

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕФТЕПРОДУКТАМИ ВОДЫ Р. ТЕМЕРНИК И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА Р. ДОН

В.Е. Котова, Ю.А. Андреев, О.А. Михайленко, И.А. Рязанцева

Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону

Valentina.E.Kotova@gmail.com, y.andreev@gidrohim.com, o.mikhayllenko@gmail.com,
ladamx@mail.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению загрязнения нефтепродуктами р. Темерник и р. Дон. С этой целью в пробах воды были определены массовые концентрации нефтепродуктов, включая отдельно полициклические ароматические углеводороды и алифатические углеводороды, а также измерено содержание органических веществ (по ХПК).

Ключевые слова: нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), алифатические углеводороды, химическое потребление кислорода (ХПК), река Темерник, река Дон.

Нефтепродукты (НП) относятся к числу наиболее распространенных органических загрязняющих веществ, вызывающих тяжелые экологические последствия при поступлении в окружающую среду. В водных объектах нефтепродукты представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь веществ, основной группой которой являются углеводороды, составляющие преобладающую (до 90 %) часть [1].

Нефтепродукты – это интегральный показатель, отражающий суммарное содержание неполярных или слабополярных углеводородов. Таким образом, помимо нефтяных компонентов в результаты определения содержания нефтепродуктов могут быть включены и природные углеводороды в виде рассеянного органического вещества и специфических органических веществ растительного происхождения [2].

Река Темерник является правым притоком р. Дон и большая часть ее протекает через г. Ростов-на-Дону. Значительное антропогенное влияние сопряжено с высоким уровнем загрязненности реки. Одними из основных загрязняющих р. Темерник веществ являются НП.

Цель данной работы – изучение компонентного состава нефтепродуктов в воде р. Темерник и ее влияния на р. Дон.

Для характеристики загрязненности воды определяли массовые концентрации НП; 15 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ): нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бензо[а]антрацен, хризен, бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен, дибензо[а, h]антрацен, бензо[gh, i]перилен, индено[1,2,3-cd]пирен; алифатических углеводородов (АУ) ($C_{10}H_{22}$ – $C_{25}H_{52}$) и химическое

потребление кислорода (ХПК) как интегральный показатель содержания всех органических веществ. Для некоторых показателей установлены нормативы качества (предельно допустимые концентрации) для воды разных водных объектов, которые представлены в таблице 1.

По показателю ХПК значения не должны превышать 15 мг/дм³ для воды поверхностных водисточников, используемых для рекреационного водопользования, а также в черте населенных мест [3].

В качестве объектов исследования использовали пробы воды, отобранные в мае 2021 г. из нескольких районов р. Темерник с высоким антропогенным влиянием, а также из р. Дон выше и ниже впадения р. Темерник. Схема мест отбора проб приведена на рис. 1. При отборе вода во всех пробах была с высокой мутностью, а также с присутствием значительной взвеси фитопланктона; в устьевом участке р. Темерник имела место нефтяная пленка на поверхности.



Рис. 1. Места отбора проб воды в р. Темерник и р. Дон

Таблица 1. Предельно допустимые концентрации компонентов нефтепродуктов в водах различного типа [3; 4]

Показатель	Предельно допустимая концентрация для вод			
	подземных и поверхностных водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования		рыбохозяйственного значения	
	значение, мг/л	класс опасности*	значение, мг/л	класс опасности
Нафталин	0,01	4	0,004	3
Бензо[а]пирен	0,00001, к	1	–	–
Нефть, в том числе многосернистая	$\frac{0,3}{0,1}$	4	–	–
Нефть и нефтепродукты в растворенном и эмульгированном состоянии	–	–	0,05	3

*Класс опасности вещества: 1 класс – чрезвычайно опасные; 3 класс – умеренно опасные; 4 класс – малоопасные; к – канцероген.

Таблица 2. Массовые концентрации НП, ПАУ, АУ и ХПК в р. Темерник и р. Дон

Показатель, единицы измерения	Массовые концентрации для точек отбора					
	Кратность превышения ПДК					
	1	2	3	4	5	6
ХПК, мг/л	$\frac{21,4}{1,4}$	$\frac{23,8}{1,6}$	$\frac{26,3}{1,8}$	$\frac{34,4}{2,3}$	$\frac{18,7}{1,2}$	$\frac{29,5}{2,0}$
НП, мг/л	$\frac{0,18}{3,6}$	$\frac{0,14}{2,8}$	$\frac{0,20}{4,0}$	$\frac{6,0}{120}$	$\frac{0,08}{1,6}$	$\frac{0,16}{3,2}$
АУ* _{сум} , мкг/л	11	10	18	12	12	8,2
ПАУ _{сум} , мкг/л	0,18	0,26	0,17	2,9	0,03	0,13
Нафталин, нг/л	13	13	5,0	н.о.	5,2	1,6
Бензо[а]пирен, нг/л	3,2	$\frac{13}{1,3}$	8,5	$\frac{58}{5,8}$	1,3	$\frac{13}{1,3}$

* АУ_{сум} – суммарная концентрация АУ C₁₃H₂₈-C₂₅H₅₂; ПАУ_{сум} – суммарная концентрация приоритетных ПАУ; н.о. – массовая концентрация находится ниже предела обнаружения

Определение НП в воде выполняли способом, основанным на экстракции проб четыреххлористым углеродом, хроматографическом выделении группы углеводородов и измерении интенсивности их поглощения в ИК-области [5]. Способ подготовки проб воды для определения групп ПАУ и АУ заключался в экстракционном извлечении смесью органических растворителей при высаливании; разделении сконцентрированных экстрактов на фракции изучаемых групп методом колоночной хроматографии на силикагеле [6] и хроматографическом анализе. Определение ПАУ в воде проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием, а АУ – методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Для определения ХПК использовали титриметрический

метод после предварительной минерализации проб воды в термореакторе [7].

Результаты определения показателей в изучаемых объектах представлены в таблице 2.

Значения ХПК на протяжении р. Темерник от Северного вдхр. до района моста Текучева увеличивались незначительно, максимальное превышение ПДК зафиксировано на устьевом участке реки; для р. Дон отмечено значимое увеличение ниже впадения р. Темерник.

Превышение ПДК по показателю НП отмечено для всех районов обеих рек: для р. Темерник кратности превышения ПДК составили от 2,8 до 120, для р. Дон – от 1,6 до 3,2. В целом распределение концентраций НП схоже с изменением ХПК.

Суммарная концентрация приоритетных ПАУ в воде р. Темерник увеличилась от района Текучевского

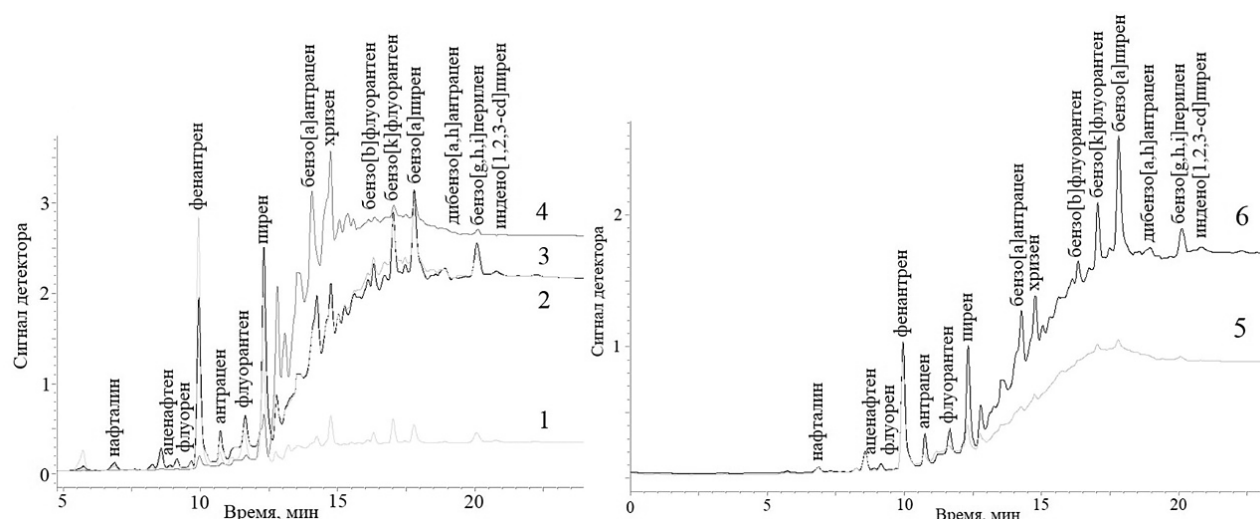


Рис. 2. Хроматограммы экстрактов фракции ПАУ для воды р. Темерник (1–4) и р. Дон (5, 6)

моста до устьевой части в 17 раз. Увеличение суммарных концентраций ПАУ практически на 100 нг/л отмечено для р. Дон на участке ниже впадения р. Темерник.

Концентрация бензо[а]пирена на изученном участке р. Темерник увеличилась в 18 раз, а для р. Дон после впадения в нее р. Темерник – в 10 раз. При этом на участке р. Темерник ниже зоопарка содержание бензо[а]пирена было на уровне 1,3 ПДК, а в устьевой части отмечено практически 6-кратное превышение ПДК. Для р. Дон концентрация бензо[а]пирена на уровне 1,3 ПДК найдена ниже впадения р. Темерник. Массовые концентрации нафталина не превышали представленных выше ПДК, также их изменение не подчинялось тенденции, общей для описанных выше показателей. Вероятнее всего, данные результаты могут быть следствием высокой летучести этого вещества и скоростью его окисления.

Хроматограммы экстрактов фракции ПАУ исследованных проб воды р. Темерник и р. Дон представлены на рис. 2. По причине присутствия явного нефтяного загрязнения устьевое участка р. Темерник определение массовых концентраций ПАУ было выполнено при хроматографировании предварительно разбавленного конечного экстракта в 20 раз, при этом были «потеряны» более легкие ПАУ, такие как нафталин, аценафтен и флуорен.

Распределение массовых концентраций НП, ХПК и суммы приоритетных ПАУ в изученных реках носит схожий характер: для р. Темерник наиболее низкие значения найдены в Северном вдхр., а максимальные – в районе устьевое участка; для р. Дон отмечены более низкие значения концентраций на участке выше впадения р. Темерник и резкое увеличение концентраций ниже впадения р. Темерник. Максимальные значения концентраций НП, ПАУ

и ХПК в устьевой части р. Темерник связаны со значительным поступлением за счет поверхностного стока, а также большой транспортной нагрузки, проходящей на данный участок реки, что подтверждается присутствием нефтяной пленки на поверхности воды при отборе проб.

Суммарные концентрации АУ для р. Темерник составили от 10 (ниже зоопарка) до 18 мкг/л (район Текучевского моста), для р. Дон (на участках выше и ниже впадения р. Темерник) отмечено небольшое уменьшение значений с 12 до 8,2 мкг/л. Характер изменения концентраций отдельных АУ сильно отличается от динамики остальных показателей. На рисунке 3 представлены хроматограммы фракции АУ для изученных рек.

Для разных участков данных водных объектов (рис. 3) характерны индивидуальные черты: в некоторых пробах воды наблюдается преобладание более легких АУ с четным числом атомов углерода ($C_{14}H_{10}$ – $C_{24}H_{18}$), в остальных – наличие «горба» неразделенных нафтоеново-ароматических соединений с разной относительной молекулярной массой. С одной стороны, присутствие данного «горба» свидетельствует о наличии хронического нефтяного загрязнения, причем разными типами НП. Но с другой стороны, доминирование АУ с четным числом атомов углерода не является характерным как для нефтяных углеводородов, так и для углеводородов растительного происхождения. Учитывая период интенсивного развития фитопланктона, имеется явная картина наличия нескольких процессов поступления углеводородов. Одним из вероятных источников представленных АУ является бактериальная трансформация органического вещества [8]. Максимальное содержание АУ в р. Темерник, найденное в районе Текучевского моста, можно связать с дополнительным поступлением

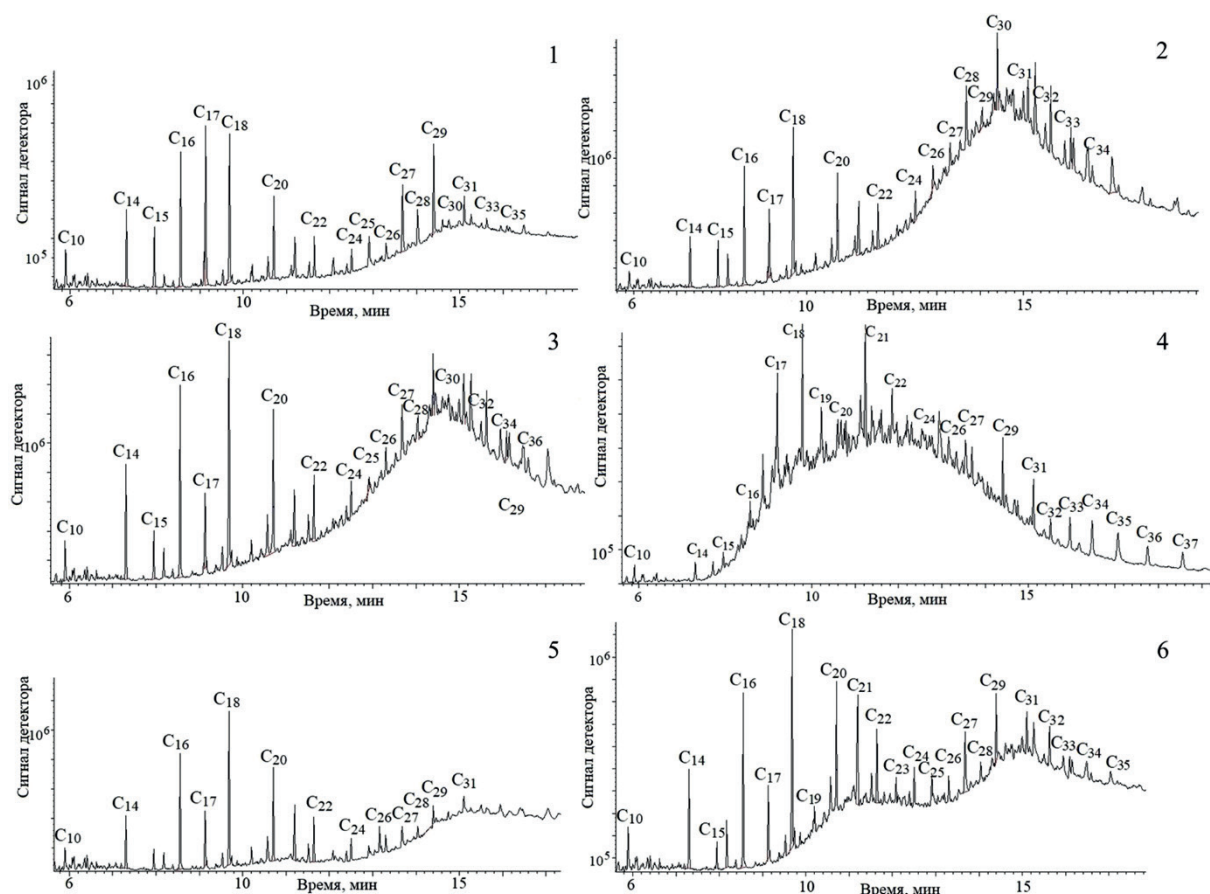


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов фракции АУ для воды р. Темерник (1–4) и р. Дон (5, 6)

органического вещества с хозяйственно-бытовыми стоками частного сектора или же с ливневым стоком. Явный различный состав углеводородной фракции нефтепродуктов обусловлен поступлением совершенно разных групп веществ в водные объекты как на разных участках р. Темерник, так и после ее впадения в р. Дон, где представлены уже все упомянутые типы «нефтепродуктов».

В результате исследования было показано, что наименее загрязненными районами являются Северное вдхр. и участок р. Дон, расположенный выше впадения р. Темерник. Устьевая часть р. Темерник характеризуется максимальными концентрациями НП, ХПК и суммы приоритетных ПАУ и оказывает

значительное негативное влияние на загрязненность воды р. Дон. Однако использование только интегральных показателей не всегда может быть достаточно информативным для оценки динамики загрязненности водных объектов. Более детальное изучение данных водных объектов с помощью хроматографических методов анализа показало, что происхождение отдельных компонентов нефтепродуктов далеко не всегда одинаково даже в одном и том же водном объекте на его разных участках. Это дополнительно подтверждено на примере различного состава и уровня концентраций как самих «нефтепродуктов», так и ПАУ с алифатическими углеводородами.

Список литературы

1. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. Ростов н/Д.: «НОК», 2008. 222 с.
2. Brodskii E.S., Shelepchikov A.A., Mir-Kadyrova E.Y., Kalinkevich G.A. Identification of endogenous and anthropogenic hydrocarbons in bottom deposits of peat lakes and evaluation of their contribution to the "hydrocarbon index" // J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. No. 12. P. 1255–1262.
3. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. Зарегистрировано в Минюсте РФ 29.01.2021 г. № 62296.

4. Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 г. № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения». М.: ВНИРО, 2017. 214 с.
5. РД 52.24.476-2007. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. Ростов н/Д., 2007. 27 с.
6. Пат. 2646402 Россия, МПКG01N 1/28 Способ подготовки проб для определения алифатических и полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях / Котова В.Е., Андреев Ю.А.; заявитель и патентообладатель ФГБУ «Гидрохимический институт». № 2017106715. заявл. от 28.02.2017; опубл. 05.03.2018.
7. РД 52.24.531-2016. Химическое потребление кислорода в водах. Методика измерений титриметрическим методом с минерализацией проб в термореакторе. Ростов н/Д., 2016. 24 с.
8. Nishimura M., Baker E. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1986. V. 50. No. 2. P. 299–305.

ASSESSMENT OF PETROLEUM COMPONENT CONTAMINATION OF WATER IN THE TEMERNIK RIVER AND ITS INFLUENCE ON THE DON RIVER

V.E. Kotova, Yu.A. Andreev, O.A. Mikhaylenko, I.A. Ryazantseva

Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don

Valentina.E.Kotova@gmail.com, y.andreev@gidrohimi.com, o.mikhaylenko@gmail.com,
ladamx@mail.ru

Abstract. Here, we report the results of petroleum component contamination assessment of the Temernik river and the Don river. Our aim was to study the hydrocarbon group content of petroleum components in the river water. Thus, we determined the mass concentrations of chemical oxygen demand, petroleum components, and aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. In the Temernik river, the concentrations of chemical oxygen demand, petroleum components, sum of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons were 21.4–34.4 mg/L, 0.14–6.0 mg/L, 10–18 µg/L, and 0.17–2.9 µg/L, respectively. The concentrations of chemical oxygen demand, petroleum components, and benzo[a]pyrene exceeded the maximum permissible concentration by 1.4–2.3, 2.8–120, and 1.3–5.8 times, respectively. In the Don river, the concentrations of chemical oxygen demand, petroleum components, sum of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons were 18.7–29.5 mg/L, 0.08–0.16 mg/L, 8.2–12 µg/L, and 0.03–0.13 µg/L, respectively. The Severnoe reservoir was the less contaminated part of the river. The Temernik river estuary was the most contaminated part of the river. The pollutant concentrations increased in the Don River downstream of the Temernik river estuary. Therefore, the Temernik river influences on the Don river contamination. The chemical oxygen demand, petroleum components, and polycyclic aromatic hydrocarbons had the close distribution of concentrations in the rivers. However, the aliphatic hydrocarbon concentration changed in another way. The results of the study showed that the hydrocarbon groups of petroleum components can have different sources.

Keywords: petroleum components, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), aliphatic hydrocarbons, chemical oxygen demand (COD), the Temernik river, the Don river.

References

1. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. Problemy nefryanogo zagryazneniya presnovodnykh ekosistem: monografiya [Problems of oil pollution of freshwater ecosystems: monograph]. Rostov-on-Don: "NOK", 2008. 222 p. (In Russian).
2. Brodskii E.S., Shelepechikov A.A., Mir-Kadyrova E.Y., Kalinkevich G.A. Identification of endogenous and anthropogenic hydrocarbons in bottom deposits of peat lakes and evaluation of their contribution to the "hydrocarbon index" // J. Anal. Chem., 2017, Vol. 72. No. 12. P. 1255–1262. (In English).
3. SanPiN 1.2.3685-21. Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya. Zaregistrirvano v Minyuste RF 29.01.2021. № 62296. [Hygienic standards and requirements for ensuring the safety and (or) harmlessness to humans of environmental factors. Registered with the Ministry of Justice of the Russian Federation]. (in Russian).
4. Prikaz Minsel'khoza Rossii ot 13.12.2016 g. № 552 "Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh ob'ektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsii vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybokhozyaystvennogo znacheniya" [Order of the Ministry of Agriculture of Russia dated 13.12.2016 No. 552 "On approval of water quality standards for fishery water bodies, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of fishery water bodies"]. M.: VNIRO, 2017. 214 p. (In Russian).
5. RD 52.24.476-2007. Massovaya kontsentratsiya nefteproduktov v vodakh. Metodika vypolneniya izmerenii IK-fotometricheskimi metodami [Mass concentration of petroleum components in waters. Measurement technique by infrared photometric method]. Rostov-on-Don, 2007. 27 p. (In Russian).
6. Pat. 2646402 Russia, MIIKG01N 1/28 Sposob podgotovki prob dlya opredeleniya alifaticheskikh i politsiklicheskikh aromatischeskikh uglevodorodov v donnykh otlozheniyakh [A way of sample preparation for aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons determination in bottom sediments] / Kotova V.E., Andreev Yu.A.; zayavitel' i patentoobladatel' FGBU "Gidrokhimicheskii institut". № 2017106715. zayavl. ot 28.02.2017; opubl. 05.03.2018. (In Russian).
7. RD 52.24.531-2016. Khimicheskoe potreblenie kisloroda v vodakh. Metodika izmerenii titrimetricheskimi metodami s mineralizatsiei prob v termoreaktore [Chemical oxygen demand in waters. Measurement technique by titrimetric method with sample mineralization in a thermoreactor]. Rostov-on-Don, 2016, 24 p. (In Russian).
8. Nishimura M., Baker E. Possible origin of n-alkanes with a remarkable even-to-odd predominance in recent marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 1986, V. 50, No. 2. P. 299–305. (In English).