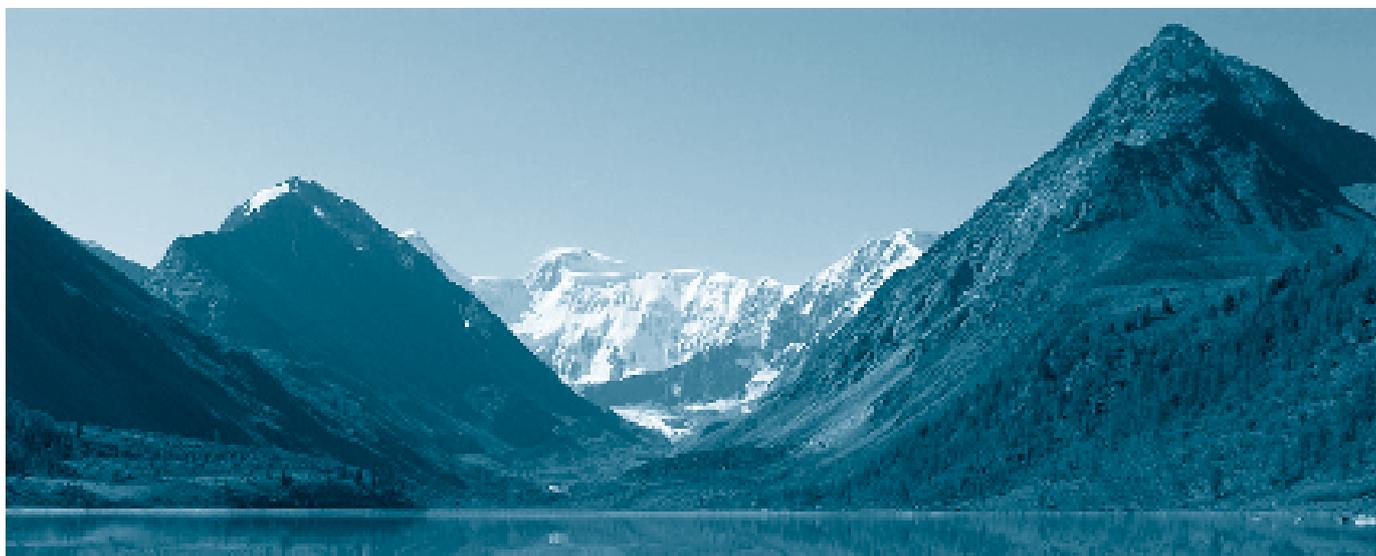


# ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

## РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Методами ИК и хроматомасс-спектрометрии исследован качественный и количественный состав органических соединений в донных отложениях водных объектов Республики Алтай. Выявлены особенности компонентного состава и молекулярно-массового распределения алканов, полициклоароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений. Показано, что общий уровень органического загрязнения донных отложений водных объектов данного региона носит умеренный характер и не представляет серьезной экологической опасности.



### Введение

**П**ромышленное развитие юга Западной Сибири, особенно Алтая и Кузбасса, а также существенный прирост количества автомобильного транспорта, расширение сети автодорог вблизи населенных пунктов и мест отдыха значительно увеличили поступление загрязненных стоков в реки и озера.

Горный Алтай в последние годы становится все более популярным местом отдыха. Ежегодно сюда приезжают сотни тысяч иностранных и российских туристов. Развивается сеть автодорог, реконструиру-

**И.В. Русских\***,  
научный сотрудник, ФГБУН  
Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук  
**Е.Б. Стрельникова**,  
младший научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии нефти  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

ются старые и строятся новые мосты через р. Катунь и ее притоки. В настоящее время в регионе работает более ста туристических комплексов и баз отдыха, которые в большинстве своем располагаются на берегах рек и озер. Соответственно увеличивается поступление в сточные воды различных загрязняющих веществ, в том числе химических соединений, которые оказывают влияние на биологический и физический режим 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. Вследствие этого со-

\*Адрес для корреспонденции: [rus@ipc.tsc.ru](mailto:rus@ipc.tsc.ru)

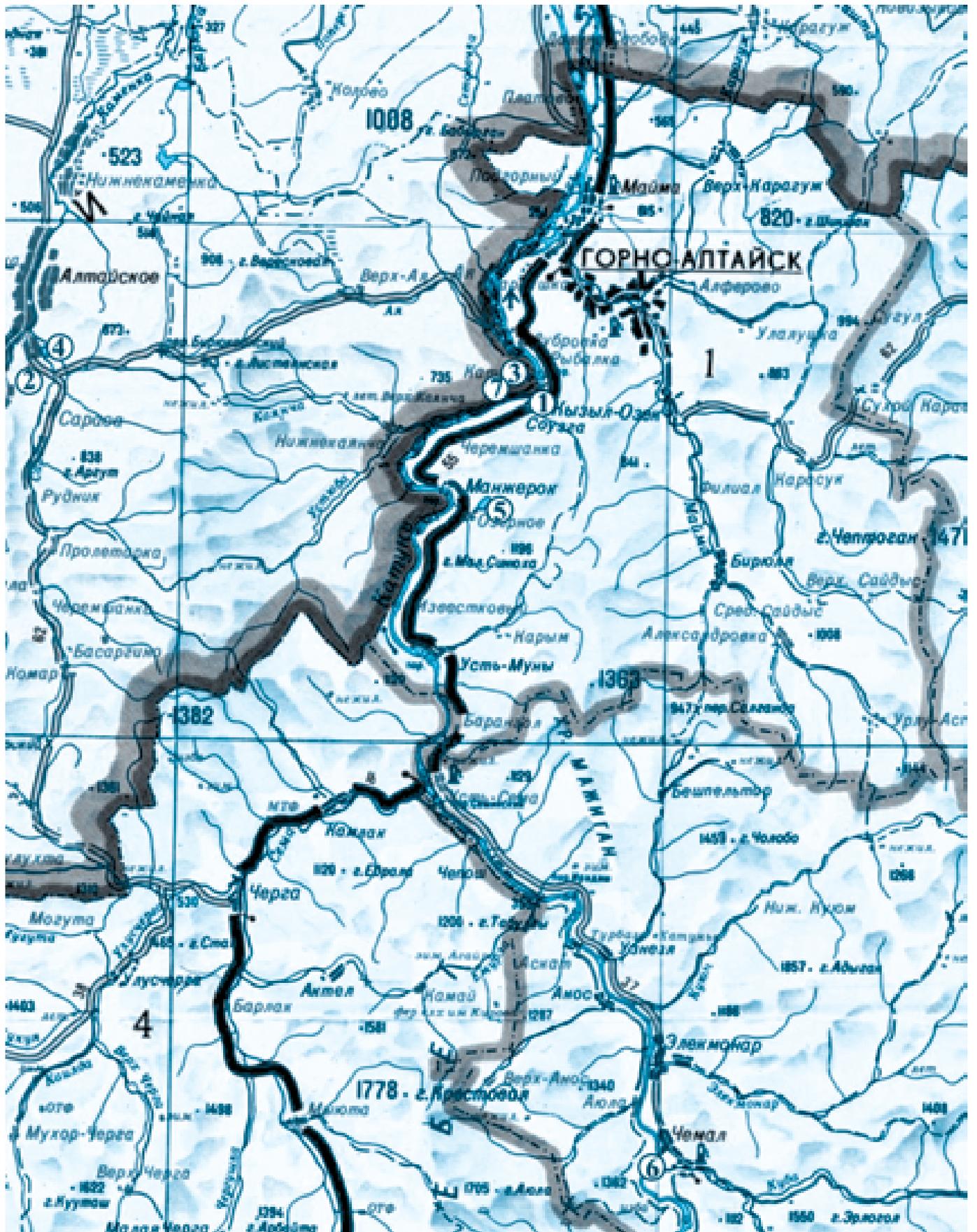


Рис. 1. Карта-схема точек отбора проб ДО водных объектов Республики Алтай.

хранение природных экосистем является одной из актуальных задач современности.

В связи с вышесказанным очевидна необходимость исследования экологического состояния водных объектов Республики Алтай с последующим их мониторингом. В настоящее время информация по составу озер Республики Алтай (вода, донные отложения (ДО)) крайне немногочисленна. В работе [1] изучены биогеохимические показатели, определено содержание микроэлементов в биологических объектах озер Алтая, обоснован выбор организмов-маркеров, выявляющих региональную специфику техногенного загрязнения взаимосвязанных компонентов водной экосистемы тяжелыми металлами. Работы, посвященные изучению органической составляющей водных объектов, практически отсутствуют, что определяет актуальность исследований в этой области.

В настоящей работе с целью оценки экологической обстановки в Республике Алтай проведен анализ компонентного состава органических соединений в водных объектах этого региона. Пробы ДО водных объектов Алтая были отобраны в 2010 г. Точки отбора проб приведены на *рис. 1*.

## Материалы и методы исследования

Для определения суммарного содержания углеводов в пробах ДО водных объектов Республики Алтай использовали метод ИК-спектрии. Интегрально массовые концентрации углеводов определяли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 (разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , число сканов пробы 64) в диапазоне  $3100\text{--}2700 \text{ см}^{-1}$ , в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, изготовленных

**Е.В. Гулая**, младший научный сотрудник, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

**П.Б. Кадычагов**, научный сотрудник, ФГБУН Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

из NaCl. Экстракцию углеводов из донных осадков осуществляли четыреххлористым углеродом непосредственно сразу после отбора проб по методике [2]. Концентрацию углеводов для каждой пробы определяли по двум параллельным измерениям, результаты которых представлены в *табл. 1*.

Компонентный анализ органических соединений в пробах донных осадков проводили методом хроматомасс-спектрометрии в соответствии с [3]. Работа выполнена с использованием магнитного хроматомасс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия) с кварцевой 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  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 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.

## Результаты и их обсуждение

В работе проанализированы пробы ДО 5 озер и 2 рек, располагающихся на территории Республики Алтай, в основном рядом с автомобильными дорогами. Все озера пресные, 2 из них пользуются особой популярностью у отдыхающих — это Ая и Манжерок. Остальные озера небольшие по

Таблица 1

Концентрации углеводов в ДО водных объектов Алтая

Номер пробы	Название водоема	Концентрация, г/кг
1	Р. Катунь, около оз. Ая	$0,030 \pm 0,008$
2	оз. Каимское	$0,070 \pm 0,018$
3	оз. Ая	$0,050 \pm 0,013$
4	оз. Сорокинское	$0,110 \pm 0,028$
5	оз. Манжерок	$0,090 \pm 0,023$
6	Р. Чемал, ГЭС	$0,022 \pm 0,006$
7	озеро, 2 км западнее оз. Ая	$0,038 \pm 0,010$

Таблица 2

Групповой состав органических соединений в пробах ДО озер, мг/кг

Соединения	Р. Катунь, около оз. Ая	Оз. Каимское	Оз. Ая	Оз. Сорокинское	Оз. Манжерок	Р. Чемал, ГЭС	Озеро, 2 км западнее оз. Ая
Ал	2,969	7,060	3,916	2,481	2,950	4,567	3,709
ЦГ	0,309	0,304	0,102	0,173	0,147	2,895	0,267
Н	0,107	0,257	0,281	0,138	0,139	0,181	0,236
Фе	0,047	0,065	0,060	0,047	0,098	0,041	0,081
ПАУ	0,007	0,015	0,022	0,012	0,053	0,025	0,014
Г	0,039	0,046	0,139	0,069	0,032	0,000	0,067
БФ	0,049	0,080	0,106	0,045	0,081	0,040	0,021
МБ	0,089	0,102	0,086	0,083	0,092	0,107	0,141
n-АБ	0,003	0,015	0,015	0,009	0,013	0,011	0,017
КК	1,492	1,982	2,496	2,283	1,667	2,68	2,735
МЭ	0,084	0,132	0,207	0,129	0,079	0,185	0,229
ИПЭ	0,043	0,052	0,051	0,032	0,033	0,026	0,015
Ке	0,11	0,139	0,244	0,138	0,161	0,361	0,335
Фо	0,026	0,032	0,021	0,017	0,011	0,011	0,009

Ал — алканы; ЦГ — циклогексаны; Н — нафталины; Фе — фенантроны; ПАУ — полициклические ароматические углеводороды; Г — гопаны; БФ — бифенилы; МБ — метилбензолы; n-АБ — n-алкилбензолы; Кк — карбоновые кислоты; МЭ — метиловые эфиры; ИПЭ — изопропиловые эфиры; Ке — кетоны; Фо — фосфаты.

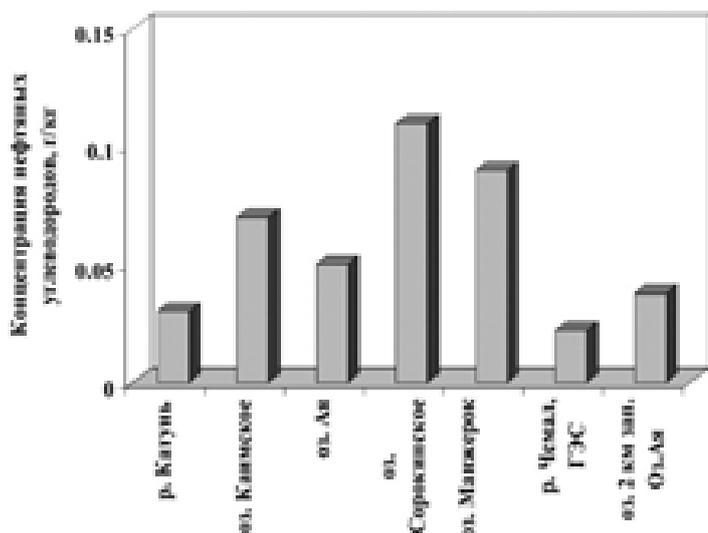
размерам, используются для рыбохозяйственных нужд. Оз. Ая уникально среди прочих тем, что в него не впадает и из него не вытекает ни одной реки, при этом уровень воды в озере практически не меняется даже во время таяния снегов или сильных дождей. Оз. Манжерок расположено на древней речной террасе, его питание осуществляется за счет ручьев, атмосферных осадков и грунтовых вод. По химическому составу озеро относится к хлоридно-карбонатному типу. Его дно сложено темно-серым озёрным илом, в озере растёт реликтовый водяной орех чилим. Ая и Манжерок - одни из немногих высокогорных алтайских озер, где вода летом прогревается до 20 градусов и выше. Оз. Манжерок можно назвать старшей р. Катунь. Во время древнего оледенения Катунь была запружена мореной ледника. После его отступления река сменила русло. Р. Катунь на Алтае является левым притоком р. Оби и берет начало на южном склоне Катунского хребта в горах Алтая у подножия г. Белухи, вытекая из ледника Гейлера (Катунского) на высоте около 2000 м. Вода в верховьях Катунь летом молочно-белого цвета благодаря интенсивному тая-

нию ледников. «Ледниковая муть» влияет на цвет воды в реке на всем ее протяжении [4]. Вода в р. Чемал чистая, прозрачная. В месте впадения р. Чемал в р. Катунь находится гидроэлектростанция.

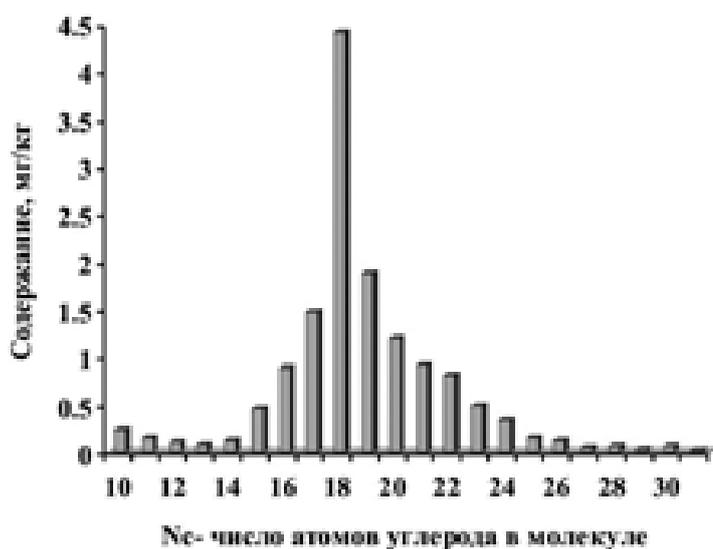
Результаты определения концентраций углеводов в ДО озер Республики Алтай приведены в *табл. 1* и на *рис. 2*. В соответствии с классификацией [5] водные объекты Алтая по результатам анализа ДО относятся к категориям: «слабо загрязненные» (0,005-0,025 г/кг) — р. Чемал; «умеренно загрязненные» (0,025-0,055 г/кг) — р. Катунь, оз. Ая и озеро в 2 км западнее оз. Ая. К «загрязненным» (0,055-0,205 г/кг) озерам можно отнести Каимское, Сорокинское, Манжерок.

Результаты анализа группового состава органических соединений, присутствующих в ДО исследуемых озер, приведены в *табл. 2*.

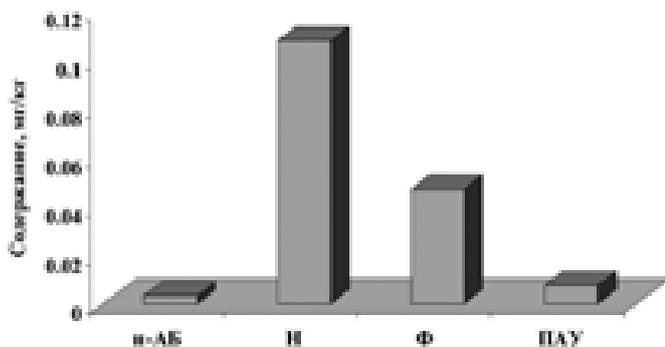
Содержание углеводов в ДО водных объектов Алтая по сравнению со всеми идентифицированными органическими соединениями больше как по качественному, так и по количественному составу. Наиболее наглядными и информативными представителями углеводов являются



**Рис. 2.** Содержание углеводородов в ДО водных объектов Республики Алтай.



**Рис. 3.** Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в ДО оз. Каимское.

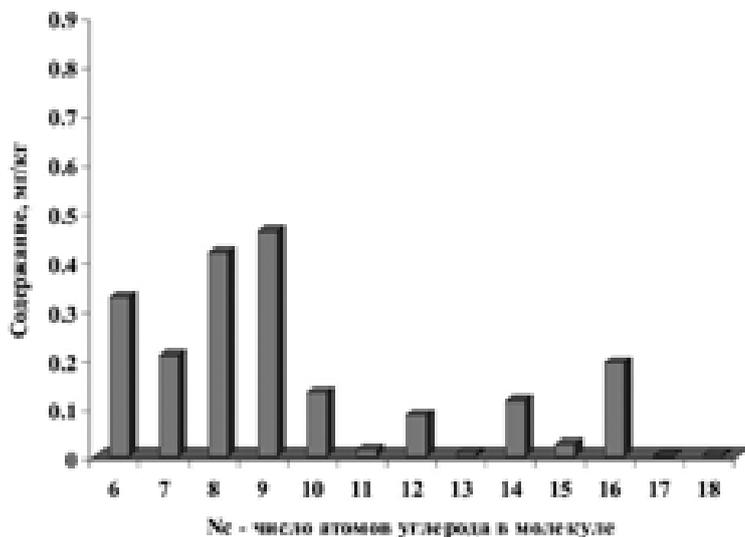


**Рис. 4.** Молекулярно-массовое распределение ароматических углеводородов в ДО оз. Каимское.

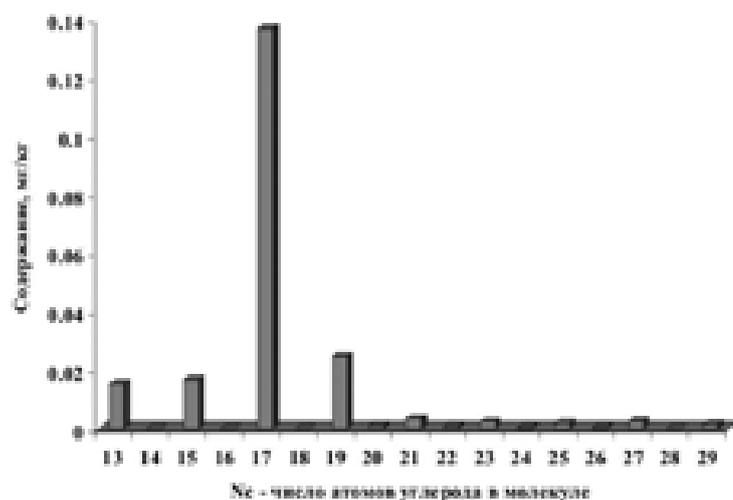
*n*-алканы: они хорошо хроматографически разделяются, легко усваиваются микроорганизмами, особенно низкомолекулярные углеводороды. Вклад нормальных алканов в загрязнение достаточно высокий, содержание в исследуемых пробах этих углеводородов находится в интервале от 2,481 до 7,060 мг/кг. Максимальное содержание *n*-алканов в ДО исследуемой территории Алтая обнаружено в пробах Каимского озера (рис. 3), а минимальная концентрация *n*-алканов определена в ДО, отобранных на Сорочинском озере (табл. 2). Для всех проб характерно унимодальное молекулярно-массовое распределение *n*-алканов + пристан с фитаном. Максимум алканов приходится не на *n*-C<sub>17</sub>-*n*-C<sub>18</sub>, а на практически сливающиеся с ними на хроматограмме пики пристана и фитана, что указывает на значительную степень биodeградации исходного нефтяного загрязнения [6]. Этот факт может свидетельствовать о том, что техногенное воздействие на исследуемую территорию в значительной степени нивелируется процессами самоочистки.

В ДО водных объектов Алтая среди ароматических соединений были идентифицированы моноарены, изоалкилбензолы, биарены (нафталины), триарены (фенантрены) и тетрациклические (флуорантены, пирены и хризены) (табл. 2, рис. 4). В большинстве исследуемых проб среди аренов преобладают нафталины, фенантрены, метилбензолы. Максимальной концентрацией ароматических углеводородов характеризуется оз. Манжерок, тогда как минимальное их количество содержится в р. Катунь. Это объясняется тем, что река является динамичной системой и вследствие сильного течения постоянный срыв ДО не способствует накоплению загрязнений. В составе ароматических соединений не были 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 этого региона розой ветров и относительно высоким положением над уровнем моря. В исследованных ДО концентрации ретена, флуорантена и пирена малы (0,0003-0,0368, 0,0043-0,0082, 0,0046-0,0085 мг/кг, соответственно), что также свидетельствует о незначительном техногенном загрязнении водоемов [7].

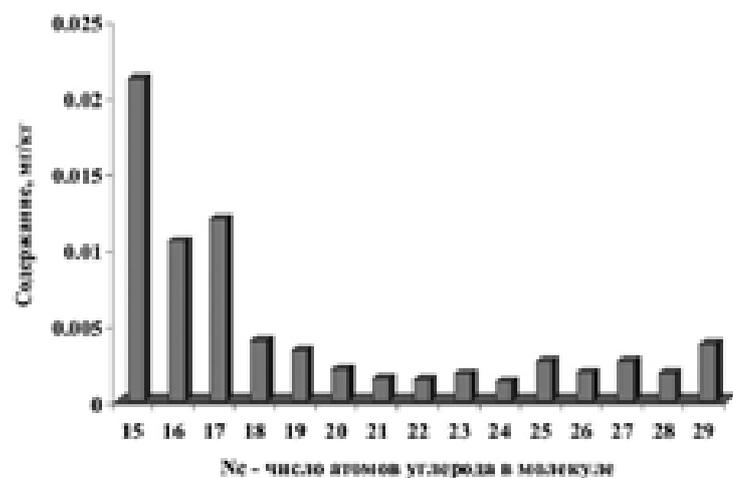
Содержание кислородорганических соединений и их качественный состав в отло-



**Рис. 5.** Молекулярно-массовое распределение жирных кислот в ДО оз. Каимское.



**Рис. 6.** Молекулярно-массовое распределение эфиров жирных кислот в ДО оз. Ая.



**Рис. 7.** Молекулярно-массовое распределение кетонов в ДО оз. Каимское.

жениях водных объектов Алтая сопоставимы с количеством и разнообразием углеводов. Среди кислородных соединений доминируют жирные кислоты, их содержание уступает лишь содержанию *n*-алканов и составляет 1,5-2,7 мг/кг. Диаграмма молекулярно-массового распределения содержания гомологов жирных кислот приведена на рис. 5.

Ряд жирных кислот представлен соединениями  $C_6-C_{20}$ , причем распределение гомологов бимодально. Наличие первого ряда  $C_6-C_{10}$  с максимумом, приходящимся на  $C_9$ , связано с результатом биodeградации парафинов. Второй ряд  $C_{12}-C_{20}$  с ярко выраженным преобладанием четных гомологов и максимумом, приходящимся на пальмитиновую кислоту ( $C_{16}$ ), своим происхождением обязан гидролизу природных жиров (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 отложений водных объектов Алтая характерно схожее распределение гомологов жирных кислот, в котором соединения первого ряда являются преобладающими. В подтверждение этому на рис. 5 в качестве примера представлено молекулярно-массовое распределение жирных кислот в ДО оз. Каимское.

Следующими по распространенности среди кислородорганических соединений в ДО 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 кислот ( $C_{17}$ ) (рис. 6). Ряд метилкетонов представлен соединениями  $C_{15}-C_{29}$ , среди которых также доминируют нечетные гомологи —  $C_{15}$  и  $C_{17}$  (рис. 7), 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 соедине-

ний 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 в пробах ДО водных объектов Республики Алтай. Основными классами являются углеводороды (*n*-алканы, нафтены, ароматические и полициклоароматические), карбоновые кислоты и их эфиры. В целом установленный уровень содержания органических компонентов в осадках свидетельствует о достаточно благоприятной экологической обстановке в данном регионе, а их качественный состав — об отсутствии опасных примесей.

## Литература

1. Леонова Г.А. Оценка современного экологического состояния озер Алтайского края по биогеохимическим критериям / Электронный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». 091. 2005. С. 954–972. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/091.pdf>
2. Методика идентификации органических соединений в смесевых композициях синтетиче-

**Ключевые слова:** донные отложения, ИК спектрометрия, хромато-масс-спектрометрия, *n*-алканы, полициклические ароматические углеводороды, кислородсодержащие соединения

ского и природного происхождения методом хромато-масс-спектрометрии. СТП СШЖИ 1232–2009, 2009. 3 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. Дзенс-Литовский А.И. Соляные озера СССР и их минеральные богатства. Л.: Недра, 1968. 118 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. Каюкова Г.П. Нефти и нефтепродукты — загрязнители почв. Попытки классификации по склонности к биодegradации / Г.П. Каюкова, А.З. Гаришина, К.В. Егорова, Л.З. Нигмедзянова, Г.В. Романов // Химия и технология топлив и масел, 1999. № 5. С. 37–43.

7. 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. М.: Изд-во МГУ, 1996. 192 с.

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

## ORGANIC COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF REPUBLIC ALTAI WATER BODIES

IR- and GC-mass spectrometries were used to determine quantitative and qualitative compositions of organic compounds in bottom sediments of water bodies of the Altai Republic. The features of composition and a molecular-mass distribution of alkanes, polyaromatic hydrocarbons, oxygen-containing compounds are investigated. It is shown that the general level of organic pollution of the bottom sediments of the water objects has moderate character and does not pose a serious ecological danger.

**Key words:** bottom sediments, IR spectrometry, gas chromatography mass spectrometry (GC/MS), alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, oxygen-containing compounds