

УДК 543.38;543.51

DOI: 10.15372/KhUR2023453

EDN: MAUKDU

Динамика состава выбросов органических примесей с урбанизированных территорий Кузбасса в р. Томь

П. Б. КАДЫЧАГОВ, И. В. РУССКИХ, Е. Б. СТРЕЛЬНИКОВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: pkad@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Методом хромато-масс-спектрометрии определены состав и распределение органических соединений в донных отложениях р. Томи в районе г. Юрги (Кемеровская область – Кузбасс) в 1995, 2005 и 2018 гг. В состав входили углеводороды (*n*-алканы, изоалканы, нафтенy, алкилбензолы и полициклические ароматические углеводороды), кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты и их этиловые и пропиловые эфиры). Приведены данные по групповому составу наиболее опасных загрязнителей – полициклических ароматических углеводородов. Установлен характер изменений техногенной нагрузки предприятий Кузбасса на речную систему в разные годы. Наибольший вклад в загрязнение бассейна р. Томи пришелся на 2005 г. Он напрямую связан с производственной активностью предприятий Кузбасса.

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

ВВЕДЕНИЕ

В Западной Сибири в бассейне р. Томи расположен один из крупнейших промышленных регионов России – Кузбасс (Кемеровская обл.), где сосредоточены предприятия машиностроения, химической и коксохимической, горнодобывающей промышленности, металлургии. Город Юрга расположен в Кемеровской обл. ниже всех по течению р. Томи. Состав органических примесей в речную систему в этом месте будет характеризовать суммарные выбросы предприятиями Кузбасса в р. Томь, и далее в р. Обь, и в конечном счете в Северный Ледовитый океан.

Информативность донных проб значительно выше, чем водных, за счет процесса адсорбции органических и неорганических компонентов [1]. Донные осадки являются депонирующей средой, и их химический состав отражает долгосрочные закономерности. Это непростая всеохватывающая система, образованная нанесе-

нием и отложением на дно водоемов разных неорганических и органических веществ в результате физических, химических и биологических процессов. Оценка загрязнения донных отложений (ДО) существенно затруднена тем, что для них отсутствует понятие “предельно допустимые концентрации” (ПДК) нефтепродуктов [2]. Однако на региональном уровне такие оценки существуют [3]. Установление геохимических показателей качества вод и ДО необходимо для оценки антропогенной нагрузки на водные объекты. В настоящее время подобные работы публикуются, но в них подробно не рассматриваются наиболее опасные для данного региона органические загрязнители – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [4, 5]. Кроме того, интерес представляет динамика состава ПАУ за длительный период, что и обусловило актуальность исследования.

Цель работы – определение состава органических загрязнителей р. Томи за период 1995–

2018 гг. для оценки динамики экологического состояния Кузнецкого угольного бассейна региона Кемеровская область – Кузбасс.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В 1995, 2005 и 2018 гг. были организованы экспедиции с целью отбора проб ДО для мониторинга экологического состояния Кузбасса. Пробы отбирались в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 в одном и том же месте ниже Юргинского городского канализационного коллектора – в районе железнодорожного моста (55.75489°N, 84.92545°E). Результаты исследований 1995 и 2005 гг. опубликованы [6, 7].

Анализ компонентного состава органических соединений в ДО проводили с помощью хромато-масс-спектрометрического метода (ГХ-МС). В 1995 и 2005 гг. работа выполнена с использованием квадрупольного хромато-масс-спектрометра R-10-10C (Nermag, Франция). В приборе использован принцип присоединения капиллярной колонки к масс-анализатору без применения сепаратора. Режимы работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка SUPELCO (внутренний диаметр 0.32 мм, длина 30 м, неподвижная фаза – SPB-5), газ-носитель – гелий, давление на входе 0.5 атм, температура испарителя 250 °С, температура интерфейса 250 °С. Программа нагрева термостата хроматографа: начальная температура 70 °С, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 5 °С/мин до максимальной температуры 280 °С с последующей выдержкой в изотермических условиях 30 мин. Режим ра-

боты масс-спектрометра: метод ионизации – электронный, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизационной камеры 230 °С, диапазон регистрируемых масс – 33–400 а. е. м., длительность развертки спектра 0.4 с.

В 2018 г. анализ проводили с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, Германия), аттестованного с погрешностью определения не более 5 %, предоставленного Центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН, Томск). Режим работы хроматографа: кварцевая капиллярная хроматографическая колонка Thermo Scientific (внутренний диаметр 0.25 мм, длина 30 м, неподвижная фаза – TR-5MS), газ-носитель – гелий, расход газа 1.0 мл/мин, температура испарителя 270 °С, температура интерфейса 250 °С, программа нагрева термостата хроматографа: начальная температура 80 °С, изотерма в течение 2 мин, затем нагрев со скоростью 3 °С/мин до максимальной температуры 300 °С с последующей выдержкой в изотермических условиях 25 мин. Режим масс-спектрометра: метод ионизации – электронный, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизационной камеры 250 °С, диапазон регистрируемых масс – 50–500 а. е. м., длительность развертки спектра 1 с.

Хроматограммы органических компонентов строили по общему ионному току (TIC) и характеристическим фрагментным ионам (SIM). Идентификацию соединений проводили компьютерным поиском в библиотеках, для чего в 1995 и 2005 гг. использовали компьютерную библиотеку масс-спектров EPA-NIH (USA), насчитывающую около 34 тыс. наименований, а в 2018 г. – библиотеку Национального института стандартов NIST-05 (более 200 тыс. наименований). Количественные расчеты проводили по площадям соответствующих хроматографических пиков с использованием дейтероацетонафта (C₁₂D₁₀) в качестве внутреннего стандарта. Чувствительности использованных приборов R-10-10C и DFS различаются, у квадрупольного хромато-масс-спектрометра R-10-10C она меньше – 500 пг, но этого вполне достаточно для уверенного определения компонентов загрязнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание наиболее значимых групп органических соединений в ДО р. Томи в районе г. Юрги по годам отбора приведено в табл. 1. Наибольшее суммарное содержание органиче-

ТАБЛИЦА 1

Содержание органических компонентов в донных отложениях, мг/кг

Соединение	Год отбора		
	1995	2005	2018
n-Алканы C ₁₀ –C ₂₀	0.28	4.13	0.16
n-Алканы C ₂₁ –C ₃₄	0.27	3.64	0.46
Изоалканы	0.33	3.91	0.51
Нафтенy	0.31	2.27	0.78
Алкилбензолы	0	0.11	0.07
ПАУ*	2.50	5.05	2.95
Карбоновые кислоты	10.04	1.63	0.31
Этиловые эфиры	0.35	0.08	0.01
Пропиловые эфиры	0.14	0.03	0.06
Сумма	14.22	20.85	4.80

*Полициклические ароматические углеводороды.

ских компонентов приходится на 2005 г., а наименьшее – на 2018 г. К техногенным компонентам относятся ПАУ, алкилбензолы, циклоалканы (нафтенy), триалкилфосфаты и частично алканы, стеринy и некоторые кислородсодержащие соединения [8]. Наиболее токсичными для окружающей среды являются ПАУ [9]. Источники ПАУ – атмосферные выбросы продуктов сгорания (транспорт, предприятия топливной энергетики, металлургии, коксохимии) и разлив нефтепродуктов [10]. Максимальное содержание ПАУ приходится на 2005 г. Содержание ПАУ в зависимости от количества циклов в молекуле представлено на диаграмме (рис. 1).

Бициклические ароматические углеводороды включают нафталины и бифенилы, трициклические – фенантрены и антрацены, аценафтены, флуорены, тетрациклические – бензфенантрены, бензантрацены, флуорантены, пирены, пентациклические – бензфлуорантены, бензпирены, перилен, а гексациклические – дибензпирены, коронен. Наиболее широко ПАУ представлены в пробе ДО 2005 г. (табл. 2). Среди бициклических преобладают нафталины (0.242 мг/кг) против бифенилов (0.047 мг/кг). Кроме самого бифенила присутствуют его метилзамещенные гомологи в количестве чуть меньшем, чем родоначальник ряда. Гомологический ряд нафталенов шире – от незамещенного (голаядерного) до содержащего пять атомов углерода в заместителях. Основное количество приходится на сам нафталин, а также метил- и диметилнафталины. Из трициклических меньше всего аценафтена (0.014 мг/кг) – единственного представителя своего ряда. Несколько больше флуоренов (0.059 мг/кг), кроме голаядерного представлены еще метилзамещенные гомологи, но их вдвое меньше. Наибольший вклад в содержание трициклических ПАУ вносят фенантрены и антрацены – 0.276 мг/кг в сумме. Фенантренов приблизительно в 4 раза больше, чем антраценов. Оба класса представлены родоначальниками, а также метил- и диметилпроизводными. Хотя содержание каждого из производных небольшое, в сумме вклад изомеров как моно-, так и диметилпроизводных на уровне голаядерных представителей классов. В порядке убывания по содержанию тетрациклические ПАУ распределились следующим образом: бензфенантрены + бензантрацены (0.736 мг/кг) > флуорантены (0.389 мг/кг) > пирены (0.368 мг/кг). Все эти классы представлены родоначальниками и только метил- и диметилпроизводными. Бензфенантрены и бензантрацены объединены, по-

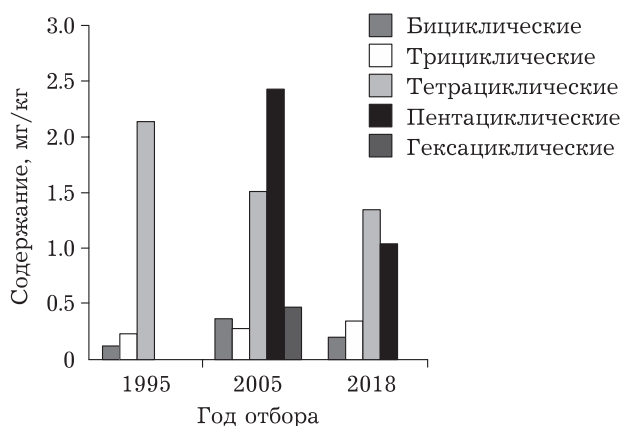


Рис. 1. Распределение би-, три-, тетра-, пента-, гексациклических ароматических углеводородов в донных отложениях р. Томи.

скольку разделить на хроматограмме производные не представляется возможным, да и не ставилась такая задача. К тому же метилпроизводных в 2.5 раза меньше, чем голаядерных представителей класса, а диметилпроизводных – в 3 раза меньше. У флуорантенов и пиренов производных тоже меньше, но разность не столь велика – в 1.7 и 1.6 раза соответственно. Среди пентациклических ПАУ определены в порядке убывания по количеству: бензфлуорантены (0.432 мг/кг) > бензпирены (0.358 мг/кг) > ди-

ТАБЛИЦА 2

Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) по классам в донных отложениях в районе г. Юрги и в устье р. Томи

Класс соединений	Содержание ПАУ		Соотношение ПАУ, %
	г. Юрга, мг/кг	Устье р. Томи, мг/кг	
Нафталины	0.242	0.080	33
Бифенилы	0.047	0.008	18
Аценафтены	0.014	0.002	11
Флуорены	0.059	0.011	18
Фенантрены	0.276	0.065	24
Флуорантены	0.389	0.177	46
Пирены	0.368	0.119	32
Бензфенантрены	0.736	0.336	46
Бензфлуорантены	1.069	0.527	49
Бензпирены	0.358	0.155	43
Перилен	0.079	0.026	33
Бензо[ghi]перилены	0.597	0.231	39
Дибензфенантрены	0.324	0.145	45
Коронен	0.027	0.006	23
Дибензфлуорантены	0.447	0.133	30
Всего ПАУ	5.033	2.021	40

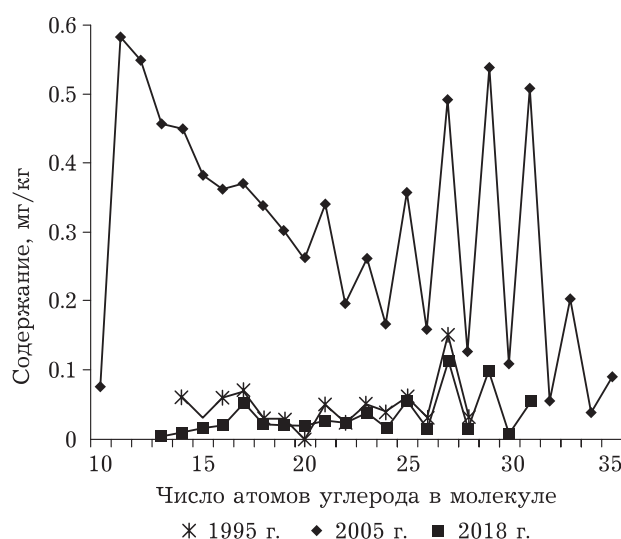


Рис. 2. Распределение содержания *n*-алканов в донных отложениях р. Томи в районе г. Юрги в разные годы.

бензфенантрены + дибензантрацены (0,324 мг/кг в сумме) > перилен (0,079 мг/кг). Содержание их метилпроизводных в сумме составило 0,418 мг/кг, а диметил- – 0,219 мг/кг. Наибольший вклад среди гексациклических ПАУ приходится на голаядерные изомеры дибензфлуорантена, дибензпирена – 0,447 мг/кг в сумме. На долю изомеров бензоперилена приходится 0,336 мг/кг, а его метил- и диметилпроизводных – 0,126 и 0,134 мг/кг соответственно. Меньше всего коронена – 0,027 мг/кг.

Основной вклад в выбросы в р. Томь (см. рис. 1) вносят тетра- и пентациклические ПАУ. Если источником би- и трициклических ПАУ являются нефтепродукты, то тетра- и пентациклические в основном пирогенного происхождения – продукты сгорания твердого топлива и тяжелых нефтепродуктов. Тетра- и пентациклические ПАУ могут входить в состав нефтепродуктов, но их содержание обычно значительно ниже, чем углеводородов с двумя или тремя ароматическими кольцами в молекуле. Следовательно их вклад (тетра- и пентациклических ПАУ нефтяного происхождения) в загрязнение ДО р. Томи по сравнению с пирогенными незначителен.

Чтобы оценить ущерб, который наносят ПАУ природе, необходимо наличие какого-либо норматива. В отечественных нормативных документах ПДК для ПАУ в ДО ни для индивидуальных соединений, ни для групп не установлена. За рубежом такой норматив есть – допустимая концентрация суммы десяти ПАУ составляет 1,0 мкг/г [11]. Поскольку в эти десять соедине-

ний входят наиболее распространенные тетра- и пентациклические ПАУ, то из диаграммы следует, что содержание этих соединений в ДО р. Томи в районе г. Юрги почти во всех пробах превышает допустимую концентрацию.

Известно, что преобладание легких парафинов (до C₂₀) над тяжелыми характерно для свежих (недеградированных) нефтепродуктов [12]. Не преобладание, но значительный вклад характерен для образцов 2005 г. Отсюда следует, что при относительно хорошей растворимости этих соединений в воде, высокий уровень загрязненности ими ДО можно объяснить только постоянным притоком. Характерное преобладание нечетных *n*-алканов над четными в области C₂₅–C₃₁ свидетельствует о значительном вкладе *n*-алканов растительного происхождения [13]. Эту картину мы наблюдали для всех исследованных образцов.

Кислородсодержащие соединения представлены во всех образцах в основном карбоновыми кислотами, метиловыми, этиловыми и изопропиловыми эфирами этих кислот. Для них, как и для тяжелых *n*-алканов, характерно пилообразное распределение гомологов в классе с преобладанием нечетных (имеется ввиду число атомов углерода в молекуле) – у метиловых и изопропиловых эфиров, и четных – у этиловых эфиров и кислот. Наибольший вклад во всех этих классах приходится на миристиновую, пальмитиновую, стеариновую кислоты и, соответственно, на мирилаты, пальмитаты и стеараты. Максимальное содержание у пальмитиновой кислоты и пальмитатов. Совпадение распределения гомологов эфиров с соответствующими гомологами кислот подразумевает генетическую связь между этими классами органических соединений, где предшественниками являются кислоты. Отсюда следует, что распределение гомологов в перечисленных классах соединений свидетельствует о природном их происхождении [14, 15]. Кроме того, присутствуют *n*-альдегиды и *n*-алканоны-2 с таким же пилообразным распределением гомологов в классе, как и у эфиров и кислот. Их происхождение также является биогенным [16].

Если рассматривать только техногенную составляющую загрязнения ДО органическими соединениями, то наибольший вклад сюда вносят нефтепродукты (легкие *n*- и изоалканы, нафтены, алкилбензолы, би- и трициклические ПАУ), а также пирогенные загрязнители (тетра- и более циклические ПАУ). Из приведенных, алкилбензолы подробно не рассматрива-

лись из-за незначительного их содержания. Изоалканы и нафтенy повторяют временное распределение содержания, как и *n*-алканы, но не имеют такого четкого разделения на техногенную и биогенную составляющие.

Наибольшая техногенная нагрузка на экологическое состояние речной среды в данном регионе приходится на 2005 г. Меньшая нагрузка в 1995 г. связана, по-видимому, с экономической ситуацией в стране в целом и в соответствующих отраслях промышленности, в частности, в 90-е годы. Практически отсутствие тяжелых пирогенных ПАУ свидетельствует о том, что металлургические и другие предприятия, связанные со сжиганием твердого и тяжелого нефтяного топлива, не работали. Как видно из представленного материала, 13 лет, прошедшие с 2005 г., благотворно отразились на экологической обстановке речной системы, следовательно и региона в целом. Этому способствовало закрытие ряда нерентабельных шахт и предприятий, введение экологических паспортов на опасных объектах и другие мероприятия по улучшению экологической обстановки.

Между г. Юргой и устьем р. Томи около 150 км. Не все загрязнения, которые попадают в Кузбассе в р. Томь, доходят до р. Оби. Ниже Юрги по течению р. Томи из городов находятся только Томск и Северск. Эти города не имеют значимой топливно-энергетической или металлургической промышленности. Поэтому вклад их в загрязнение реки такими стойкими органическими примесями, как ПАУ, по сравнению с Кузбассом незначителен. Если оценивать вред, наносимый Кузбассом водной системе обского бассейна, то нужно учитывать разную устойчивость классов ПАУ в условиях реки. Такая оценка устойчивости проведена на примере наиболее представительных по содержанию проб ДО, отобранных в 2005 г. Содержание каждого класса ПАУ ДО из района г. Юрги сравнивалось с соответствующими классами ПАУ из ДО устья Томи. Содержания ПАУ, а также их процентные соотношения в указанных местах отбора приведены в табл. 2.

Более легкие би- и трициклические ПАУ оказались менее устойчивыми в водной среде и потеряли по массе от 67 (нафталины) до 89 % (аценафтенy). Большую устойчивость продемонстрировали и более опасные для окружающей среды тяжелые ПАУ. Ряд соединений, принадлежащих классам тетра- и пентациклических ПАУ, имеют значительную канцерогенную токсичность [17]. Экстраполируя приведенные в табл. 2 соотношения на данные 1995 и

2018 гг., получаем суммарное загрязнение ПАУ донных отложений устья р. Томи – 1.00 и 1.18 мг/кг соответственно. Для сравнения ПДК бенз[а]пирена в почве составляет всего 0.02 мг/кг [18]. Таким образом, поскольку значительная доля в ДО приходится на тяжелые ПАУ, это свидетельствует о накоплении ПАУ в устье р. Томи из-за переноса этих соединений на большие расстояния по речной системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экономика нашей страны после распада СССР прошла через периоды падения, стагнации и роста. Это отразилось на состоянии различных отраслей промышленности, что, в свою очередь, сказалось на окружающей среде. Последствия экономических изменений прослеживаются по качественному и количественному составу загрязнителей речной среды. Из напрямую связанных с техногенными источниками загрязнения рассмотрены легкие *n*-алканы и ПАУ в ДО р. Томи на территории Кузбасса. Если первые значимо проявились в образце ДО 2005 г., то ПАУ прослеживаются во всех образцах, отобранных в 1995, 2005 и 2018 гг. Это свидетельствует, что наибольший вклад в загрязнение бассейна р. Томи пришелся на 2005 г. Он напрямую связан с производственной активностью предприятий Кузбасса. Выводы об остановке предприятий Кузбасса в 1995 г., а также реструктуризации промышленности и уменьшении выбросов в 2018 г. сделаны именно по содержанию ПАУ в ДО.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Паничева Л. П., Кремлева Т. А., Волкова С. С. Аккумуляция нефтепродуктов донными отложениями в фоновых водоемах Западной Сибири // Вестн. Тюменского гос. ун-та. 2013. № 12. С. 204–211.
- 2 Куракина Н. И., Шлыгина Н. С. Оценка состояния донных отложений по результатам контрольных измерений концентраций загрязняющих веществ в восточной части Финского залива // Изв. СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2017. № 4. С. 72–78.
- 3 Региональный норматив “Нормы и критерии оценки загрязненности донных отложений в водных объектах Санкт-Петербурга”. СПб.: ОАО “Ленморниипроект”, 1996. 20 с.
- 4 Захарина К. Э., Арустамов Э. А. О показателях оценки загрязнения окружающей природной и жилой среды Кемеровской области // Отходы и ресурсы. 2017. Т. 4, № 4. 08RRO417. С. 1–10.

- 5 Герасимова Н. Н. Анализ загрязнения поверхностных вод Кемеровской области на примере р. Томи // Вестн. Томского гос. ун-та. 2012. № 355. С. 157–160.
- 6 Turov Yu. P., Kadychagov P. B., Guznyaeva M. Yu. Organic pollutants of the Tom river basin // 18 International meeting on organic geochemistry. Maastricht, 1997. P. 877–878.
- 7 Кадычагов П. Б., Русских И. В., Белицкая Е. А. Особенности распределения органических примесей в природных водах и донных осадках бассейна реки Томи // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2008. № 7. С. 35–40.
- 8 Янин Е. П. Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек // Экологическая экспертиза. 2004. № 4. С. 42–64.
- 9 Malawska M., Ekonomiuk A., Wilkomirski B. Polycyclic aromatic hydrocarbons in peat cores from southern Poland: Distribution in stratigraphic profiles as an indicator of PAH sources // Mires and Peat. 2006. Vol. 1. Art. 5.
- 10 Ровинский Ф. Я., Теплицкая Т. А., Алексеева Т. А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 224 с.
- 11 МУК 4.1.663-97 “Определение массовой концентрации органических соединений в воде методом хромато-масс-спектрометрии”. М.: ИИЦ Минздрава России, 1997.
- 12 Зарецкас С. А., Немировская И. А. Изучение углеводов для оценки загрязненности аквасистем (на примере р. Вильняле) // Водные ресурсы. 1991. № 3. С. 136–144.
- 13 Pearson E. J., Farrimond P., Juggins S. Lipid geochemistry of lake sediments from semiarid Spain: Relationships with source inputs and environmental factors // Organic Geochem. 2007. Vol. 38. P. 1169–1195.
- 14 Cranwell P. A., Eglinton G., Robinson N. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments // Organic Geochemistry. 1987. Vol. 11. P. 513–527.
- 15 Meyers P. A., Ishiwatari R. Lacustrine organic geochemistry – An overview of indicators of organic-matter sources and diagenesis in lake-sediments // Organic Geochem. 1993. Vol. 20. P. 867–900.
- 16 Серебrenникова О. В., Стрельникова Е. Б., Русских И. В. Особенности состава органических соединений донных отложений озер таежных и степных районов Сибири // Геохимия. 2017. № 12. С. 1100–1114.
- 17 Коптюг В. А., Аншиц А. Г., Савинов В. И., Суздорф А. Р., Морозов С. В., Куртеева Л. И., Верещагин С. Н., Фризоргер В. А., Аншиц Н. Н., Кран М. И. Экологический риск производства алюминия в электролизерах Содерберга: оценка и управление. Образование основных продуктов термохимического превращения среднетемпературных пеков в условиях замедленного пиролиза и оценка их канцерогенной опасности // Химия уст. разв. 1997. Т. 5, № 6. С. 553–567.
- 18 ГН 2.1.7.2041-06 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве” [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ruso.systems/wp-content/uploads/2017/01/86.GN2_1.7.2041-06.pdf (дата обращения: 25.01.2023).