

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ХАКАСИИ

Представлены результаты анализа компонентного состава органических соединений в донных отложениях озер Республики Хакасия. Отмечено, что основными компонентами озерных осадков являются алканы, полициклоароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения. Молекулярно-массовое распределение и содержание органических соединений в донных отложениях свидетельствуют как о природных, так и антропогенных источниках их происхождения.

Введение

Одной из важных социально-экономических проблем в мире является сохранение природных экосистем. Особое внимание при этом направлено на объекты окружающей среды, представляющие большую ценность для человека. Одним из примеров таких объектов являются многочисленные солёные озера Республики Хакасия, обладающие лечебными свойствами. Минеральная вода оз. Ши́ра используется в медицинской практике для лечения многих хронических заболеваний. На берегу озера располагается курортный комплекс, имеющий более чем столетнюю историю. За последние 2 десятилетия отмечается ухудшение естественного режима всех компонентов озера под воздействием антропогенных факторов. Ежегодно до 1 млн. м³ хозяйственно-бытовых стоков курорта, содержащих микрофлору человека и животных, оказываются в озерах и реках, что приводит к изменению химического состава воды и ухудшению санитарно-бактериологических показателей. В составе озерной воды среди техногенных органических примесей обнаружены фталаты, нефтепродукты (парафины, нафтены и ароматические углеводороды) [1]. На территории Ширинского района учтено 167 озер площадью более 1 га. Многие из этих водоемов минерализованы, часть из них обладает высоким рекреационным и бальнеологичес-

И.В. Русских*,

кандидат химических наук, научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН

Е.Б. Стрельникова,

кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук институт химии нефти СО РАН

Е.В. Гулая,

кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН



ким потенциалом. В настоящее время в Республике Хакасия широкой известностью пользуются 12 минеральных озер, пять из которых расположено на территории Ширинского района: Ши́ра, Утичье-III, Белё, Тус, Шунет. По химическому составу озерная вода относится к сульфатно-хлоридно-натриево-магниевой с высокой минерализацией (от 9 – оз. Белё до 155 г/л – оз. Тус) [2]. Кроме того, значительную оздоровительную роль играет «жемчужина Хакасии» – пресноводное оз. Иткуль.

Цель работы – оценка уровня загрязненности донных отложений озер Республики Хакасия по результатам определения компонентного состава и содержания в них органических соединений. Пробы донных отложений озер Республики Хакасия были отобраны в 2010 г. Карта-схема точек отбора проб приведена на *рис. 1*.

* Адрес для корреспонденции: rus@ipc.tsc.ru

Материалы и методы исследования

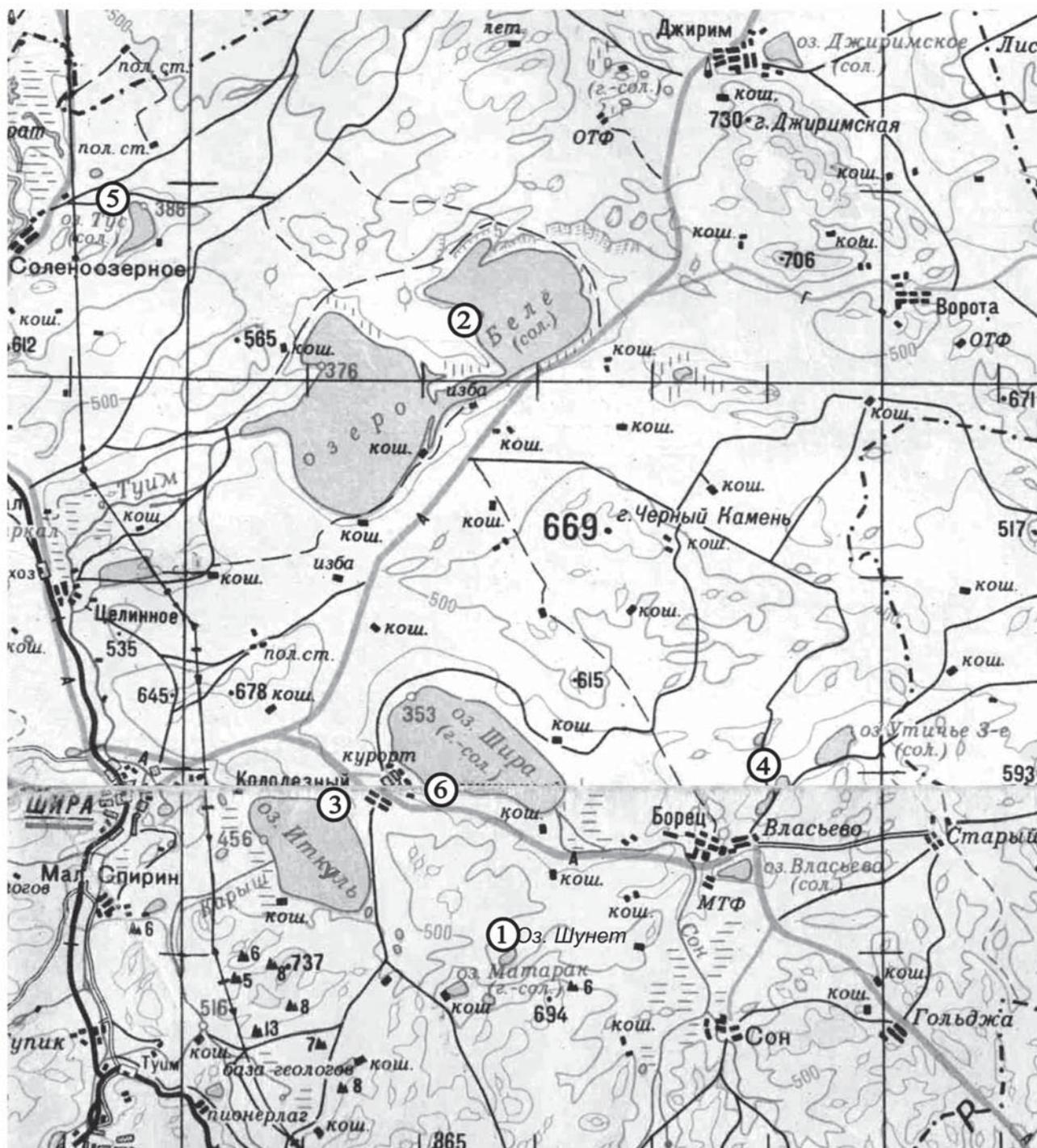
Суммарное содержание углеводов в пробах донных отложений озер Республики Хакасия определяли методом ИК-спектрометрии [3]. Работу проводили на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение 4 см^{-1} , число сканов пробы 64) в диапазоне $3100\text{-}2700 \text{ см}^{-1}$, в кюветах из NaCl с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Экстракцию углеводов из донных осадков

П.Б. Кадычагов,
кандидат
химических наук,
научный сотрудник,
Учреждение
Российской академии
наук Институт химии
нефти СО РАН

осуществляли четыреххлористым углеродом непосредственно сразу после отбора проб по методике [3]. Концентрацию углеводов для каждой пробы определяли по двум параллельным измерениям.

Компонентный анализ органических соединений в пробах донных осадков проводили методом хроматомасс-спектрометрии [4]. Работа выполнена с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой

Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб донных отложений озер Республики Хакасия.



капиллярной хроматографической колонкой фирмы "Thermo Scientific" внутренним 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 °С; программа нагрева термостата $t_{\text{нач}} = 80$ °С, изотерма – в течение 2 мин, нагрев со скоростью 4 град/мин до $t_{\text{макс}} = 300$ °С. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации – электронный удар; энергия ионизирующих электронов – 70 эВ; температура ионизационной камеры – 250 °С; диапазон регистрируемых масс – 50-500 Да; длительность развертки спектра – 1 с.

Результаты и их обсуждение

Процессы сорбции и десорбции, перенос твердых частиц течением, поступление органических веществ со стоками и из атмосферы, а также диссипация под действием речной биоты, солнечной радиации и т.д., которые происходят в озерах, отражаются в большей степени на составе донных отложений, чем на составе воды. Поскольку водная среда является очень динамичной системой, то состав органических компонентов в ней может меняться в широких пределах, как качественно, так и количественно, причем довольно быстро. 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, преобладают над процессами вымывания и самоочищения. Донные осадки способны накапливать различные примеси как антропогенного, так и биогенного характера, более реально отражая их состав.

Таблица 1

Концентрация углеводородов в донных отложениях озер Хакасии

Номер пробы	Озеро	Концентрация, г/кг
1	Шунет	0,061 ± 0,015
2	Белё	0,033 ± 0,008
3	Иткуль	0,024 ± 0,006
4	Утичье	0,094 ± 0,023
5	Тус	0,124 ± 0,031
6	Шира	0,024 ± 0,006

Общепринятым методом определения содержания нефтяных углеводородов в водных объектах является ИК-спектрометрический. С помощью этого метода можно рассчитать только суммарное количество углеводородов, включая соединения как антропогенного происхождения, так и продуцируемые живыми организмами. В анализируемых пробах донных отложений массовое содержание углеводородов озер Республики Хакасия составляет от 0,024 до 0,124 г/кг. Результаты определения приведены в *табл. 1*.

По классификации [5] донные отложения, содержащие нефтяные углеводороды, относятся к категориям: «слабозагрязненные» (от 0,005 до 0,025 г/кг), «умеренно загрязненные» (от 0,025 до 0,055 г/кг), «загрязненные» (от 0,055 до 0,205 г/кг), «грязные» (0,205–0,500 г/кг), выше 0,500 г/кг – «очень грязные». В соответствии с этой классификацией «слабозагрязненные» озера – Иткуль и Шира; «умеренно загрязненные» – оз. Белё. К «загрязненным» можно отнести оз. Шунет, Утичье и самое соленое оз. Тус. 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 способнос-



Таблица 2

Групповой состав органических соединений в пробах донных отложений озер Хакасии, мг/кг

Соединения	Шунет	Белё	Иткуль	Утичье	Тус	Шира
Ал	2,362	2,926	4,346	2,118	3,693	1,235
ЦГ	0,259	1,203	0,194	0,214	0,036	0,010
Н	0,107	0,317	0,008	0,060	0,312	0,021
Фе	0,026	0,201	0,031	0,056	0,027	0,022
ПАУ	0,013	0,022	0,013	0,009	0,013	0,004
Г	0,053	0,046	0,162	0,118	0,078	0,024
БФ	0,031	0,221	0,004	0,031	0,058	0,015
МБ	0,041	0,024	0,029	0,042	0,051	0,024
<i>n</i> -АБ	0,007	0,030	0,007	0,013	0,010	0,007
КК	0,756	0,508	0,279	1,552	2,216	0,468
МЭ	0,054	0,069	0,101	0,147	0,176	0,048
ИпЭ	0,029	0,038	0,024	0,043	0,054	0,026
Ке	0,178	0,036	0,029	0,196	0,305	0,066
Фо	0,019	0,024	0,025	0,018	0,038	0,01

Ал – алканы; ЦГ – циклогексаны; Н – нафталины; Фе – фенантроны; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; Г – гопапы; БФ – бифенилы; МБ – метилбензолы; *n*-АБ – *n*-алкилбензолы; КК – карбоновые кислоты; МЭ – метиловые эфиры; ИпЭ – изопропиловые эфиры; Ке – кетоны; Фо – фосфаты.

тью к сорбции органических компонентов. Каменистое и песчаное дно характерно также для озер Белё и Шира, уровень загрязнения в которых тоже невысокий. Кроме того, все эти три озера являются достаточно большими по площади и глубокими, что также способствует сносу и рассредоточению загрязнений. Оз. Белё – самое крупное озеро в республике, площадь водного зеркала составляет 75 км², максимальная глубина достигает 48,2 м. Максимальная глубина оз. Шира составляет 21 м, площадь зеркальной поверхности – 35,9 км². Оз. Иткуль расположено в 4,3 км юго-восточнее оз. Шира, площадь водного зеркала 23,25 км², максимальная глубина 17,0 м. 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 увеличению биомассы. Глинистое дно озер, характеризующееся высокой адсорбционной способностью, также благоприятствует накоплению в донных осадках органических компонентов. Этим объясняется повышенное количество углеводородов в озерах Шунет, Утичье и Тус. В табл. 2 представлены результаты исследования группового состава органических соединений донных осадков озер Хакасии. Среди идентифицированных органических соединений наиболее значительной является доля парафиновых углеводородов. Проба,

отобранная на оз. Иткуль, содержала максимальное количество *n*-алканов (4,347 мг/кг) и минимальное – ароматических углеводородов и кислородных соединений (рис. 2).

Это можно объяснить тем, что в пресном глубоком озере с каменистой подложкой, лишенной растительности, возможно, затруднены процессы биодegradации. Характер молекулярно-массового распределения *n*-алканов, где доминируют соединения с молекулярной массой C₁₇-C₃₄ и отсутствуют низкомолекулярные гомологи, позволяет предположить, что это застаревшее нефтяное загрязнение. Отличительной особенностью соленого оз. Тус наряду с высоким содержанием алканов является высокая концентрация кислородсодержащих соединений. Так, содержание кислот в нем близко к количеству алканов (рис. 3). Это может объясняться тем, что в неглубоком соленом озере с глинистым илистым дном интенсивно происходят процессы биодegradации.

Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и жирных кислот во всех пробах носит унимодальный характер с основным максимумом, приходящимся на C₁₆ для жирных кислот и C₁₇ для *n*-алканов (рис. 2, 3). Это свидетельствует о том, что фитопланктон и бентосные водоросли с доминированием аэробных гетеротрофных организмов являются основным биопродуктом органических веществ на данной территории.

Максимальная концентрация циклогексанов зафиксирована в донных отложениях оз. Белё (1,23 мг/кг), наличие которых характерно для свежего нефтяного загрязнения. Известно, что циклогексаны входят в состав бензинов и топлив, источником которых в этом озере является автомобильный и водный транспорт.

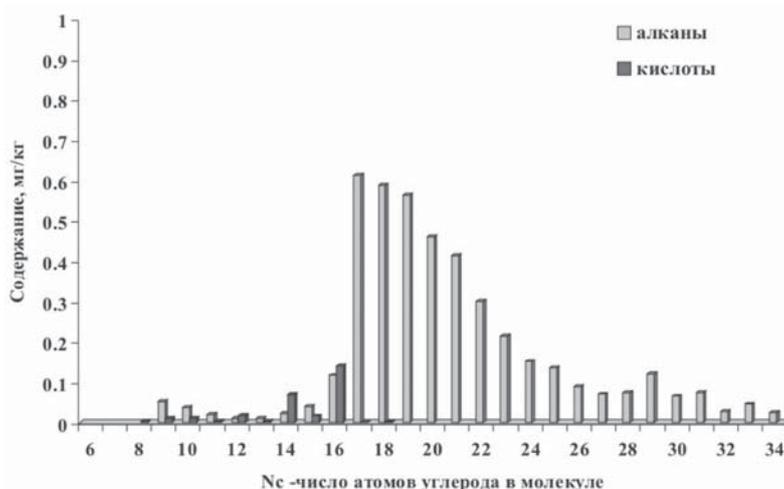


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов и жирных кислот в донных отложениях оз. Иткуль.

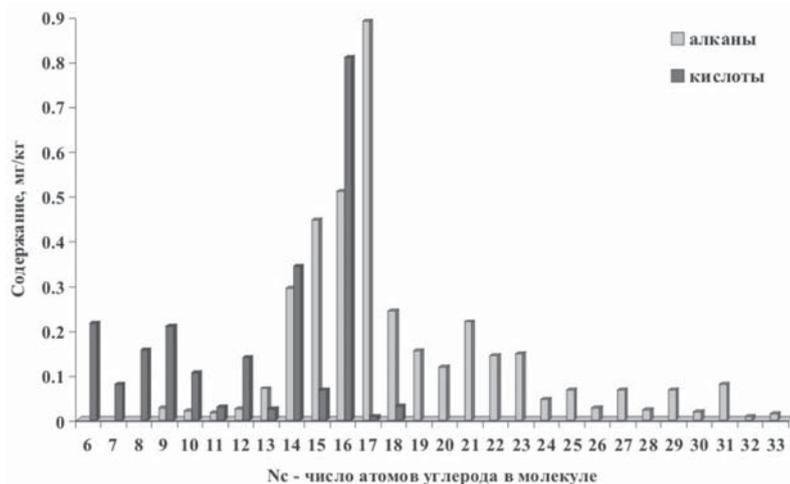


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение n-алканов и жирных кислот в донных отложениях оз. Тус.

Среди ароматических углеводородов в донных отложениях озер Хакасии были идентифицированы моноарены, изоалкилбензолы, биарены (нафталины), триарены (фенантрены) и тетрациклические (флуорантены, пирены и хризены) (табл. 2). Основную долю в сумме идентифицированных ароматических углеводородов составляют нафталины и фенантрены. Повышенной концентрацией ароматических углеводородов характеризуются озера Тус и Белё, в них в равном с нафталинами количестве присутствуют фенантрены и ПАУ. Минимальное содержание ПАУ было обнаружено в донных отложениях оз. Утичьё, где основными представителями ароматических углеводородов являются фенантрены. В анализируемых пробах отсутствуют перилен и бензперилен, которые в значительных количествах входят в состав промышленных выбросов и являются основными загрязнителями канцерогенного действия, что свидетельствует о слабой техногенной нагрузке на исследуемый регион. Невысокие концентрации ретена, флуорантена и пирена имеют близкие значения (0,001–0,009 мг/кг), что также свидетельствует о незначительном техногенном загрязнении водоемов [6].

Количественный и качественный составы кислородорорганических соединений в пробах донных отложений озер Хакасии сравнимы с содержанием и разнообразием углеводородов. Среди кислородных соединений доминируют жирные кислоты, их содержание уступает лишь n-алканам и составляет 0,3–2,2 мг/кг. Наибольшее количество жирных кислот обнаружено в пробе самого соленого оз. Тус, наименьшее – в пресном оз. Иткуль. Ряд жирных кислот представлен соединениями C₆–C₂₀, причем их распределение бимо-

дално (рис. 3). Наличие первого ряда C₆–C₁₀ с максимумом, приходящимся на C₈–C₉, объясняется биodeградацией парафинов. Происхождение второго ряда C₁₂–C₂₀ с ярко выраженным преобладанием четных гомологов и максимумом, приходящимся на пальмитиновую кислоту (C₁₆), можно объяснить гидролизом животных жиров и растительных масел. В донных отложениях озер Хакасии количества кислот первого и второго ряда сопоставимы между собой, лишь в пробе оз. Иткуль доминируют соединения второго ряда (рис. 2).

Следующими по распространенности среди кислородорорганических соединений в донных отложениях являются метиловые эфиры и метилкетоны, однако количество этих соединений почти на порядок меньше, чем кислот. Распределение отдельных соединений сдвинуто по сравнению с кислотами в высокомолекулярную область (рис. 4). Так, метиловые эфиры представлены соединениями ряда C₁₃–C₂₉ с ярко выраженным преобладанием нечетных гомологов во всем ряду. Во всех образцах доминируют метиловые эфиры миристиновой (C₁₅), стеариновой (C₁₉) и особенно пальмитиновой (C₁₇) кислот.

Ряд метилкетонов представлен соединениями C₁₅–C₂₉, среди которых также доминируют нечетные гомологи – C₁₅ и C₁₇ и в некоторых образцах C₁₉. Второй максимум приходится на соединения C₂₃, C₂₅, C₂₇. В большинстве изученных проб среди метилкетонов преобладают соединения ряда C₁₅–C₂₀, однако в пробе отложений оз. Тус доля гомологов C₂₁–C₂₉ также значительна (рис. 4).

На третьем месте по распространенности среди кислородорорганических соединений находятся трифенилфосфаты, представленным самим трифенилфосфатом, его метил- и диметилпроизводными, а также изопропило-

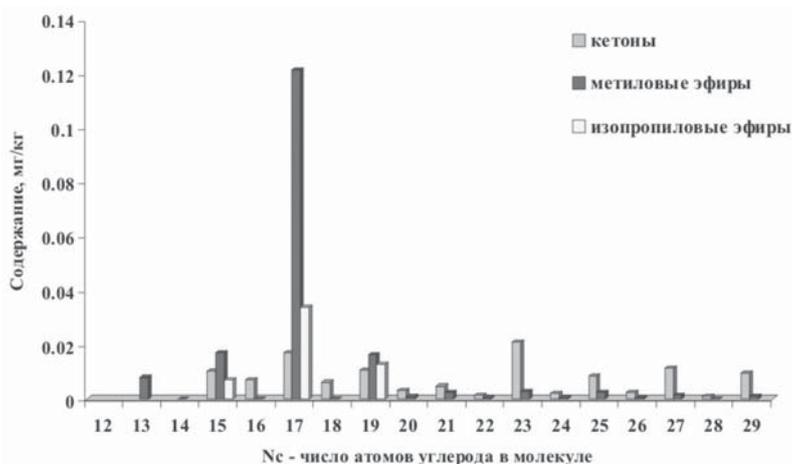


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение кетонов и эфиров жирных кислот в донных отложениях оз. Тус.

вые эфиры лауриновой, миристиновой и пальмитиновой кислот. Максимальное количество этих соединений также обнаружено в пробе донных отложений оз. Тус.

Заключение

Методами ИК- и хроматомасс-спектрометрии изучено содержание органических соединений в донных отложениях озер Республики Хакасия. В составе органических соединений идентифицированы алканы, полициклоароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения, молекулярно-массовое распределение и содержание которых свидетельствуют как о природных, так и антропогенных источниках их происхождения. В целом, по содержанию углеводородов уровень загрязнения донных отложений озер Республики Хакасия является невысоким. Повышенное количество углеводородов в озерах Шунет, Утичье и Тус объясняется наличием в донных осадках органических компонентов лечебных грязей, которыми богаты соленые озера Хакасии.

Литература

1. Парначев В.П. О целевой программе по оздоровлению экологической обстановки природного комплекса «Озеро Шира» / В.П. Парначев, И.И. Вишневецкий // Медико-биологические и экологические проблемы курортного комплекса «Озеро Шира». Мате-

Ключевые слова:

органические соединения, донные отложения, ИК-спектрометрия, хроматомасс-спектрометрия, нефтяные углеводороды, n-алканы, полициклические ароматические углеводороды

риалы научно-практической конференции, посвященной 100-летию организации курорта «Озеро Шира». Томск: ЦНТИ, 1997. С. 114 – 124.

2. Водные ресурсы Ширинского района Республики Хакасия / Под ред. Парначева В. П. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1999. 171 с.

3. 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.

4. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетического и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232-2009, 2009. 3 с.

5. Уварова В.И. Современное состояние уровня загрязненности вод и грунтов Обь-Иртышского бассейна // Сб. науч. тр. ГосНИОРХ, 1989. Вып. 305. С. 23-33.

6. Геннадиев А.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский, В.Н. Флоровская, Е.А. Алексеева, И.С. Козин, А.И. Оглоблина, М.Е. Раменская, Т.А. Теплицкая, Е.И. Шурубор. Москва: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.



I.V. Russkikh, E.B. Strel'nikova, E.V. Gulaya, P.B. Kadychagov

WATER BODIES OF ALTAI REPUBLIC: ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS

Analysis of the component composition of organic compounds in the sediments of lakes of the Republic of Khakassia has been carried out. It is noted that the main components of lake sediments are alkanes, polycycloaromatic

hydrocarbons, and oxygenated compounds. Molecular weight distribution and content of organic compounds in the sediments show both natural and anthropogenic source of origin.

Key words: organic compounds, bottom sediments, IR spectrometry, gas chromatography mass spectrometry, oil hydrocarbons, alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons