

УДК 504.054

DOI: 10.15372/ChUR2023451

EDN: JJRPQV

Распространение в донных отложениях и почве арктической территории компонентов дизельного топлива после разлива

Н. А. ВОЛКОВА^{1,2}, О. В. СЕРЕБРЕННИКОВА¹, И. В. РУССКИХ¹, Н. А. КРАСНОЯРОВА¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: natalyav95@mail.ru

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Томский филиал,
Томск (Россия)

Аннотация

Методом газовой хромато-масс-спектрометрии изучены содержание и состав органических соединений донных отложений и почв, отобранных на арктической территории, пострадавшей от разлива дизельного топлива. Исследован состав дизельного топлива. Выявлено, что характерные для дизельного топлива группы соединений – *n*-алканы, полициклические ароматические углеводороды, алкилбензолы и триметилалкилбензолы, сесквитерпаны, стераны и гопаны – обнаружены в основном в образцах, отобранных по течению реки в 0.5–20 км от источника загрязнения. Самая высокая концентрация идентифицированных соединений отмечена в образцах донных отложений и почве в 20 км от разлива, что связано с особенностями строения русла и береговой линии реки. В образцах, отобранных на более удаленных участках от разлива (40–90 км), следы компонентов дизельного топлива обнаружены только в донных отложениях.

Ключевые слова: донные отложения, почва, дизельное топливо, органические соединения

ВВЕДЕНИЕ

С расширением и развитием топливно-энергетического комплекса актуальным становится вопрос влияния предприятий на окружающую среду [1]. Негативное воздействие оказывается в результате аварийных ситуаций и утечек органических веществ при обычной эксплуатации промышленных объектов [2, 3]. Последствия работы предприятий сказывается на огромных территориях, вызывая засоление, закисление, загрязнение почв, изменения гидрохимического режима и экологического состояния водных объектов [1]. При этом способность природных сред к самоочищению от загрязнителей в северных регионах относительно низкая в силу замедленности процессов энерго- и массообме-

на, что также представляет серьезную экологическую проблему [4].

Одной из основных групп загрязняющих веществ являются органические вещества. Источники поступления органических соединений в природные объекты достаточно разнообразны и могут быть как антропогенными, так и природными. К природным источникам относятся отмирающие организмы, лесные и торфяные пожары, атмосферные осадки. Выбросы и утечки с промышленных предприятий, транспортные выбросы и разливы нефтепродуктов, сельскохозяйственные и хозяйственно-бытовые отходы составляют группу антропогенных источников поступления загрязняющих веществ [5].

При попадании в водные объекты нефть и продукты ее переработки подвергаются раз-

личным химическим, физическим, биохимическим и механическим превращениям. Вещества сорбируются на взвешенных частицах и накапливаются в донных отложениях (ДО), которые являются наиболее информативными объектами исследования и служат индикаторами уровня загрязнения водоемов [6]. Как правило, накопление происходит в заиленных участках подпертых притоков, дельтах и эстуариях [7]. Донные отложения, сорбируя различные органические вещества, снижают их содержание в воде, в то же время служат вторичным источником загрязнения [6].

Одна из актуальных проблем настоящего времени – накопление загрязняющих веществ в ДО рек и почве на территориях, пострадавших от деятельности человека [7, 8]. Исследования, посвященные анализу антропогенных загрязнений окружающей среды, представлены в [9–11]. Цель настоящей работы заключается в изучении состава и зоны распространения органического вещества техногенного происхождения в ДО реки и в почве прибрежной полосы после разлива дизельного топлива (ДТ) на арктической территории (Красноярский край).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения состава органических соединений в водных объектах на арктической территории (Красноярский край), пострадавшей от разлива ДТ, отобраны образцы ДО реки по мере

удаленности их от разлива. Также отобран поверхностный слой почвы (0–10 см) на расстоянии 1–3 м от берега реки с целью исследования возможного влияния на ее состав разлива ДТ. Отобранные образцы предварительно высушены при комнатной температуре и измельчены. Экстракцией 7 % раствором метанола в хлороформе получены хлороформенные битумоиды. Углеводороды из экстрактов сконцентрированы методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия IV степени активности с использованием в качестве элюента гексана. Содержание и состав органического вещества в исследуемых образцах, а также в исходном ДТ, определяли с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, США). Индивидуальные соединения идентифицировали по библиотеке масс-спектров NIST-5. Качественное и количественное определение проводили по площадям пиков с использованием дейтероаценафтена ($C_{12}D_{10}$) в качестве внутреннего стандарта [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение особенностей состава отдельных нефтепродуктов позволяет идентифицировать и установить область их распространения в природных объектах [12].

В составе разлившегося ДТ были идентифицированы группы соединений, относительное содержание которых представлено на рис. 1: *n*-алканы состава C_{11} – C_{33} (*n*-Алк); изопреноид-

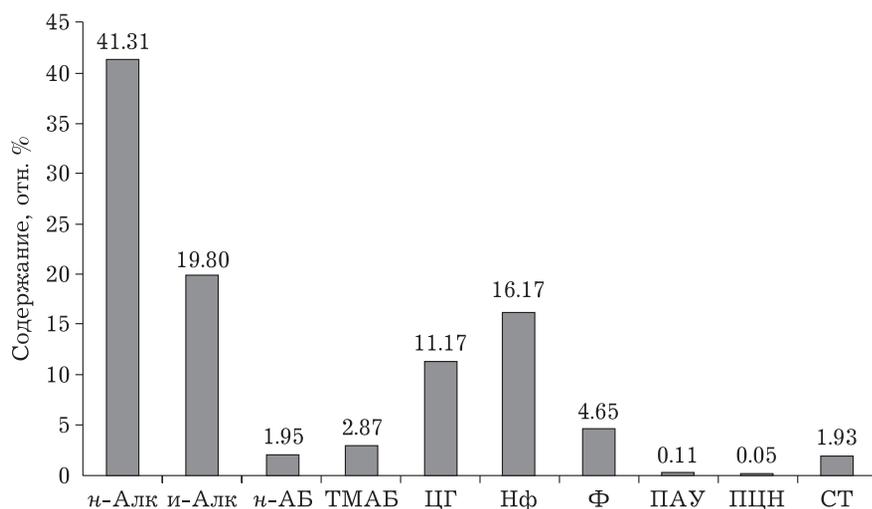


Рис. 1. Состав групп органических соединений в дизельном топливе. Усл. обозн.: *n*-Алк – *n*-алканы; и-Алк – изопреноидные алканы; *n*-АБ – *n*-алкилбензолы; ТМАБ – триметилалкилбензолы; ЦГ – циклогексаны; Нф – нафталины; Ф – фенантроны; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; ПЦН – полициклические нафтены; СТ – сесквитерпаны.

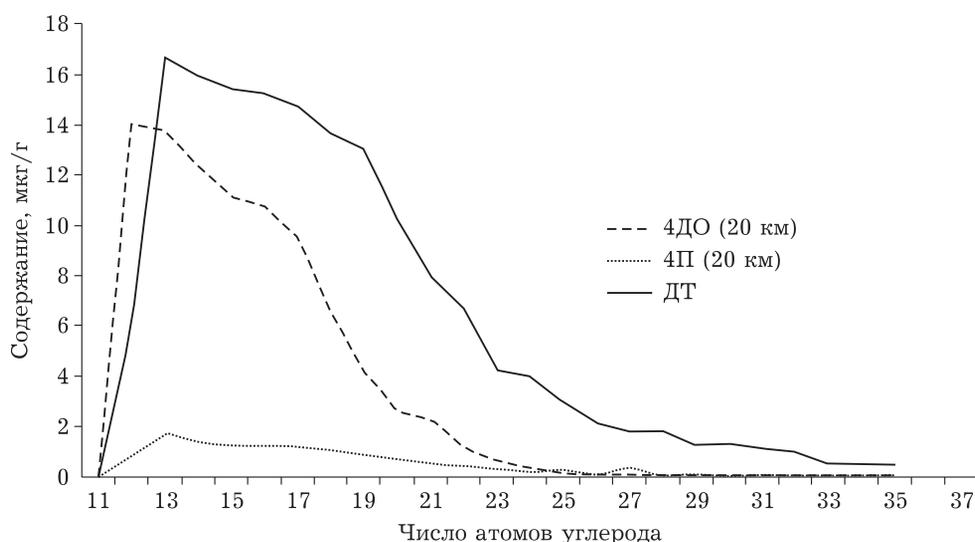


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в дизельном топливе (ДТ), почве (П) и донных отложениях (ДО). Здесь и на рис. 3–5: в скобках указано расстояние от места разлива.

ные алканы (и-Алк) состава $C_{14}-C_{20}$; циклогексаны (ЦГ) $C_{11}-C_{25}$; фенантрены (Ф), представленные фенантrenom, моно-, би- и триметилфенантренами; нафталины (Нф), включающие моно-, би- и триметилнафталины; полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), представленные флуорантеном, пиреном. Присутствуют *n*-алкилбензолы (*n*-АБ) $C_{12}-C_{25}$ и триметилалкилбензолы (ТМАБ) $C_{13}-C_{16}$, $C_{18}-C_{21}$ с длинным алкильным заместителем изопреноидного строения, которые редко встречаются в нефтепродуктах и являются основными маркерными соединениями разлившегося ДТ. Также обнаружены невысокие концентрации сесквитерпанов (СТ) C_{15} (дриманы) и C_{16} (гомодриманы) с преобладанием гомодриманов, полициклических нафтенов (ПЦН), включающих стераны (С) $C_{27}-C_{29}$ и гопаны (Г) C_{27} , $C_{29}-C_{33}$.

Основными соединениями ДТ являются *n*-алканы, молекулярно-массовое распределение которых показано на рис. 2. На долю *n*-алканов $C_{10}-C_{26}$ приходится около 50 %, содержание которых равномерно снижается от C_{12} (максимум на C_{11} и C_{12}) с ростом молекулярной массы до C_{20} и затем резко уменьшается до C_{33} (на алканы с $C_n > C_{20}$ приходится меньше 4 %).

Наличие в ДО и почвах маркерных соединений, отношение пристана к фитану, близкое к 1,2, пристана к *n*- C_{17} и фитана к *n*- C_{18} — каждое около 0,8, присутствие *n*-алканов до C_{20} без преобладания соединений с нечетным числом атомов углерода в молекуле (индекс CPI, Carbon Preference Index, близок к 1) позволяют идентифицировать в объектах исследуемой терри-

тории загрязнения, обусловленные разливом именно этого ДТ и определить область его распространения [13].

В табл. 1 представлены данные по содержанию групп углеводородов в ДО реки и почве по мере удаления от места разлива ДТ.

Во всех образцах ДО основной группой соединений являются *n*-алканы, молекулярно-массовое распределение которых представлено на рис. 3. Их среднее относительное содержание в ДО составляет около 58 %, в почвах — 60 % от общего количества идентифицированных соединений. Образцы ДО, отобранные в 0,5–2 км от места разлива (1ДО, 2ДО), имеют распределения *n*-алканов с максимумом в области $C_{13}-C_{17}$ и последующим снижением их концентрации до C_{21} (см. рис. 3, б), что указывает на наличие следов ДТ. Отдельно можно выделить образец 4ДО, в котором концентрация *n*-алканов высокая, распределение соответствует распределению *n*-алканов в ДТ (см. рис. 2). Ниже по течению (образец 5ДО) вид молекулярно-массового распределения *n*-алканов резко меняется — доминируют высокомолекулярные гомологи, что может свидетельствовать о небольшом вкладе ДТ и возможном загрязнении ДО преимущественно другими, более высококипящими видами нефтепродуктов. На расстоянии более 40 км от разлива в ДО содержится очень низкое количество *n*-алканов с преобладанием нечетных гомологов $C_{21}-C_{33}$ (см. рис. 3), характерных для водных и наземных растений.

Почвы, в отличие от ДО, обогащены растительным органическим материалом. Молеку-

ТАБЛИЦА 1

Содержание групп нефтяных углеводородов в донных отложениях (ДО) реки и почве (П) по пути распространения дизельного топлива, мкг/г

Углеводороды	Расстояние от источника загрязнения по течению реки											
	0.5 км		1-2 км		5-10 км		16-20 км		40-50 км		80-90 км	
	1ДО	1П	2ДО	2П	3ДО	3П	4ДО	4П	5ДО	5П	6ДО	6П
<i>n</i> -Алк	1.07	0.71	0.39	0.93	0.20	0.22	90.05	12.69	1.68	1.42	0.08	0.36
<i>i</i> -Алк	0.56	0.02	0.17	0.34	0.06	0.02	25.30	3.49	0.05	0.08	0.01	0.05
<i>n</i> -АБ	0.01	0.02	0.01	0.09	0.002	0.004	2.49	0.76	0.002	0.01	0.0001	0.01
ТМАБ	0.04	0.006	0.01	0.02	0.003	0.001	3.83	1.67	0.001	0	0.0003	0
ЦГ	0.05	0.10	0.01	0.12	0.002	0.01	19.87	3.39	0.07	0.19	0.0003	0.03
ΣПАУ:	0.32	0.21	0.11	0.17	0.02	0.09	8.48	1.86	0.13	0.08	0.05	0.06
Нф	0.12	0.03	0.04	0.06	0.004	0.007	6.32	1.13	0.04	0.02	0.007	0.02
Ф	0.1	0.14	0.03	0.1	0.01	0.06	2.13	0.7	0.07	0.05	0.02	0.03
Остальные ПАУ	0.1	0.04	0.04	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.003
Г	0.03	0.10	0.02	0.10	0	0.02	0.03	0.04	0.04	0.001	0.006	0.01
С	0.04	0.18	0.04	0.16	0	0.03	0.10	0.06	0.03	0	0.01	0
СТ	0.01	0.009	0.01	0.02	0.003	0.004	3.51	0.94	0.03	0.02	0.005	0.01
Сумма	2.17	1.5	0.79	2.01	0.32	0.39	153.68	24.9	2.05	1.79	0.14	0.53

Примечание. *n*-Алк – *n*-алканы; *i*-Алк – изопреноидные алканы; *n*-АБ – *n*-алкилбензолы; ТМАБ – триметилалкилбензолы; ЦГ – циклогексаны; Нф – нафталины; Ф – фенантрены; ПАУ – полициклические ароматические углеводороды; Г – гопаны; С – стераны; СТ – сесквитерпаны.

лярно-массовое распределение *n*-алканов в почвенных образцах 2П и 4П, представленное на рис. 2 и 4, имеет схожий характер. Максимальное содержание *n*-алканов приходится на C_{13} – C_{17} , что указывает на присутствие следов ДТ, наличие нечетных гомологов C_{25} – C_{29} – о вкладе наземной растительности. На более удаленных участках от разлива (образцы 5П, 6П) преобла-

дают нечетные алканы ряда C_{23} – C_{33} , которые свидетельствуют о вкладе высших растений, при этом гомологи C_{13} – C_{20} определены в небольших количествах (см. рис. 4).

Для подтверждения присутствия нефтепродуктов в исследуемых образцах был рассчитан индекс СРІ, характеризующий степень преобразования органического вещества (рис. 5). В об-

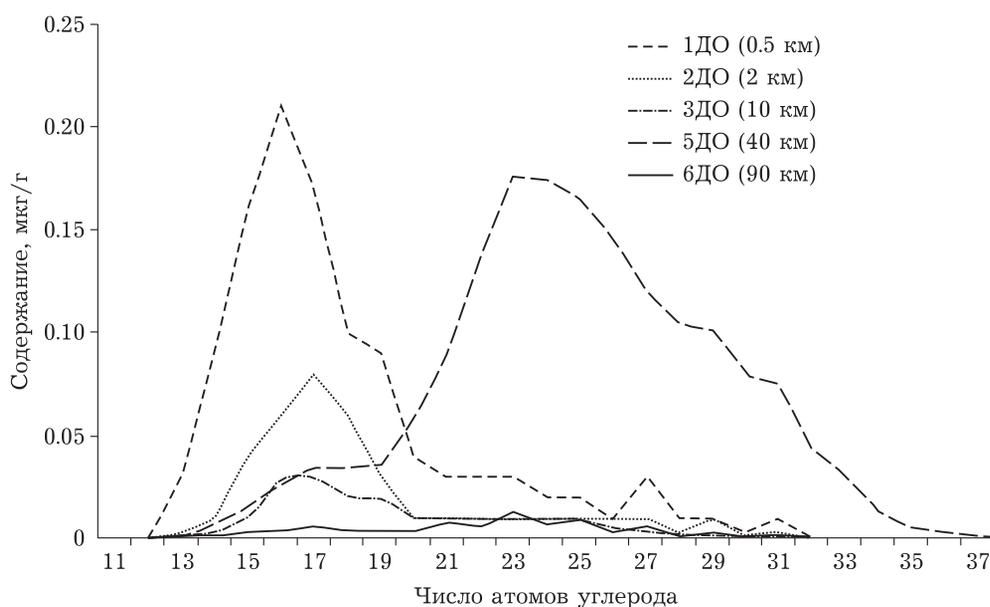


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в донных отложениях (ДО). Обозн. см. рис. 2.

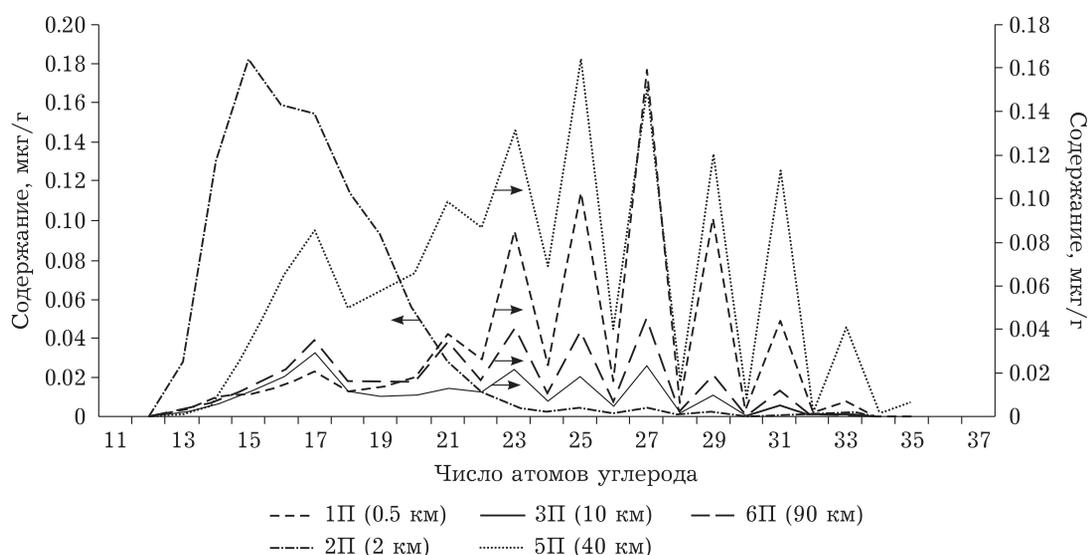


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в почве (П). Обозн. см. рис. 2.

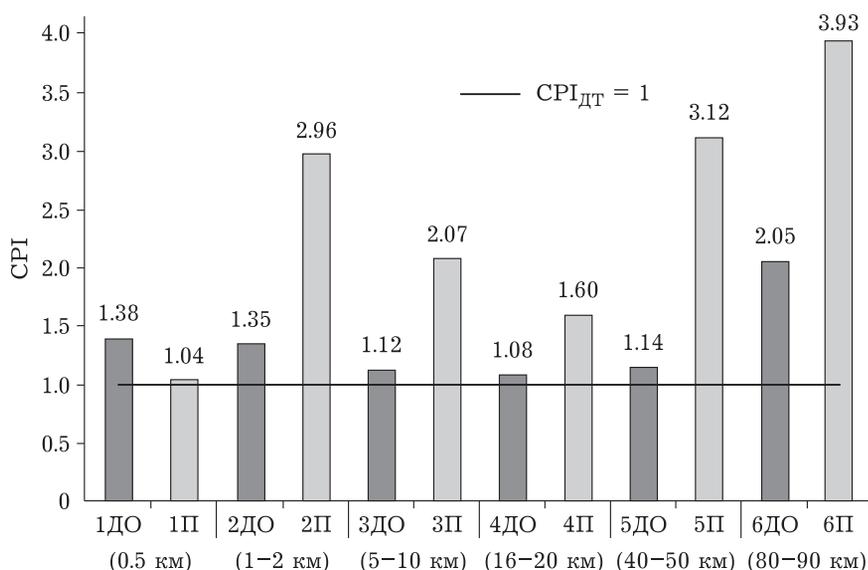


Рис. 5. Индекс CPI для дизельного топлива (ДТ), донных отложений (ДО) и почвы (П). Обозн. см. рис. 2.

разцах 1ДО и 2ДО, отобранных в 0.5–2 км от разлива, CPI равно 1.3, в образцах 3ДО, 4ДО и 5ДО значение CPI составляет в среднем 1.1, что свидетельствует о вкладе нефтяной составляющей в состав ОВ исследуемых объектов. При этом в образце 6ДО (90 км от разлива) CPI, равный 2.05, указывает на преимущественный вклад растительности.

Значения индекса CPI для почвенных образцов 1П (0.5 км от разлива) и 4П (20 км от разлива) равны 1.04 и 1.6 соответственно, что подтверждает вклад нефтяных компонентов в состав органического вещества. В остальных образцах, 2П и 3П, отобранных в 10 км от разлива, CPI составляет

2.9 и 2.1 соответственно, в образцах 5П и 6П – 3.1 и 3.9 соответственно, свидетельствуя о незначительном вкладе или об отсутствии нефтяного загрязнения этих объектов (см. рис. 5).

В целом содержание большинства классов соединений, характерных для ДТ, в ДО выше, чем в почвах (см. табл. 1). При этом содержание *n*-АБ и ЦГ в ДО определено в меньшем количестве, чем в почве. Наблюдается тенденция к накоплению веществ в 20 км от разлива нефтепродуктов, где зафиксирована максимальная концентрация как для ДО (ЦГ – 19.87 мкг/г, *n*-АБ – 2.49 мкг/г) в зоне заиленного края поймы, так и для почвы (ЦГ – 3 мкг/г, *n*-АБ –

2.49 мкг/г). По мере дальнейшего удаления от места разлива концентрация данных групп веществ уменьшается.

Индикаторными соединениями, подтверждающими наличие разлившегося ДТ в исследуемых природных объектах, являются арилизопреноиды – ТМАБ. Эти соединения в той или иной концентрации (рис. 6) присутствуют в большинстве изученных образцов. Максимальное количество ТМАБ зафиксировано в районе временного водотока у края поймы основного русла реки (образцы 4ДО и 4П) и составляет 3.83 и 1.67 мкг/г соответственно. Низкая концентрация ТМАБ определена в образцах 5ДО (0.001 мкг/г) и 6ДО (0.0003 мкг/г), отобранных в 40–90 км от места разлива ДТ. В соответствующих почвах (образцы 5П и 6П) ТМАБ отсутствуют. Эти результаты согласуются с полученными данными о составе *n*-алканов, указывающими на преимущественно иной источник загрязнения.

Суммарное количество ПАУ (Σ ПАУ), включающих в себя нафталины (Нф), фенантрены (Ф) и остальные ПАУ (антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бенз(а)пирен), по всей исследуемой территории варьирует от 0.003 до 8.48 мкг/г (см. табл. 1). Максимальная концентрация Σ ПАУ зафиксирована в 20 км от разлива и составляет

8.48 мкг/г (образец 4ДО) и 1.86 мкг/г (образец 4П). В 40–90 км от разлива содержание Σ ПАУ в исследуемых образцах существенно ниже и составляет в среднем 0.04 мкг/г. Достаточный вклад в содержание Σ ПАУ как в составе ДТ, так и в составе исследованных образцов ДО и почв вносят нафталины, несколько меньший – фенантрены. В среднем в почве выявлено 0.21 мкг/г нафталинов и 0.18 мкг/г фенантронов, а в ДО – 1.09 мкг/г нафталинов и 0.39 мкг/г фенантронов, что свидетельствует о преобладающем нефтяном генезисе [11]. В составе ДО и почв были идентифицированы в небольшом количестве высокомолекулярные ПАУ, представленные флуорантеном, пиреном, которые присутствуют во всех образцах, а в некоторых – кроме них обнаружены отсутствующие в ДТ хризен и бенз(а)пирен. Данные соединения могут поступать в объекты исследования в результате различных процессов, не связанных с разливом нефтепродуктов.

На удалении от источника загрязнения менее 40 км во всех исследованных образцах наблюдается преобладание стеранов над гопанами, что схоже с распределением данных соединений в ДТ. Содержание стеранов и гопанов выше в почве, чем в ДО. Вблизи разлива в по-

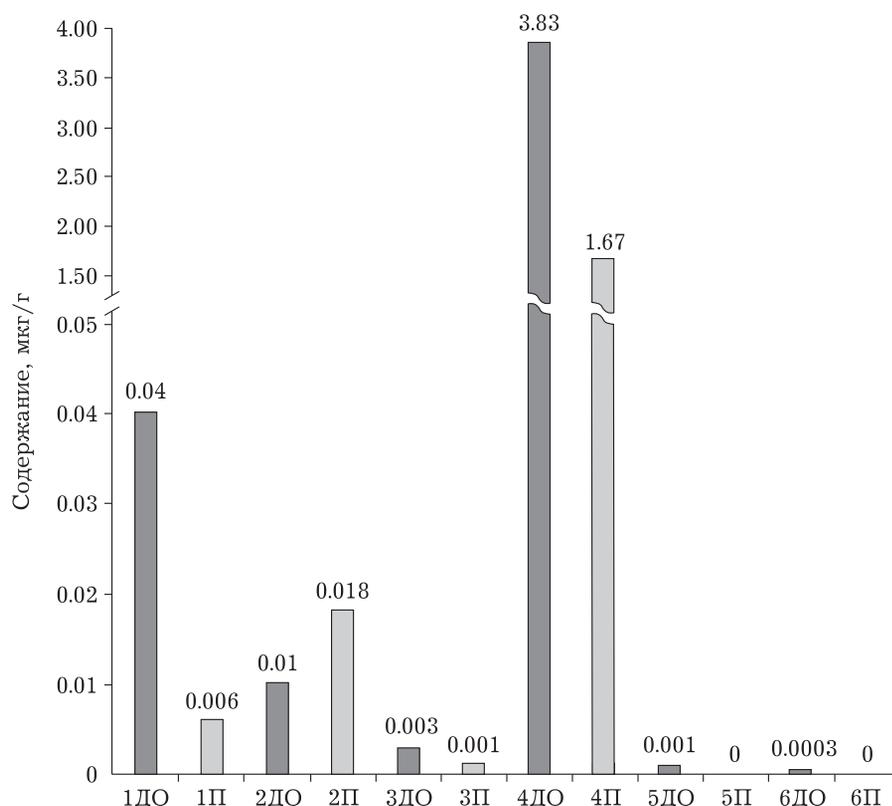


Рис. 6. Распределение триметилалкилбензолов в почве (П) и донных отложениях (ДО).

чвах зафиксирована наибольшая концентрация стеранов (0.18–0.16 мкг/г) и гопанов (0.10 мкг/г) (образцы 1П и 2П), в остальных образцах концентрация варьирует от 0.001 до 0.1 мкг/г для гопанов и от 0.03 до 0.18 мкг/г для стеранов (см. табл. 1). На более удаленном расстоянии от места разлива (40–90 км, образцы 5П и 6П) стеранов не выявлено. В соответствующих ДО концентрация стеранов составляет 0.01–0.1 мкг/г, гопанов – 0.01–0.04 мкг/г.

Сесквитерпаны с преобладанием в их составе гомодриманов обнаружены в почвах и ДО, отобранных на удалении от источника разлива менее 40 км, что подтверждает наличие в этих образцах следов ДТ. На более удаленных участках (40–90 км) в составе сесквитерпанов преобладают дриманы. В отличие от ДТ, содержание сесквитерпанов по отношению к ПЦН (сумма стеранов, гопанов) ниже в большинстве исследованных образцов, за исключением 4ДО и 4П, где концентрация сесквитерпанов на порядок выше, чем ПЦН. Низкая доля сесквитерпанов в ДО и почвах с пониженным общим содержанием соединений нефтяной природы может быть следствием меньшей адсорбируемости этих соединений минеральной фазой и большей миграционной способности по сравнению с ПЦН.

Все идентифицированные соединения являются характерными для разлившегося ДТ, область их распространения в ДО и почвах по исследуемой территории довольно обширна и составляет десятки километров. Наибольшие содержания всех идентифицированных соединений выявлены около места разлива и на расстоянии 20 км ниже по течению реки. В 40–90 км от разлива ДТ органические вещества нефтяной природы содержатся в ДО и почвах в меньшем количестве и в большинстве своем не соответствуют комплексу специфичных для ДТ признаков, частично сохраняющихся только в ДО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ состава органических соединений в ДО реки и в почвах прибрежной зоны показал, что входящие в состав разлившегося ДТ вещества способны накапливаться в исследованных объектах. По характерному для ДТ составу органических соединений была определена область их распространения.

Выявлено, что характерные признаки разлившегося ДТ, такие как наличие триметилалкилбензолов, повышенное содержание *n*-алканов состава C_{11} – C_{20} , преобладание нафталинов над

фенантренами, стеранов над гопанами, а также гомодриманов в составе сесквитерпанов, были обнаружены в основном в образцах, отобранных на расстоянии 0.5–20 км от источника загрязнения. Самая высокая концентрация соединений, присущих ДТ, отмечена в образцах ДО и почвы в 20 км от места разлива, что, вероятно, связано с гидрологическими особенностями места отбора. В образцах более удаленных участков значительного загрязнения нефтепродуктами не выявлено, т. е. в ДО и прибрежной почве происходит сорбция органических соединений, поступающих на расстояние 0.5–20 км по течению реки от места разлива ДТ, с последующим разбавлением и уменьшением их содержания в ДО и исчезновением в почвах на более удаленных участках (40–90 км от разлива).

Полученные результаты показывают целесообразность комплексного анализа состава органического вещества при мониторинге состояния объектов окружающей среды, пострадавших от разлива нефтепродуктов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (НИОКТР 121031500046-7), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Загрязнение водных объектов в районах воздействия топливно-энергетического комплекса // Метеорология и гидрология. 2003. № 4. С. 81–90.
- 2 Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Иларионов С. А., Макарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2008. 511 с.
- 3 Немировская И. А. Углеводороды в воде, взвешях, сестоне и донных осадках Белого моря в конце летнего периода // Водные ресурсы. 2009. Т. 36, № 1. С. 68–79.
- 4 Евдокимова Г. А., Мозгова Н. П., Корнейкова М. В., Ахтулова Е. М., Михайлова И. В. Воздействие загрязнения почв дизельным топливом на растения и ризосферную микробиоту на Кольском Севере // Агрохимия. 2007. № 12. С. 49–55.
- 5 Халиков И. С. Идентификация источников загрязнения объектов природной среды полициклическими ароматическими углеводородами с использованием молекулярных соотношений // Экологическая химия. 2018. Т. 27, № 2. С. 76–85.
- 6 Опекунова М. Г., Опекунов А. Ю., Кукушкин С. Ю., Арестова И. Ю. Индикаторы антропогенной нагрузки на природно-территориальные комплексы нефтегазоконденсатных месторождений Ямало-Ненецкого Автономного округа // Вестник СПбГУ. Сер. 7. Геология. География. 2007. № 1. С. 124–127.
- 7 Никаноров А. М., Страдомская А. Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 3. С. 337–344.

- 8 Островская Е. В., Колмыков Е. В., Холина О. И., Прони-на Т. С., Войнова М. В. Углеводородное загрязнение се-верно-западной части Каспийского моря // Юг России: Экология, развитие. 2016. Т. 11, № 1. С. 137–148.
- 9 Vane C. H., Kim A. W., Lopes dos Santos R. A., Hayes V. M. Contrasting sewage, emerging and persistent organic pol-lutants in sediment cores from the River Thames estuary, London, England, UK // Mar. Pollut. Bull. 2022. Vol. 175. Art. 113340.
- 10 Глязнецова Ю. С., Немировская И. А. Аварийный разлив дизельного топлива в Норильске // Природа. 2022. № 3. С. 27–38.
- 11 Глязнецова Ю. С., Немировская И. А., Флинт М. В. Изу-чение последствий аварийного разлива дизельного топ-лива в Норильске // Доклады Российской Академии Наук. Наука о земле. 2021. Т. 501, № 1. С. 113–118.
- 12 Русских И. В., Серебренникова О. В., Стрельникова Е. Б., Кадычагов П. Б., Иванов А. А. Идентификация загрязня-ющих компонентов в реке Оби в районах нефтедобы-чи // Журн. Сибир. федер. ун-та. Сер.: Химия, 2020. Т. 13, № 2. С. 157–166.
- 13 Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение неф-ти. М.: Мир, 1981. 504 с.