013, 25.11.2002.

3. Мамедова П.Ш., Алиева Х.Ш., Бабаев Э.Р., Солтанова З.К., Гамзаева С.А., Арилтиоалкенолы в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам и топливам / Akad. M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı, 2008, s.283.

4. Guliyeva D.M., Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Eyvazova İ.M., Mammadova P.Ş. Developing the optimal nutrient medium for hydrocarbonoxidizing microorganisms utilizing nontraditional sources of

raw material / "Energy, Ecology, Economy" Baku International Congress. Azerbaijan Republik, 2005, 659-661.

5. Фарзалиев В.М., Мамедова П.Ш., Эйвазова И.М., Кулиева В.А., Бабаев Э.Р. Подбор культур микроорганизмов для эффективной биологической очистки нефтяных загрязнений / Тезисы докладов 6-ой Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, посвященная 100-летию академика Ю.Г.Мамедалиева, Сентябрь-2005, с.19.

6. Mamedova P.Sh., Guliyeva D.A., Farzaliyev V.M., Babayev E.R., Eyvazova I.M. Microbiological recycling cotton waste / Ninth Baku International Congress, Baku, Azerbaijan Republik, 7-9 yune, 2007, с. 343-345.

7. Кулиева Д.М., Эйвазова И.М., Кахраманова К.Р., Ягубова А.В., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш. Оценка численности микроорганизмов в образцах нефтезагрязненных почв с территорий Апшеронского полуострова / Akad. Nəsn Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri" Beynəlxalq elmi konfrans. Bakı, 8-9 noyabr 2007-ci il. s.456-457.

8. Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Султанова С.А., Бабаев Э.Р., Алиева Х.Ш. Исследование нефтеструктивной активности микроорганизмов, выделенных из нефтезагрязненных почв Бинагадинского района / Akad. Nəsn Əliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Ekologiya: təbiət və cəmiyyət problemləri" Beynəlxalq elmi konfrans. Bakı, 8-9 noyabr 2007-ci il. s.457.

9. Mamedova P.Sh., Babayev E.R., Sultanova S.A., Kahramanova K.R., Yagubova A.V. Evaluation of microorganism numbers in samples of petroleum contaminated soils from territories of Apsheron region // Экоэнергетика, № 2, 2007, с.32-33.

10. Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Кахраманова К.Р., Султанова С.А., Ами-нова Б.М. Выделение активных микроорганизмов-деструкторов углеводов из нефтезагрязненных почв / Akademik M.F.Nağiyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı-2008, s.285.

11. Фарзалиев В.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Кулиева Д.М. Выбор условий культивирования микроорганизмов-деструкторов углеводов нефтезагрязненных почв / Akademik M.F.Nağiyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı-2008, s. 284.

12. Мамедова П.Ш., Кахраманова К.Р., Бабаев Э.Р., Алиева Х.Ш. Выделение активных углеводородоокисляющих бактерий из нефтезагрязненных почв Сураханского месторождения // Азербайджанский химический журнал, 3-2008, с.59-62.

13. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш. и др. Анализ активности отдельных штаммов-деструкторов нефтепродуктов и их ассоциаций для очистки нефтезагрязненных почв // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, № 3-4(35-36) 2008, с.229-231.

14. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Кулиева Д.М. и др. Выбор оптимальных питательных сред и условий культивирования для активного роста микроорганизмов-деструкторов нефти // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, Баку, № 3-4(35-36) 2008, с.177-181.

15. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Султанова С.А. Биодegradация нефтепродуктов различной степени конденсации штаммами-деструкторами углеводородов / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции, посвященной 80-летию ИНХП НАНА, 2009, с.71-72.

16. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Мовсумзаде М.Э., Кулиева Д.М. Микробиологическая деградация нефтепродуктов, загрязняющих почвы Апшеронского полуострова / Тезисы докладов VII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции, посвященной 80-летию ИНХП НАНА, 2009, с.73-74.

17. Babayev E.R., Agayeva E.A., Mamedova P.Sh., Eyvazova I.M., Eyvazova G.M. Estimation of microbiological degradation of oil in soil by use of Fourier-IR-spectroscopy method / 10th Baku International Congress "Energy, Ecology, Econome" Baku, Azerbaijan Republic, 23-25 september 2009, p.299-302.

18. Babayev E.R. Studing features of transformation of oil products in process of their microbiological degradation in soil / 10th Baku International Congress "Energy, Ecology, Econome" Baku, Azerbaijan Republic, 23-25 september 2009, p. 309-312.

19. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э. Преобразование нефти в процессе микробиологической деградации в почве // Башкирский химический журнал, 2009, т. 6. № 3, с.80-85.

20. Бабаев Э.Р. Биомаркеры нефти Сураханского месторождения / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной

химии. «Реактив-2009», Уфа, с.106-108.

21. Бабаев Э.Р. Изучение микробиологического преобразования углеводов нефтезагрязненных почв / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии, Реактив-2009, Уфа, с.209-211.

22. Бабаев Э.Р. Использование возможностей метода ИК-спектроскопии при изучении биodeградации нефти в жидкой среде / Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии, Реактив-2009, Уфа, с.220-223.

23. Бабаев Э.Р., Мовсумзаде М.Э., Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Велиева Ф.М. Оптимизация состава питательных сред для нефтеокисляющих дрожжевых культур рода *Candida* // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. М. № 11, 2010, с.46-51.

24. Solouki T., Zakavat B., Ramirez A.J., Farzaliyev V.M., Mammadova P.S., Babayev E.R. Ultrahigh resolution and multidimensional analysis of pesticides and complex sample mixtures with fourier transform mass spectrometers: Enhanced identification points /11th International HCH & Pesticides Forum Gabala, Azerbaijan. Proceedings. 7-9 september 2011, p.135-140.

25. Babayev E.R., Farzaliyev V.M., Mamedova P.Sh., Eyvazova I.M. Study of plant-microbe systems in a process of phytobioremediation of oil polluted soils / 11th International HCH & Pesticides Forum Gabala, Azerbaijan. Proceedings. 7-9 september 2011, p.387-389.

26. Babayev Elbei, Farzaliyev V.M., Mammadova P.Sh. Biomarker hydrocarbons role in identification of oil pollution source // This book was prepared by the Organizing of the “Experts Workshop” on Environmental Forensics (Tbilisi, Georgia), 12th-16th September 2011, p.169-172.

27. Мамедова П.Ш., Кулиева Д.М., Бабаев Э.Р., Султанова С.А., Кахраманова К.Р. Выбор высокоэффективных дрожжевых культур для микробиологического синтеза белков на этаноле / Тезисы докладов Республиканской научной конференции, посвященной 85-летию юбилею акад. Т.Н.Шахтагинского, Баку, 2011, с.177-178.

28. Садыхов К.И., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Велиев А.М., Аминова Б.М. Повышение устойчивости смазочно-охлаждающей жидкости к микробному поражению / Тезисы докладов Республиканской научной конференции, посв. 85-летию юбилею акад. Т.Н.Шахтагинскому, Баку, 2011, с.168.

29. Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Кулиева Д.М., Султанова С.А., Кахраманова К.Р. Фиторемедиация почв от нефтепродуктов / Akad. Ə.M.Quliyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. Məruzələrin tezisləri. Bakı, 2012, s.129.

30. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш., Зульфугаров Э.А. Устойчивость биомаркерных углеводов нефти при ее почвенной биодеструкции / Тезисы XXVI Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» Реактив-2012, Минск, 2012, с.133.

31. Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Алиева Х.Ш., Рагимова А.Р. Оценка биостойкости смазочно-охлаждающей жидкости / Материалы VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. Баку-2012, с.388.

32. Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., П.Ш.Мамедова, Э.А.Зульфугаров. Выбор активных штаммов-деструкторов нефтезагрязнений почв Апшеронского полуострова / Конференция по нефтехимии, посвященная 100-летию со дня рожде-ния акад. Меликадзе Л.Д., Сборник трудов., Тбилиси, 1-2 ноябрь 2012, с.13-18.

BABAYEV ELBƏY RASİM OĞLU
ABŞERON YARIMADASININ NEFTLƏ ÇİRLƏNMİŞ MÜXTƏLİF
ƏRAZİLƏRİNDƏ GEDƏN BİODESTRUKSIYA PROSESLƏRİ
NƏTİCƏSİNDƏ ÇİRLƏNMƏLƏRİN TƏRKİB VƏ XASSƏLƏRİNİN
DƏYİŞMƏSİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

XÜLASƏ

Abşeron yarımadasının neftlə çirklənmiş müxtəlif ərazilərindən (Balaxanı, Binəqədi, Bibi-Heybət və Suraxanı neft mədənləri) götürülmüş torpaq nümunələrinin analizi aparılıb, onların üzvi çirklənmə səviyyəsi, fiziki-kimyəvi xassələri və mikrobioloji müxtəlifliyi tədqiq olunmuşdur. Neft və neft çirklənmələrini və onların komponentlərini parçalamağa qadir olan seleksiya edilmiş müxtəlif növ karbohidrogenoksidləşdirici fərdi ştammların və ştammların assosiasiyalarının destruktiv aktivliyi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, mikroorqanizmlərin təsiri ilə ən asan utilizə olunan naften-parafin karbohidrogenləridir (destruksiya dərəcəsi 54-65%). Mikroorqanizmlər üçün çətin mənimsənilən substrat olan benzol- və qatran fraksiyalarının utilizə edilməsi çətin (13,6–38,0%) baş verir. Laboratoriya şəraitində müxtəlif dərəcədə çirklənməyə məruz qalmış (3,3–18,0%) torpaqlarda, neftin deqradasiya prosesinin dinamikliyi, fiziki-kimyəvi və biokimyəvi amillərin rolu tədqiq edilərək optimal model yaradılmışdır.

Xromatokütlə-spektroskopiya üsulu ilə tədqiq olunan müxtəlif ərazilərdən götürülmüş nümunələrdə neft və neftli çirklənmələrin relikt karbohidrogenlərinin fraqmentləri aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu ərazilərin neftlə çirklənmələrində eyni qruplu relikt karbohidrogenlər mövcuddur ki, bu da həmin neftlərin genetik bağlı, yəni eyni mənşəli olduqlarını və eyni mənbədən yarandıqlarını göstərir.

İlk dəfə relikt karbohidrogenlərin steran (m/z 217) və qopanin (m/z 191) ion fraqmentləri xromatoqramlarının kompyüter rekonstruksiyası edilmişdir. İqlim amillərinin və mikrobioloji təsirin olmasına baxmayaraq çirklənmiş torpaqlarda steran və qopanların yüksək sabitliyə malik olması aşkarlanmışdır. Bu isə çirklənmələrin mənbəsinin aşkar edilməsi üçün onlardan bionişan kimi istifadə edilməsinin mümkünlüyünü təsdiq edir.

Furye İQ-spektroskopiya üsulu ilə tədqiq olunan neftlərin, o cümlədən, bionişanların kimyəvi tərkiblərinin dəyişmə xüsusiyyətləri analiz edilərək qiymətləndirilmişdir. Göstərilmişdir ki, tədqiq olunan yataqlar üçün torpaqlarda və duru qidalı mühitdə baş verən biodeqradasiya prosesləri identik sxem üzrə baş verir. Mövcud olan bəzi fərqlər intensivliklərin fərqlərilə xarakterizə olunur və öyrənilən komponentlərin seçicilik faktorları ilə müəyyən edilir. Tədqiq olunan neftlərin tərkibində baş verən dəyişiklikləri qiymətləndirmək üçün ilk dəfə bu neftlərin və neft çirklənmələrinin kimyəvi quruluşlarını xarakterizə edən spektral

əmsallar (C_1-C_{21}) çıxarılmış və müvafiq udma zolaqlarının inteqral intensivliklərinin nisbəti kimi hesablanmışdır. İlk neftlə müqayisədə biodeqradasiya məhsullarında alifatiklik göstəricisi azalır (6,28–1,5), bir qədər şaxələnmə dərəcəsi (0,55 - 0,77) artır və oksigentərkibli qrupların artması nəticəsində oksidləşmə göstəricisi də (0,04-1,79) artır. Göstərilən parametrlər neftlə çirklənmiş torpaqlarda mikroorqanizmlərin təsiri nəticəsində baş verən biokimyəvi proseslərin mövcud olmasını sübut edir.

İlk dəfə neftlə çirklənmiş torpaqların remediya üçün elmi əsaslandırılmış effektiv biopreparatlar işlənib hazırlanmışdır. Bunlar da Abşeron yarımadasının müxtəlif ərazilərindən çıxarılmış neftin karbohidrogen tərkibinə əsasən seleksiya edilmiş aktiv karbohidrogen-oksidləşdirici mikroorqanizmlər assosiasiyasından ibarətdir. Yeni preparatlar Azərbaycanın ekoloji və iqlim xüsusiyyətləri nəzərə alınaraq yaradılmışdır və eyni coğrafi qurşaqda yerləşən ölkələrdə müvəffəqiyyətlə istifadə oluna bilər.

Peculiarities of changes of the composition and characteristics of the oil pollutions of some regions of Absheron peninsula as a result of biodestruction processes in the soil

SUMMARY

The soil samples taken from the various oil polluted areas (Balakhany, Binagadi, Bibi-Heybat and Surakhany oilfields) of the Absheron peninsula were tested, level of their organic pollution, physical and chemical characteristics and microbiological diversity were studied. Destructive activity of the selected individual destructor-strains and strain associations that are capable of dismembering oil and oil pollutions, their components was studied. It was determined that hydrocarbons (destruction degree 54-65%) of hexane fraction (naphthene-paraffin) are most easily utilized by microorganisms. Utilization of benzol and etanol-benzol fractions, that are problematic substrate for assimilation of the microorganisms, occurs with difficulty (13,6%-38,0%). As a result of the laboratory-based experiment, a model of the oil degradation was specified in the soils with the different levels of pollution (3.3%-18.0%) taking into account dynamism of this process, a role of the external physical and chemical as well as biological factors. As a result of the chromatography spectroscopic analysis it is demonstrated that the oil pollution of the studied oilfields contain the same batch of relict hydrocarbons, including the most important biological labelling hydrocarbons – sterane and hopane what characterize those oils as genetically homogeneous. For the first time computer reconstruction of chromatograms took place which was conducted on the characteristic m/z 217 fragment ion for steranes and m/z 191 ion for hopanes. The identified high stability of steranes and hopanes in the polluted soil under the influence of the natural and climatic factors and activation of soil microflora allows to recommend them to be used as biomarkers for assessment of the sources of the oil pollution, determination of the genotype of the oil polluting the soil and also during the control over the process of bioremediation of the oil polluted soils. By Fourier infrared spectroscopy the specifics of the change of the chemical content of the hydrocarbons was studied, including biomarkers of the studied oils. It is

shown that biological degradation processes for the oils and oil pollutions of the studied oilfields run mainly on the identical scheme and the existing deviations are not large and are characterized by the difference of density what is determine by the geochemical factor that has a selective impact on the studied components.

For the first time the spectrum factors C1-C21 were identified that characterize the chemical structure of the combinations of the studied oils and oil pollutions and calculated as relations of the integral intensities of the relevant absorption bands.

It is known that in the products of biodegradation in comparison with the source oil the indicator of the aliphatic value is reduced (6,28-1,5), degree of branching grows (0,55-0,77), indicator of oxidation increases (0,04-1,79 at the expense of increase of the oxygen-containing groups). The described parameters demonstrate existence of the biochemical processes that occur under the influence of the microorganisms on the oil-polluted soil.

On the basis of the conducted researches an environment-friendly, economically profitable method of remediation of the oil-polluted soils is offered with the use of new biological products, which represent a carefully selected biocenosis of microorganisms (bacteria and yeasts) combined with the soil improving additives for recultivat6ion of the oil polluted soils of the various territories of Absheron peninsula. New products are created taking into account ecological and climate conditions of Azerbaijan and can be used in the countries that are in the same geographic zone.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H.MƏMMƏDƏLİYEV ADINA NEFT-KİMYA
PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

BABAYEV ELBƏY RASİM OĞLU

ABŞERON YARIMADASININ NEFTLƏ ÇIRKLƏNMİŞ
MÜXTƏLİF ƏRAZİLƏRİNDƏ GEDƏN BİODESTRUKSIYA
PROSESLƏRİ NƏTİCƏSİNDƏ ÇIRKLƏNMƏLƏRİN TƏRKİB VƏ
XASSƏLƏRİNİN DƏYİŞMƏSİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

Ixtisas: 23 14.01 – Neft kimyası

Kimya elmləri üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2013