

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК МЕГАПОЛИСА

Выполнена идентификация полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях малых рек г. Москвы с различной степенью антропогенной нагрузки; определены концентрации различных ПАУ, а также их суммарное содержание в этих реках; проведено сравнение концентраций с данными по другим объектам окружающей среды.

Введение

Донные отложения (ДО) поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения. Это обусловлено тем, что русловые отложения являются конечным звеном местных ландшафтных сопряжений, в силу чего их состав отражает геохимические особенности водосборных территорий [1]. Особенно ярко подобная зависимость проявляется в бассейнах рек урбанизированных районов, где большинство водотоков являются основными приемниками сточных вод и загрязнено промышленными выпадениями, отходами и агроメリорантами поверхностного стока с освоенных территорий.

Д.А. Крамер*, аспирант факультета биотехнологии и промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
И.О. Тихонова, кандидат технических наук, доцент кафедры промышленной экологии, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Это приводит к коренному изменению экологического состояния водотоков.

Именно техногенные илы являются концентраторами основной массы загрязняющих водные системы веществ. Среди множества токсичных веществ, загрязняющих реки, особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Эти соединения относятся к суперэкоксикантам 1-го класса опасности, поскольку многие из них обладают мутагенными, канцерогенными, тератогенными свойствами и способны к накоплению в природных объектах. Группа ПАУ объединяет десятки веществ, для которых характерно наличие в структуре двух и более конденсированных бензольных колец [2].

Будучи широко распространенными в окружающей среде, ПАУ включены в список приоритетных загрязнителей как Европейским сообществом (ЕС), так и Агентством по охране окружающей среды США (EPA). В данной работе выполнено качественное и количественное определение ПАУ в ДО малых рек г. Москвы: Лось, Котловка, Бусинка, Таракановка и Нищенка.

Материалы и методы исследования

Для описания берегов, растительности и идентификации возможных источников загрязнения рек выполнено полевое обследование состояния малых рек.

По результатам полевых обследований было выбрано 9 створов пробоотбора на реках Лось, Бусинка, Таракановка

*Адрес для корреспонденции: Dkramer@mail.ru

и Нищенка и 11 створов пробоотбора на р. Котловка.

Опробование ДО проводилось в период весеннего половодья для рек Бусинка и Таракановка, и в осенний паводочный период для всех 5 рек, от истоков до мест впадения их в другие реки.

Пробы ДО массой приблизительно 200 г отбирали в поверхностном слое из русловой (песчано-глинистой и илисто-глинистой) фации аллювия на глубине 2-5 см. Для предварительной подготовки влажные образцы высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния в течение 5-7 сут. Затем образцы измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Процедура пробоподготовки для анализа проб представлена ниже.

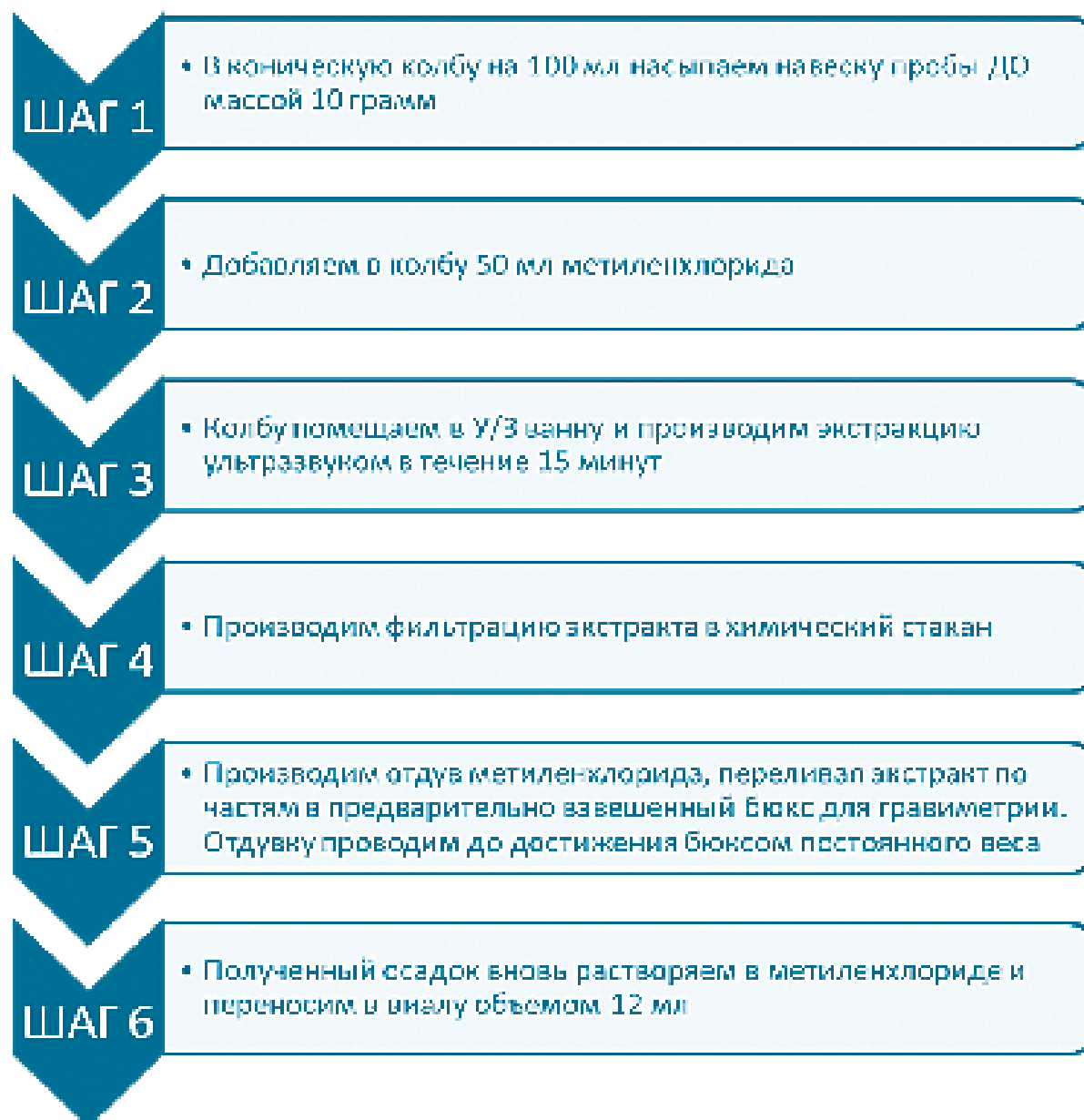
Полученный раствор частями переносили в микро стакан с безводным сульфатом натрия и последовательно элюировали через колонку диаметром 18 мм, заполненную активированным силикагелем, 3 элюентами:

1. гексан — элюирует неполярные соединения (алканы, полихлорированные бифенилы, хлорорганические пестициды);

2. смесь гексан:бензол (1:1) — элюирует соединения средней полярности (ПАУ и непредельные алифатические соединения);

3. смесь бензол:метанол (1:1) — элюирует полярные соединения (спирты, простые и сложные эфиры).

Полученные элюаты концентрировали на роторном испарителе, после чего проводили идентификацию ПАУ методом ВЭЖХ на приборе марки «Стайер» с флуориметрическим детектированием на колонке Luma



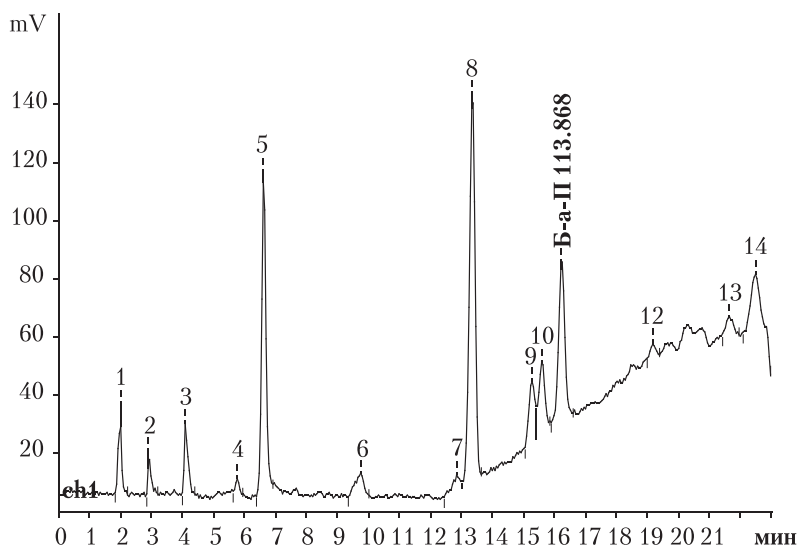


Рис. 1. Хроматограмма пробы ДО №2 р. Лось (фракция гексан:бензол).

Таблица 1

Предварительная расшифровка хроматограммы

Вещество	№ пика	Время удерживания, мин	Площадь пика, мВ*с
Флуорен	5	6,606	1064,46
Флуорантен	6	9,731	172,03
Бенз(а)антрацен	7	12,84	109,05
Хризен	8	13,34	1724,04
Бенз(б)флуорантен	9	15,26	293,79
Бенз(к)флуорантен	10	15,58	339,70
Бенз(а)пирен	11	16,21	776,34
Дибенз(а,һ)антрацен	12	19,17	62,29
Индено(1,2,3-сd)пирен	13	21,64	116,61

Зи С-18, 3 мкм, 150*3,0 мм. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода (80:20).

Результаты и их обсуждение

Качественная идентификация ПАУ

На этапе предварительной идентификации были получены хроматограммы некоторых стандартов ПАУ, в качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода. Расшифровку хроматограмм производили по относительным временам удерживания ПАУ (по антрацену), а также исходя из литературных данных [3]. На рис. 1, 2 представлены хроматограммы проб ДО №2

р. Лось и ДО №4 р. Нищенки; в табл. 1, 2 представлены расшифровки данных хроматограмм.

Однако идентификация ПАУ, основанная только на совпадении времени выхода вещества, может быть ошибочной и приводит к получению неоднозначных результатов. Поэтому далее для подтверждения проведенной идентификации применяли метод добавок стандарта. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрил:вода (75:25), которая обеспечивала лучшее разделение анализируемых соединений и для которого были получены хроматограммы стандартов ПАУ. Мы не рассматривали 4 из 16 приоритетных ПАУ:

1. нафталин, который улетучивается и поэтому в пробах не проявляется;
2. аценафтен (не детектируется при данной длине волны 400 нм);
3. аценафтилен (не детектируется при данной длине волны 400 нм);
4. индено(1,2,3-с,d)пирен (не имели стандарта).

Для проведения данного анализа все элюаты были переведены нами в ацетонитрил.

При введении стандарта флуорена пик №5 не подтвердился. Широко используемая методика US EPA 8310 – PAHs [4] рекомендует определять нафталин, аценафтилен, аценафтен и флуорен при помощи ультрафиолетового детектора, которым мы не располагали.

На рис. 3, 4 представлены хроматограммы проб ДО №2 р. Лось и ДО №4 р. Нищенки, в табл. 3, 4 представлены расшифровки данных хроматограмм.

В результате проведенного качественного анализа на ПАУ мы идентифицировали следующие 7 ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,һ,i)перилен, пирен, бенз(а)пирен.

Пирен удалось идентифицировать только в ДО рек Таракановка и Нищенка, подверженных антропогенной нагрузке в наибольшей степени по сравнению с другими рассматриваемыми реками. Идентификация бенз(а)антрацена и хризена спорна в связи с небольшой разницей во временах удерживания этих веществ. Идентификация дибенз(а,һ)антрацена и фенантрена не подтверждена ни в одной пробе. Это может быть связано со слабым сигналом данных веществ и, таким образом, сложностью подбора концентрации добавок.

Состав ПАУ в ДО разных рек представлен в табл. 5 и на рис. 5.

Ключевые слова: идентификация ПАУ, малые реки, донные отложения

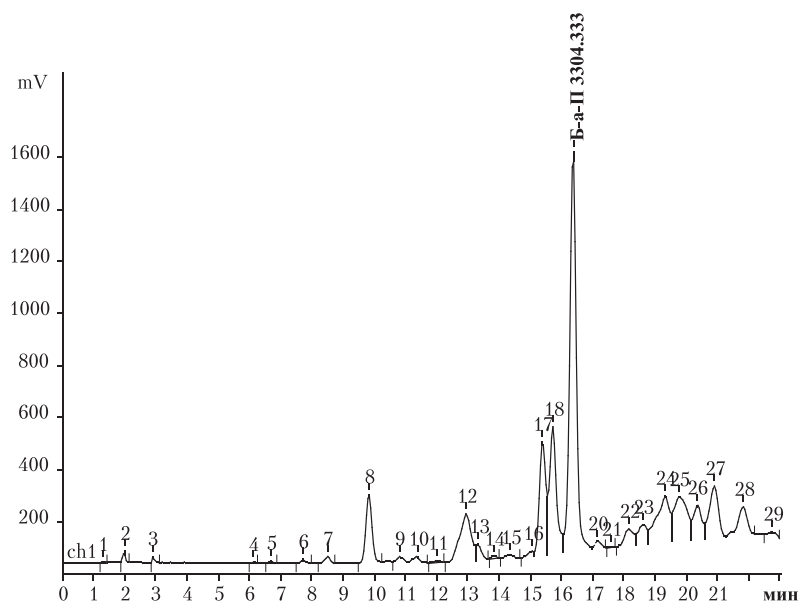


Рис. 2. Хроматограмма пробы ДО №4 р. Нищенки (фракция гексан:бензол).

Таблица 2

Предварительная расшифровка хроматограммы

Вещество	№ пика	Время удерживания, мин	Площадь пика, мВ*с
Флуорен	5	6,670	85,51
Фенантрен	6	7,711	176,60
Антрацен	7	8,485	347,82
Флуорантен	8	9,807	3559,04
Бенз(а)антрацен	12	12,92	4641,13
Хризен	13	13,30	677,65
Бенз(в)флуорантен	17	15,37	6407,04
Бенз(к)флуорантен	18	15,70	7554,47
Бенз(а)пирен	19	16,35	22342,79
Дибенз(а,в)антрацен	25	19,76	5163,14
Бенз(г,х,и)перилен	27	20,87	4046,46
Индено(1,2,3-сд) пирен	28	21,80	2271,23

Количественная идентификация ПАУ

На основании проведенного качественного анализа мы выбрали 6 идентифицированных нами приоритетных ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(а)пирен, бенз(г,х,и)перилен.

С использованием стандартов определили концентрации данных ПАУ в 10 пробах ДО (по 2 точки пробоотбора с каждой реки) и рассчитали суммарные концентрации ПАУ для каждой пробы, после чего сравнили полученные результаты с данными других авторов [5, 6] (табл. 6).

Доминирующими ПАУ в ДО малых рек г. Москва являются флуорантен и бенз(в)флуорантен, а также бенз(г,х,и)перилен. Схожая ситуация наблюдается в почвах парков г. Москвы, а также в ДО архипелага Шпицберген. Средние суммарные концентрации по рекам приведены на рис. 6.

Суммарная концентрация ПАУ в пробах ДО р. Нищенки, протекающей в промышленной зоне и считающейся одной из самых грязных рек г. Москвы, в несколько раз превышает концентрации ПАУ в ДО остальных рек. Самые низкие концентрации ПАУ отмечены в ДО р. Лось, которая протекает по национальному парку «Лосиный остров» и в наименьшей степени подвержена антропогенному воздействию. Следует отметить, что концентрации ПАУ в р. Лось совпадают с концентрациями ПАУ в почвах парков г. Москвы, являющихся фоновыми территориями.

Заключение

Выполнено определение содержания ПАУ в ДО малых рек г. Москвы с различной антропогенной нагрузкой. В результате качественного анализа идентифицированы следующие ПАУ: антрацен, флуорантен, бенз(в)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бенз(г,х,и)перилен, пирен, бенз(а)пирен. При этом перечень ПАУ в различных малых реках г. Москвы оказался практически одинаков.

Результаты количественного анализа показали, что ДО малых рек в значительной степени загрязнены ПАУ. Наибольшие концентрации наблюдались для флуорантена, бенз(в)флуорантена, бенз(г,х,и)перилена. Максимальные суммарные концентрации ПАУ содержатся в ДО рек Таракановка и Нищенка, которые подвержены наибольшей антропогенной нагрузке.

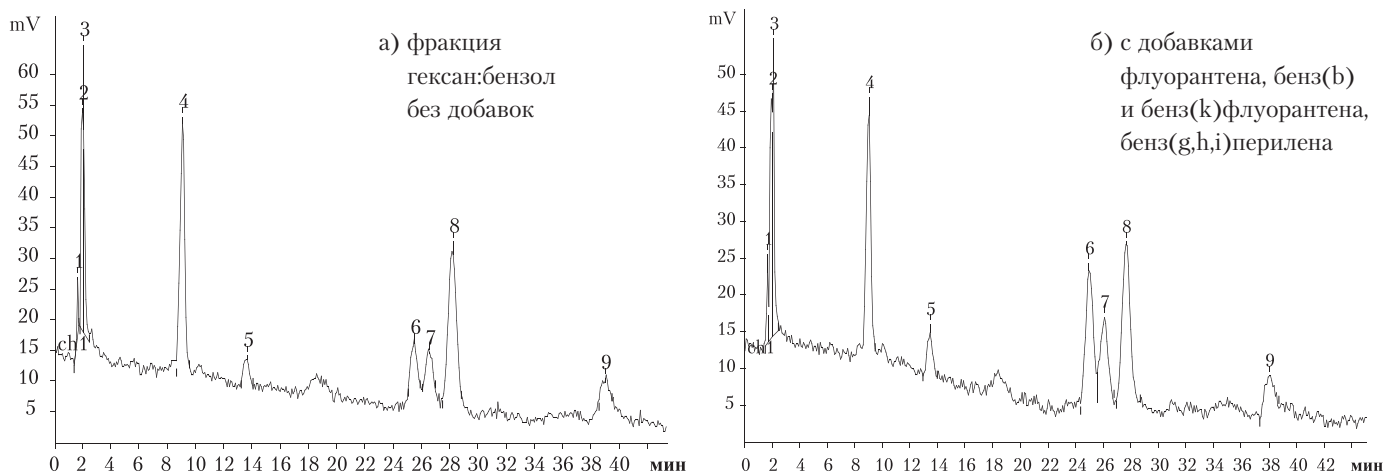


Рис. 3. Хроматограммы пробы ДО №2 р.Лось. Элюент: ацетонитрил:вода (75:25).

Таблица 3

Расшифровка хроматограмм пробы ДО №2 р. Лось. Элюент: ацетонитрил:вода (75:25), (фракция гексан:бензол)

Вещество	Без добавки			С добавкой		
	№пика	tr, мин	S, мВ*с	№пика	tr, мин	S, мВ*с
Флуорен	4	9,047	939,04	4	8,965	773,03
Флуорантен	5	13,61	114,89	5	13,40	169,57
Бенз(б)флуорантен	6	15,26	222,70	6	24,96	711,81
Бенз(к)флуорантен	7	15,58	172,43	7	26,06	431,62
Бенз(а)пирен	8	16,21	972,44	8	27,63	855,12
Бенз(г,х,и)перилен	9	39,03	129,39	9	37,96	219,83

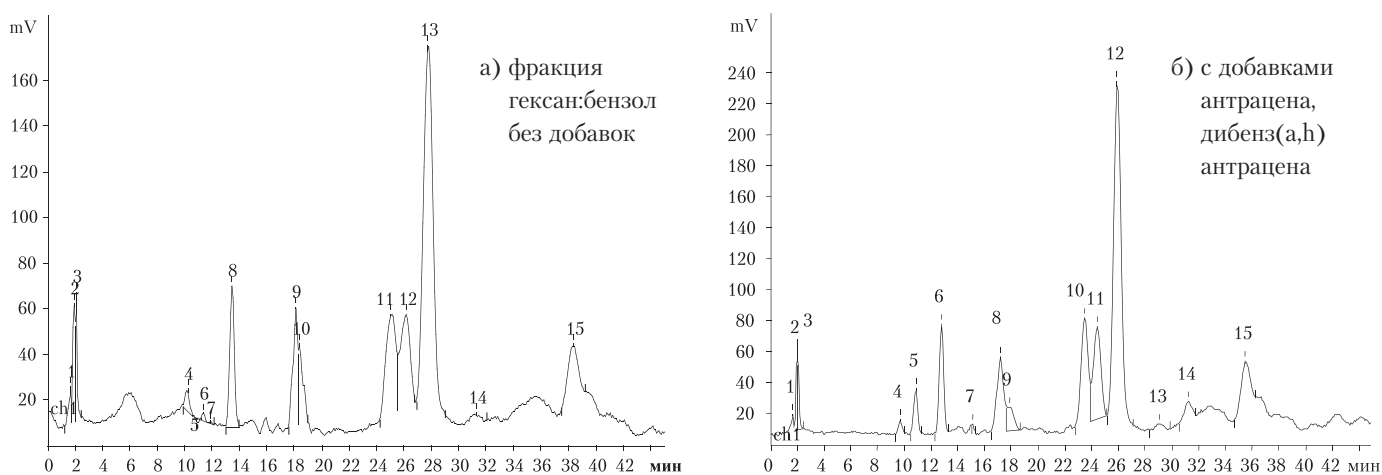


Рис. 4. Хроматограмма пробы ДО №4 р. Нищенки. Элюент ацетонитрил:вода (75:25).

Таблица 4

Расшифровка хроматограмм пробы ДО №4 р. Нищенки. Элюент ацетонитрил:вода (75:25). (фракция гексан:бензол)

Вещество	Без добавки			С добавкой		
	№пика	t _R , мин	S, мВ*с	№пика	t _R , мин	S, мВ*с
Фенантрен	4	10,17	195,08	4	9,685	176,66
Антрацен	6	11,34	64,06	5	10,83	605,29
Флуорантен	8	13,43	1443,69	6	12,76	1600,36
Бенз(а)антрацен	9	18,08	1217,12	8	17,13	1663,44
Хризен	10	18,36	764,74	9	17,88	560,38
Бенз(б)флуорантен	11	25,01	2252,74	10	23,43	2516,55
Бенз(к)флуорантен	12	26,14	1946,65	11	24,40	2377,14
Бенз(а)пирен	13	27,73	7725,57	12	25,88	8432,01
Дибенз(а,h)антрацен	14	31,20	185,11	14	31,22	447,02
Бенз(g,h,i)перилен	15	38,32	1220,63	15	35,44	1382,88

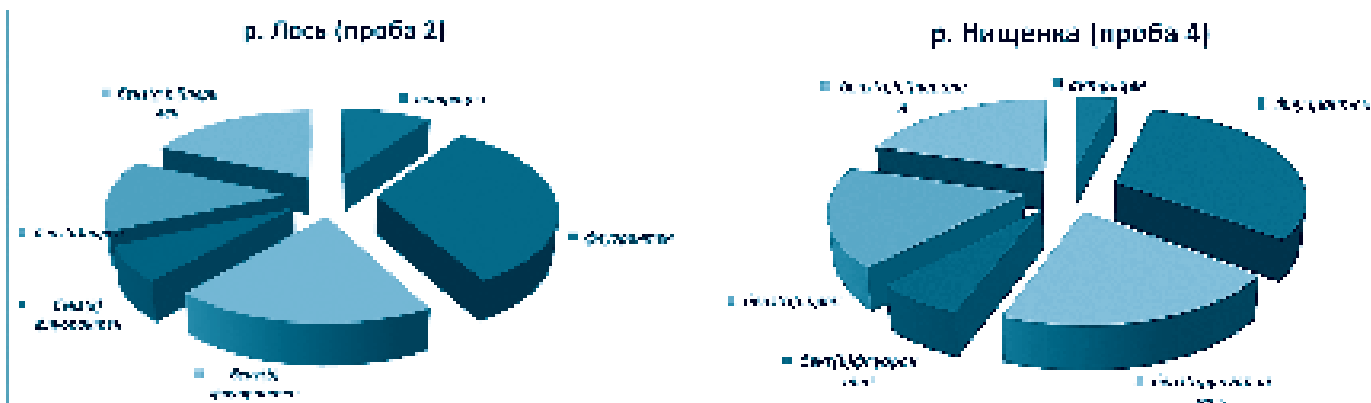


Рис. 5. Сравнительный состав ПАУ в ДО разных рек.

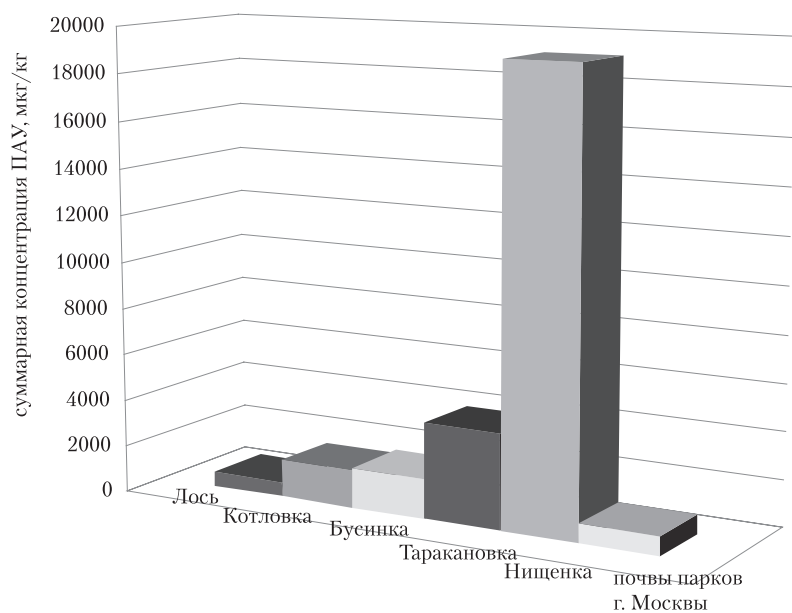


Рис. 6. Суммарные концентрации ПАУ в пробах ДО.

Литература

1. Янин Е. П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М.: ИМГРЭ, 2004. 94 с.
2. Улахович Н. А. Экоотоксиканты. Учебно-методическое пособие для лекционного курса «Химия в экологии» / Н. А. Улахович, М. П. Кутырева, Э. П. Медянцева, С. С. Бабкина. Казань: Изд-во Казанского государственного университета, 2010. 56 с.
3. Сониясси Р. Анализ воды: Органические микропримеси. Пер. с английского. [Текст]: практическое руководство / Ризве Сониясси, Пат Сандра, Клаус Шлет // Hewlett – PackardCompany, 1994. 248 с.
4. Методика определения ПАУ с помощью ВЭЖХ US EPA 8310 – PAHs. Электронный ресурс: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8310.pdf>.

Таблица 6

Результаты количественного определения ПАУ в ДО (мкг/кг)

Проба	Антрацен	Флуорантен	Бенз(б) флуорантен	Бенз(к) флуорантен	Бенз(а) пирен	Бенз(г,х,и) перилен	Суммарная концентрация ПАУ
Лось 2	64,48	219,12	131,88	45,49	91,24	122,83	675,03
Лось 9	36,76	138,83	188,52	26,96	59,24	75,20	525,51
Котловка 3	115,45	391,20	250,47	86,30	172,37	146,86	1162,65
Котловка 7	197,10	646,55	401,79	135,38	292,41	361,22	2034,44
Бусинка 4	157,28	875,36	494,87	193,79	255,20	1042,56	3019,06
Бусинка 7в	15,86	53,96	99,86	31,34	64,75	130,78	396,55
Таракановка 1	358,97	1216,74	997,14	343,51	611,59	849,80	4377,75
Таракановка 6	403,59	1070,03	780,78	282,68	521,95	672,08	3731,12
Нищенка 4	1195,19	8842,68	5810,37	1778,72	5051,81	5673,22	28351,99
Нищенка 8	466,34	2168,55	2513,89	748,13	1578,32	2546,63	10021,87
Шпицберген, донные отложения [5]	нет данных	0,19	0,18	0,08	0,11	0,54	нет данных
почвы парков г. Москвы [6]	50,2	510,0	217,7	96,1	173,4	150,2	88 – 827
ПДК в почве	не установлена	не установлена	не установлена	не установлена	20,00	не установлена	не установлена
Канцерогенность для человека [7]	D, неканцероген	D, неканцероген	B2; возможный канцероген	B2; возможный канцероген	B2; возможный канцероген	D, неканцероген	

5. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2011 г. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, М.: Росгидромет, 2012. 256 с.

6. Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия. Электронный ресурс: <http://fcao.ru/>.

7. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Электронный ресурс: www.epa.gov.

D.A. Kramer, I.O. Tikhonova

IDENTIFICATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN BOTTOM SEDIMENTS OF CITY SMALL RIVERS

Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in bottom sediments of Moscow small rivers with different anthropogenic load was carried out. Concentrations of different PAH and their total content in these rivers were detected. The concentrations with data for other environmental objects were compared.

Key words: PAH identification, small rivers, bottom sediments