

УДК 543.38:543.51

УГЛЕВОДОРОДЫ И КИСЛОРОДООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР АЛТАЯ И ХАКАСИИ

О.В. Серебренникова^{1,2}, И.В. Русских¹, Е.В. Гулая¹, Е.Б. Стрельникова¹, П.Б. Кадычагов¹

¹Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

²Томский политехнический университет

E-mail: rus@ipc.tsc.ru

Методами ИК- и хроматомасс-спектрометрии исследовано распределение органических соединений в донных отложениях озер Алтая и Хакасии. Состав и содержание отдельных групп углеводородов и кислородсодержащих соединений свидетельствуют не только о природных, но и об антропогенных факторах образования органической составляющей донных отложений.

Ключевые слова:

Органические соединения, донные отложения, ИК-спектрометрия, хроматомасс-спектрометрия, нефтяные углеводороды, n-алканы, полициклические ароматические углеводороды, кислородорганические соединения.

Key words:

Organic compounds, bottom sediments, IR-spectrometry, gas chromatography mass spectrometry, oil hydrocarbons, n-alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, organic compounds of oxygen.

Введение

Промышленное развитие юга Сибири, а также существенный рост количества автотранспорта, расширение сети автодорог вблизи населенных пунктов и мест отдыха значительно увеличили поступление загрязненных стоков в реки и озера этого региона. Различные загрязняющие вещества, в том числе органические соединения, оказывают влияние на экологическое состояние водоемов, снижают способность вод к насыщению кислородом. Кроме того, органические вещества, содержащиеся в сточных водах, попадая в водоёмы или скапливаясь в почве, могут проникать в живые организмы, способствуя возникновению различных заболеваний. В связи с вышесказанным необходимость исследования экологического состояния водных объектов с последующим их мониторингом очевидна. Особое внимание при этом следует направить на объекты окружающей среды, обладающие лечебными свойствами и, таким образом представляющие большую ценность для человека. К таким объектам относятся многочисленные солёные и пресные озера Республик Алтай и Хакасия. Известно, например, что минеральная вода озера Ши́ра используется в медицинской практике для лечения многих хронических заболеваний, од-

нако за последние десятилетия отмечается ухудшение естественного режима всех компонентов озера под воздействием антропогенных факторов.

В литературе приводятся результаты детального изучения органической составляющей водных объектов некоторых регионов России. Так, в статье [1] авторы определяют основные нефтяные компоненты (углеводороды и смолистые вещества), парафиновые углеводороды (C_{14} – C_{36}) и полициклические ароматические углеводороды в воде и донных отложениях юго-восточного района Азовского моря. Существуют допустимые уровни концентраций загрязняющих веществ в донных отложениях водоемов [2], превышение которых опасно для жизнедеятельности биологических объектов. Исследован состав органических примесей в водных объектах Сибири: в пресных природных водах бассейнов рек Томи, Верхней и Средней Оби [3–5], в воде озер Хакасии [6, 7]. В работе [8] предложена классификация донных отложений рек Томской области по содержанию нефтепродуктов, предназначенная для проведения оценки антропогенного воздействия на окружающую среду. Органические соединения, входящие в состав донных отложений озер Сибири, мало изучены, что определяет актуальность представленной работы.

Объекты и методы исследования

Пробы донных отложений озер горного Алтая и Хакасии были отобраны в 2010 г. Схема отбора проб приведена на рис. 1. Для определения суммарного содержания углеводов в донных отложениях озер использовали метод ИК-спектрометрии. Спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение 4 см^{-1} , число сканов пробы 64) в диапазоне $3100...2700 \text{ см}^{-1}$ в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Экстракцию углеводов из донных осадков осуществляли CCl_4 непосредственно сразу после отбора проб по методике [9]. Концентрацию углеводов для каждой пробы определяли по двум параллельным измерениям.

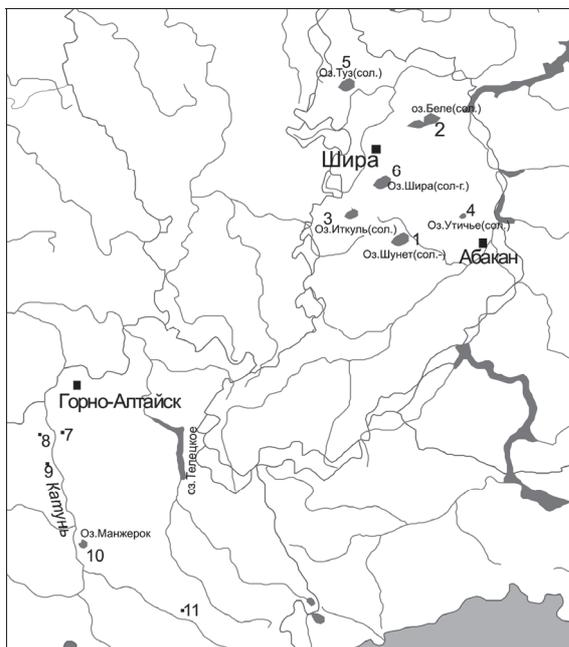


Рис. 1. Схема отбора проб донных отложений озер Алтая и Хакасии: цифрами обозначены номера проб. Масштаб 1:4000000

Состав органических соединений, выделенных трёхкратной последовательной экстракцией хлороформом из донных осадков, анализировали методом хроматомасс-спектрометрии. Работа выполнена с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой капиллярной хроматографической колонкой фирмы «Thermo Scientific» внутреннего диаметром 0,25 мм, длиной 30 м, неподвижной фазой TR-5MS толщиной 0,25 мкм. Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, температуры испарителя и интерфейса – $250 \text{ }^\circ\text{C}$; программа нагрева термостата: $t_{\text{нач}}=80 \text{ }^\circ\text{C}$, изотерма – в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{\text{макс}}=300 \text{ }^\circ\text{C}$. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры $250 \text{ }^\circ\text{C}$; диапазон регистрируемых масс 50–500 Да; длительность развертки спектра 1 с.

Индивидуальные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам, для этого использовали данные, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST-5, насчитывающую более 163 тыс. наименований.

Результаты и их обсуждение

Поступление органических веществ со стоками и из атмосферы, перенос твердых частиц течением, процессы сорбции и десорбции, а также диссипация под действием речной биоты, солнечной радиации и т. д., которые происходят в озерах, в большей степени отражаются на составе донных отложений, чем на составе воды. Поскольку водная среда является очень динамичной системой, то состав органических компонентов в ней может быстро меняться в широких пределах как качественно, так и количественно. Озерные отложения по сравнению с водной средой и речными осадками находятся в относительном покое, в этом случае процессы аккумуляции того, что попадает в воду с промышленными и бытовыми стоками, а также воздушным переносом, значительно превалируют над процессами вымывания. Донные осадки способны накапливать различные примеси как антропогенного, так и биогенного характера.

Суммарное содержание углеводов в донных отложениях, определенное методом [9] без разделения их на антропогенные и продуцируемые живыми организмами, лежит в диапазоне $0,024...0,124 \text{ г/кг}$. В семи пробах из одиннадцати их содержание превышает ДК в 1,2...2,5 раз. Результаты определения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Концентрации углеводов в донных отложениях озер

Номер пробы	Озеро	Концентрация*, г/кг
Хакасия		
1	Шунет	$0,061 \pm 0,015$
2	Белё	$0,033 \pm 0,008$
3	Иткуль	$0,024 \pm 0,006$
4	Утичьё	$0,094 \pm 0,023$
5	Тус	$0,124 \pm 0,031$
6	Ши́ра	$0,024 \pm 0,006$
Алтай		
7	Каимское	$0,070 \pm 0,018$
8	Ая	$0,050 \pm 0,013$
9	Сорокинское	$0,110 \pm 0,028$
10	Манжерок	$0,090 \pm 0,023$
11	Озеро 2 км западнее оз. Ая	$0,038 \pm 0,010$

*Допустимая концентрация составляет $0,050 \text{ г/кг}$ [2].

Низкий уровень загрязнения донных отложений оз. Иткуль объясняется как ограничениями по его использованию, так и характером и дисперсностью донной подложки этого озера – каменистой, обладающей слабой способностью к сорбции органических компонентов. Каменистое и песчаное дно характерно также для озер Белё и Ши́ра, уровень загрязнения в которых тоже невысокий. Кроме того, все эти три озера являются достаточно большими по площади водного зеркала

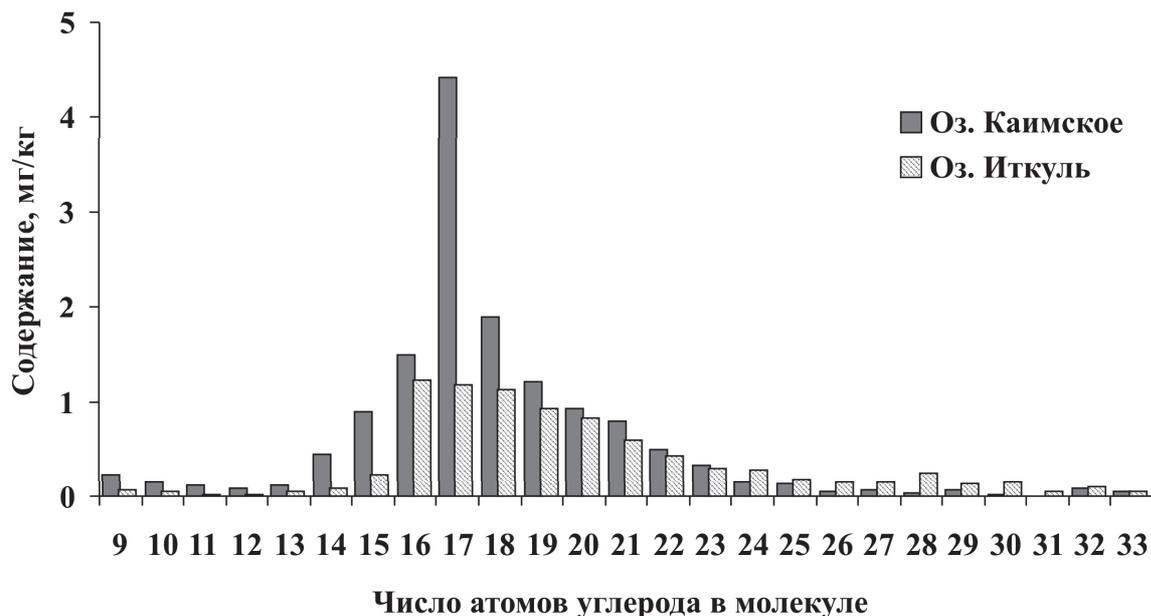


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение n-алканов в донных отложениях озер Каимское и Иткуль

(23...75 км²) и глубокими (максимальная глубина 17...48 м), что также способствует сносу и рассредоточению загрязнений. Остальные исследуемые озера небольшие по площади, глубина их не превышает 2...3 м, что способствует прогреву толщи воды в летний период, а это, в свою очередь, ведет к росту и размножению биопродуцентов. Глинистое дно озер, характеризующееся высокой адсорбционной способностью, также благоприятствует накоплению в донных осадках органических компонентов. Этим объясняется повышенное количество углеводородов в озерах Шунет, Утичье, Каимское, Сорокинское, Манжерок и Тус.

Результаты анализа группового состава органических соединений, присутствующих в донных отложениях исследуемых озер, приведены в табл. 2.

Содержание углеводородов по сравнению со всеми остальными идентифицированными органическими соединениями больше как по качественному, так и по количественному составу. Наибольший вклад в общее количество органической составляющей донных отложений вносят нормальные алканы, содержание в исследуемых пробах этих углеводородов находится в интервале 1,235...7,060 мг/кг. Максимальное содержание n-алканов в донных отложениях исследуемой тер-

Таблица 2. Групповой состав органических соединений в пробах донных отложений озер, мг/кг

Соединения	Озеро											
	Шунет	Белё	Иткуль	Утичье	Тус	Шира	Каимское	Ая	Сорокинское	Манжерок	Озеро, 2 км западнее оз. Ая	
Ал	2,362	2,926	4,346	2,118	3,693	1,235	7,06	3,916	2,481	2,95	3,709	
ЦГ	0,259	1,203	0,194	0,214	0,036	0,01	0,304	0,102	0,173	0,147	0,267	
Ст	0	0	0,016	0	0	0,005	0,004	0	0,009	0,004	0	
Г	0	0,003	0,055	0	0	0,005	0,004	0	0,016	0,005	0	
n-АБ	0,048	0,054	0,036	0,055	0,061	0,031	0,117	0,101	0,092	0,105	0,158	
Н	0,107	0,317	0,008	0,06	0,312	0,021	0,257	0,281	0,138	0,139	0,236	
БФ	0,031	0,221	0,004	0,031	0,058	0,015	0,08	0,106	0,045	0,081	0,021	
Фе	0,026	0,201	0,031	0,056	0,027	0,022	0,065	0,06	0,047	0,098	0,081	
ПАУ*	0,013	0,022	0,013	0,009	0,013	0,004	0,015	0,022	0,012	0,053	0,014	
КК	0,756	0,508	0,279	1,552	2,216	0,468	1,982	2,496	2,283	1,667	2,735	
МЭ	0,054	0,069	0,101	0,147	0,176	0,048	0,132	0,207	0,129	0,079	0,229	
ИпЭ	0,029	0,038	0,024	0,043	0,054	0,026	0,052	0,051	0,032	0,033	0,015	
Ке	0,178	0,036	0,029	0,196	0,305	0,066	0,139	0,244	0,138	0,161	0,335	
Т	0,063	0	0	0,069	0,375	0	0,005	0,069	0,048	0,018	0,035	
С	0,079	следы	0	0,128	0,22	следы	0,004	0,101	0,055	0,033	0,056	
Фо	0,019	0,024	0,025	0,018	0,038	0,01	0,032	0,021	0,017	0,011	0,009	

Ал – алканы; ЦГ – циклогексаны; Ст – стераны; Г – гопаны; n-АБ – n-алкилбензолы; Н – нафталины; БФ – бифенилы; Фе – фенантроны; ПАУ* – полициклические ароматические углеводороды; КК – карбоновые кислоты; МЭ – метиловые эфиры; ИпЭ – изопропиловые эфиры; Ке – кетоны; Т – эфиры и спирты терпеноидного строения; С – эфиры и спирты стероидного строения; Фо – фосфаты. * Допустимая концентрация составляет 1 мг/кг [2].

ритории обнаружено в пробах Каимского озера, а минимальная концентрация определена в донных отложениях озера Шира. В качестве примера на рис. 2 приведено молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в донных отложениях Каимского озера, характерное для всех проб, за исключением озера Иткуль.

Достаточно высокие количества *n*-алканов обнаружены в пробе, отобранной на озере Иткуль (4,347 мг/кг), в то же время в нем обнаружены минимальные количества ароматических углеводородов и кислородных соединений, отсутствуют биологические стероиды и терпеноиды (табл. 2). Это можно объяснить тем, что в пресном глубоком озере с каменистой подложкой отсутствует растительность, затруднена жизнедеятельность микроорганизмов. Одновременно высокое содержание углеводородов терпанового и стеранового ряда и в первую очередь их состав, характерный для нативных нефтяных систем, позволяют предположить глубинный источник флюидов, поставляющий углеводороды в осадки этого озера.

Отличительной особенностью донных отложений соленого озера Тус является высокая концентрация алканов и кислородсодержащих соединений, в частности стероидов, включающих станолы, стеролы и станоны состава C_{27} – C_{29} , и терпеноидов C_{29} – олеаненонов, олеаненолов и лупенона (рис. 3). Содержание кислот в осадках озера близко к количеству алканов. Это может объясняться тем, что в неглубоком соленом глинистом водоеме с илистым дном высока степень консервации попадающих в осадок биомолекул и органические компоненты осадка имеют преимущественно биогенный источник. Аналогичный вывод можно сделать также по донным отложениям озера Утичье и Ая.

Максимальная концентрация циклогексанов зафиксирована в донных отложениях озера Белё (1,203 мг/кг), что характерно для свежего нефтяного загрязнения. Известно, что циклогексаны входят в состав бензинов и топлив, источником которых является автомобильный и водный транспорт.

В донных отложениях озер среди ароматических соединений были идентифицированы моноарены, изоалкилбензолы, биарены (нафталины), триарены (фенантрены) и тетрациклические углеводороды (флуорантены, пирены и хризены), табл. 2. В большинстве исследуемых проб среди аренов преобладают нафталины, фенантрены, алкилбензолы. Максимальной концентрацией ароматических углеводородов характеризуется озеро Манжерок, тогда как минимальное их количество содержится в озере Шира. Повышенной концентрацией ароматических углеводородов характеризуются озера Тус и Белё, в них в равном с нафталинами количестве присутствуют фенантрены и полициклические ароматические углеводороды. Минимальное содержание таких углеводородов было обнаружено в донных отложениях озера Утичье, основными представителями ароматических углеводородов в нем являются фенантрены.

В составе ароматических соединений не обнаружены перилен и бензпирен, которые в значительных количествах входят в состав промышленных выбросов находящихся рядом предприятий Кузбасса и являются основными загрязнителями канцерогенного действия. Это объясняется благоприятной для данного региона розой ветров и относительно высоким его расположением над уровнем моря. В исследованных донных отложениях концентрации ретена, флуорантена и пирена малы (0,0003...0,04 мг/кг), что также свидетельствует о незначительном техногенном загрязнении водое-

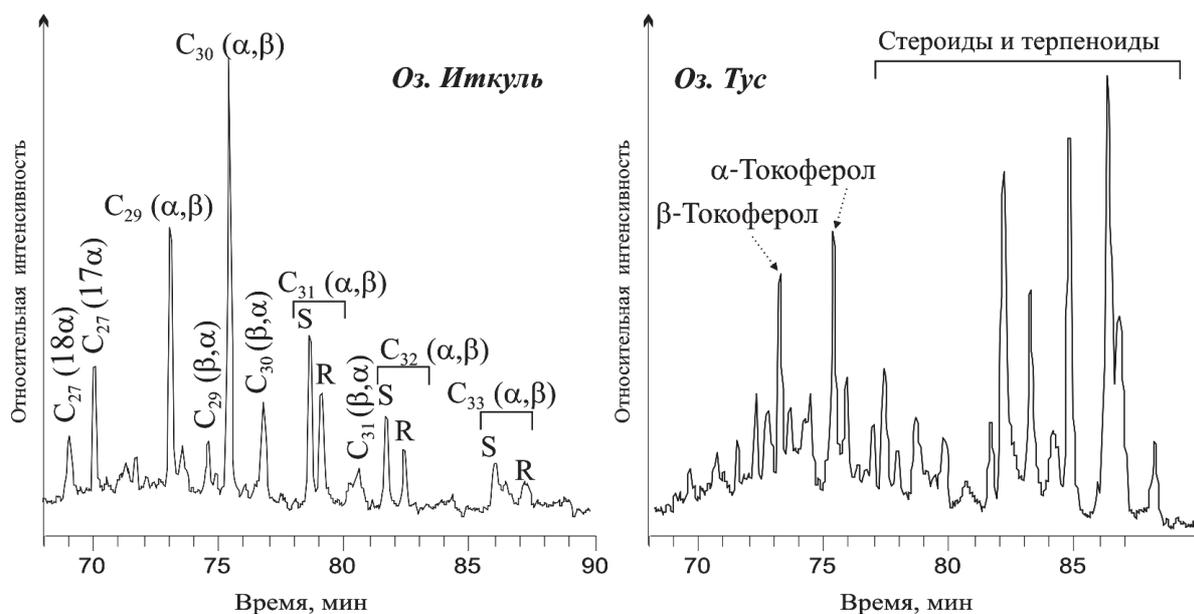


Рис. 3. Участок масс-фрагментограммы по $m/z=191$ органических соединений, экстрагированных из донных осадков озер Иткуль и Тус: C_{27} , C_{29} – C_{33} – гопаны нефтяного ряда

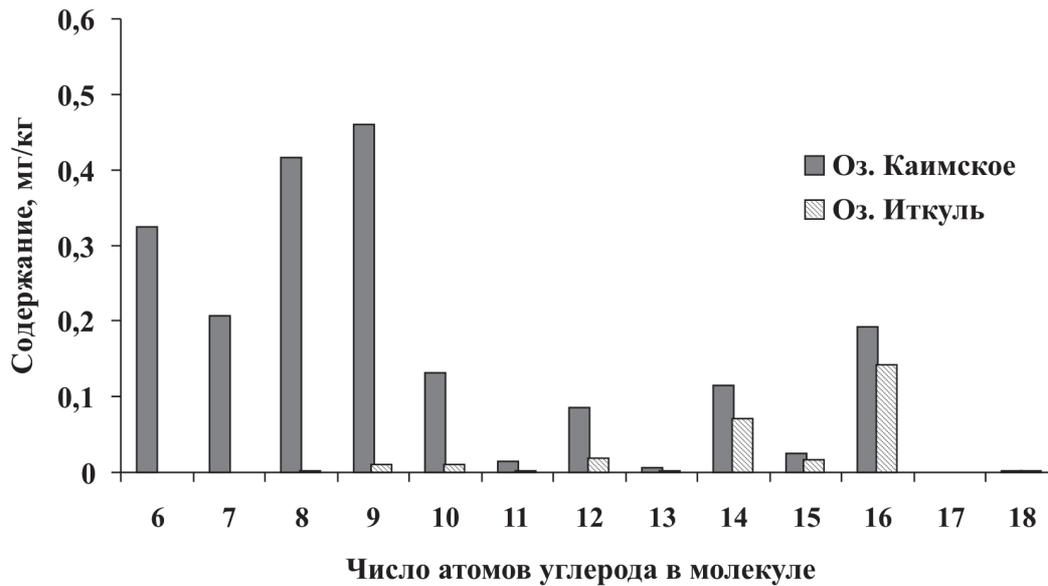


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение жирных кислот в донных отложениях озер Каимское и Иткуль

мов [10]. Суммарное содержание полициклических ароматических углеводородов значительно ниже ДК, табл. 2.

Количественный и качественный составы кислородорганических соединений в пробах донных отложений озер Сибири сопоставимы с содержанием и разнообразием углеводов. Среди кислородных соединений доминируют жирные кислоты, их содержание составляет 0,3...2,7 мг/кг. Для донных осадков озер Хакасии характерно более низкое содержание этих соединений по сравнению с озерами Алтая, за исключением озер Тус и Утичь, табл. 2. Ряд жирных кислот представлен соединениями C_6-C_{20} , причем их распределение бимодально, рис. 4. Наличие первой моды C_6-C_{10} с максимумом, приходящимся на C_8-C_9 , объясняется биodeградацией парафинов.

Вторая мода $C_{12}-C_{20}$ с ярко выраженным преобладанием четных гомологов и максимумом, приходящимся на пальмитиновую кислоту (C_{16}), своим происхождением обязана гидролизу животных жиров и растительных масел. Известно также, что насыщенные жирные кислоты широко используются в производстве моющих и косметических средств, смазочных масел и пластификаторов и могут попадать в водоемы вместе с промышленными и бытовыми стоками. Для всех проб озер Алтая характерно схожее распределение гомологов жирных кислот, в котором соединения первой моды являются преобладающими. В подтверждение этому на рис. 3 в качестве примера представлено молекулярно-массовое распределение жирных кислот в донных отложениях озера Каимское. В донных отложениях озер Хакасии количества кислот первой и второй мод со-

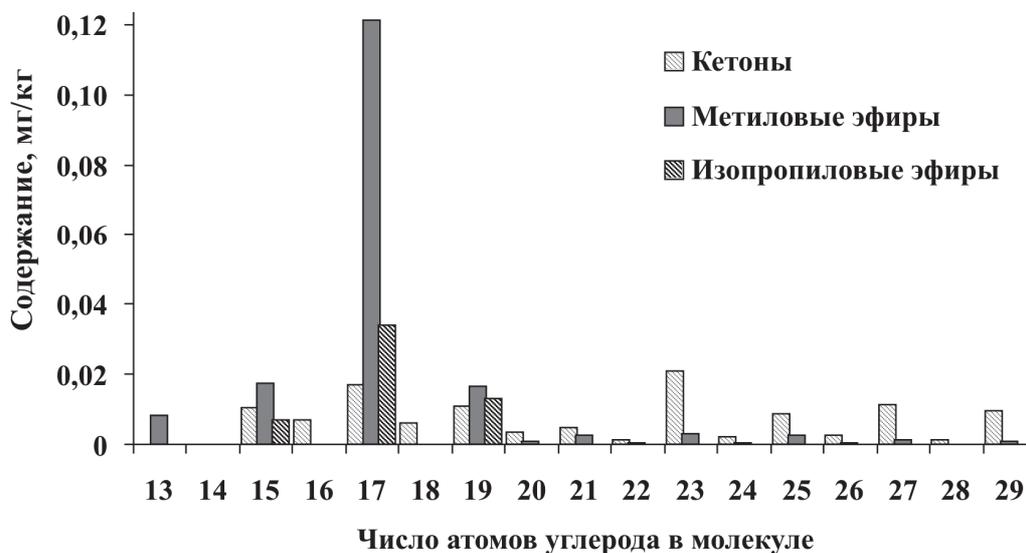


Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение кетонов и эфиров жирных кислот в донных отложениях озера Тус

поставимы между собой, лишь в пробе озера Иткуль доминируют соединения второй моды, рис. 4.

Следующими по распространенности среди кислородорганических соединений в донных отложениях являются метиловые эфиры и метилкетоны, однако их содержание почти на порядок меньше, чем кислот. Молекулярно-массовое распределение их гомологических рядов сдвинуто по сравнению с кислотами в высокомолекулярную область. Так, метиловые эфиры представлены соединениями ряда C_{13} – C_{29} с ярко выраженным преобладанием нечетных гомологов во всем ряду. Во всех образцах доминируют метиловые эфиры миристиновой (C_{15}), стеариновой (C_{19}) и особенно пальмитиновой (C_{17}) кислот, рис. 5. Ряд метилкетонов представлен соединениями C_{15} – C_{29} , среди которых также доминируют нечетные гомологи – C_{15} и C_{17} , однако в отличие от жирных кислот и их метиловых эфиров во всех исследованных пробах в значительных количествах присутствуют также гомологи C_{23} , C_{25} , C_{27} .

На третьем месте по распространенности среди кислородорганических соединений находятся трифенилфосфаты, представленные самим трифенилфосфатом, его метил- и диметилпроизводными, а также изопропиловые эфиры лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот.

Заключение

Методами ИК- и хроматомасс-спектрометрии исследован качественный и количественный состав органических соединений донных отложений озер юга Сибири. Основными классами являются *n*-алканы, алкилциклогексаны, стераны, гопаны, ароматические и полициклоароматические углеводороды, карбоновые кислоты и их эфиры, спирты и кетоны стероидного и терпеноидного ряда. Установленный уровень содержания органических компонентов в осадках свидетельствует о благоприятной экологической обстановке в регионе, а их качественный состав – об отсутствии опасных примесей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Темердашев З.А., Скрипник Г.В., Клименко Т.Л., Анохина Н.С., Евеева А.И., Ларин А.А. Характеристика загрязнения лицензионного участка ООО «НК «Приазовнефть» в юго-восточном районе Азовского моря нефтяными компонентами в многолетнем аспекте // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 9. – С. 53–60.
2. Коршенко А.Н., Матвейчук И.Г., Плотникова Т.И., Лучков В.П., Кирьянов В.С. Качество морских вод по гидрохимическим показателям. Ежегодник-2004. – М.: Метеоагентство Росгидромета, 2006. – 200 с.
3. Конторович А.Э., Шварцев С.Л., Зуев В.А., Рассказов Н.М., Туров Ю.П. Органические микропримеси в пресных природных водах бассейнов рек Томи и Верхней Оби // Геохимия. – 2000. – № 5. – С. 533–542.
4. Туров Ю.П., Пирогова И.Д., Гузьяева М.Ю., Ермашова Н.А. Органические примеси в природных водах в районе г. Стрежевого // Водные ресурсы. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 455–461.
5. Шварцев С.Л., Савичев О.Г., Вертман Г.Г., Зарубина Р.Ф., Наливайко Н.Г., Трифонова Н.Г., Туров Ю.П., Фризен Л.Ф., Янковский В.В. Эколого-геохимическое состояние речных вод Средней Оби // Водные ресурсы. – 1996. – Т. 23. – № 6. – С. 723–731.
6. Парначев В.П., Вишневецкий В.П. О целевой программе по оздоровлению экологической обстановки природного комплекса «Озеро Шира» // Медико-биологические и экологические проблемы курортного комплекса «Озеро Шира»: Матер. научно-практ. конф., посвященной 100-летию организации курорта «Озеро Шира». – Томск: ЦНТИ, 1997. – С. 114–124.
7. Водные ресурсы Ширинского района Республики Хакасия / под ред. В.П. Парначева. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1999. – 171 с.
8. Савичев О.Г., Льготин В.А. Пространственные изменения химического состава донных отложений рек Томской области // География и природные ресурсы. – 2008. – № 3. – С. 46–51.
9. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. ПНД Ф 16.1:2.2.22–98. – М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. – 16 с.
10. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Флоровская В.Н., Алексеева Е.А., Козин И.С., Оглоблина А.И., Раменская М.Е., Теплицкая Т.А., Шурубор Е.И. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 192 с.

Поступила 26.03.2012 г.