

ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕФТЕПРОДУКТАМИ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИСТОЧНИКОВ ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ В Р. ДОН

Котова В.Е., Андреев Ю.А., Дергачев К.Ю.

Гидрохимический институт, г. Ростов-на-Дону,

E-mail: Valentina.E.Kotova@gmail.com

Аннотация. Работа посвящена изучению загрязненности воды нижнего течения р. Дон нефтепродуктамивесной 2023 года (период половодья), а также их компонентами (алифатическими и полициклическими ароматическими углеводородами). Концентрации нефтепродуктов составили 1,4-3,6 ПДК, алифатических углеводородов – 1,2-11 мкг/л, ПАУ – 21-35 нг/л. Установлены источники происхождения компонентов: аллохтонные алифатические углеводороды и ПАУ пирогенной природы.

Ключевые слова: нефтепродукты, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), алифатические углеводороды, вода, р. Дон

Река Дон – одна из крупнейших водных артерий юга России и один из основных источников водоснабжения Ростовской области. Именно этим и обусловлен интерес ученых и экологов к изучению загрязнения этой реки.

Нефтепродукты (НП) являются наиболее распространенными органическими загрязняющими агентами, представляющими собой разнообразную смесь веществ, основной частью которых, достигающей 90 %, являются углеводороды [1]. Содержание НП и их некоторых компонентов в воде нормируется: 10 нг/л для бензо[а]пирена в водоподземных и поверхностных водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования; 4 мкг/л для нафталина и 0,05 мг/л для НП в воде водных объектов рыбохозяйственного значения [2, 3].

Цель данной работы состоит в изучении загрязненности воды р. Дон нефтепродуктами и их основными компонентами (алифатическими (АУ) и полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ)), а также установлении возможного происхождения углеводородов.

Объектом исследования выбрана р. Дон в ее нижнем течении от г. Аксай до г. Азов (в скобках приведено расстояние до устья): 1) выше г. Аксай (62 км); 2) г. Ростов-на-Дону, на уровне нового водозабора (52 км); 3) г. Ростов-на-Дону, ниже впадения р. Темерник (43 км); 4) ниже сброса сточных вод ПУ «Водоканал» г. Ростов-на-Дону (34,5 км); 5) ниже устья р. Койсуг и пристани х. Колузаево (32,5 км); 6) рук. Большая Каланча, выше х. Дугино; 7) рук. Старый Дон (р. Дон), у водозабора г. Азов (18 км); 8) рук. Старый Дон (р. Дон), ниже выпуска горканализации г. Азов (15 км). Пробы воды отобраны с научно-исследовательского судна «Росгидромет-10» батометромиз поверхностного горизонта (0,3 м) в апреле 2023 г.

Для определения загрязненности воды р. Дон проводили определение концентраций НП ИК-фотометрическим способом [4], ПАУ (15 приоритетных соединений: нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен (Flu), пирен (Py), бензо[а]антрацен (B[a]A), хризен (Chry), бензо[б]флуорантен, бензо[к]флуорантен, бензо[а]пирен (B[a]P), дибензо[а, h]антрацен, бензо[g, h, i]перилен (B[g, h, i]P), индено[1, 2, 3-cd]пирен (In[cd]P)) и АУ (C₁₀H₂₂-C₄₀H₈₂ – далее C₁₀-C₄₀) при помощи хроматографических способов [5, 6].

Для углеводородов находили концентрации индивидуальных соединений и суммарные концентрации, для группы ПАУ отдельно определяли процентное содержание канцерогенных и мутагенных веществ [7]. Идентификацию возможных источников происхождения углеводородов проводили по индексам, рассчитанным на основе

концентраций индивидуальных углеводородов: Flu/(Flu+Py), B[a]A/(B[a]A+Chry), In[cd]P/(In[cd]P+B[g,h,i]P), Flu/Py [8] и CPI, CPI2 (показатель для длинноцепочечных АУ), TAR, Alkterr [9].

В таблице 1 представлены обобщенные результаты исследования. Концентрации НП на всем протяжении реки превышают ПДК в кратностях от 1,4 до 3,6 раз. Наиболее загрязненными НП участками являются район, расположенный выше г. Аксай (2,6 ПДК), район нового ростовского водозабора (2,8 ПДК) и рук. Большая Каланча, выше х. Дугино (3,6 ПДК). Для показателя АУ идентифицированы индивидуальные соединения от C₉ до C₃₅-C₃₇ с максимальными по содержанию C₉, C₁₇, C₂₇ и C₂₉. Максимальные концентрации АУ определены в районе г. Аксай и нового ростовского водозабора, что частично согласуется с распределением концентраций НП. Суммарные концентрации ПАУ распределялись более равномерно и изменялись незначительно (от 21 до 35 нг/л). Все 15 приоритетных ПАУ идентифицированы в изученных пробах воды, максимальными по содержанию являлись нафталин и более тяжелые представители ряда: бензо[а]антрацен, хризен, бензо[б]флуорантен. Концентрации бензо[а]пирена и нафталина не превышали установленных ПДК. Доля канцерогенных и мутагенных веществ на всем протяжении реки довольно высока и не имеет зависимости от суммарной концентрации ПАУ. Исходя из этого, загрязненность р. Дон по показателю ПАУ оценивали именно по количеству канцерогенных и мутагенных соединений, такими районами являются рук. Большая Каланча, выше х. Дугино, рук. Старый Дон, у водозабора г. Азов и участок, ниже сброса сточных вод ПУ «Водоканал» г. Ростов-на-Дону.

Таблица 1 – Результаты определения концентраций НП, АУ и ПАУ

Показатель	Значение показателя для точки отбора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
НП, мг/л	0,13	0,14	0,09	0,10	0,09	0,18	0,07	0,11
АУ, мкг/л	11	11	2,5	4,5	4,7	1,2	5,6	5,2
ПАУ, нг/л	25	21	29	26	27	24	25	35
Naph	4,0	3,2	4,1	2,7	4,6	3,6	2,0	5,0
B[a]P	1,1	1,3	1,4	1,7	1,3	1,5	1,5	1,8
ПАУ _{к%} , %	56	60	56	63	50	62	62	47
ПАУ _{м%} , %	64	69	64	72	56	70	70	54

На рисунке 1 представлена типичная для всех изученных проб хроматограмма фракции АУ. Присутствие на ней пиков близкой интенсивности всего гомологического ряда АУ свидетельствует о наличии свежего нефтяного загрязнения, а горба неразделенной нафтеново-ароматической фракции в высокомолекулярной области – о некотором хроническом нефтяном загрязнении. Доминирование пиков нечетных АУ говорит о весомом вкладе углеводородов, обусловленных развитием фитопланктона и входящих в состав их липидных фракций (C₁₇) и выделившихся из наземных растений (C₂₇, C₂₉) [1].

Значения индексов CPI (1,5-2,3), CPI2 (1,4-2,2), TAR (1,1-2,0), превышающие 1, и Alkterr (0,22-0,30), превышающие 0,2, указывают на присутствие биогенных аллохтонных углеводородов. Выводы о происхождении АУ, основанные на внешнем виде хроматограмм и значениях расчетных критериев, согласуются и могут быть обусловлены попаданием большого количества остатков растений в ходе половодья.

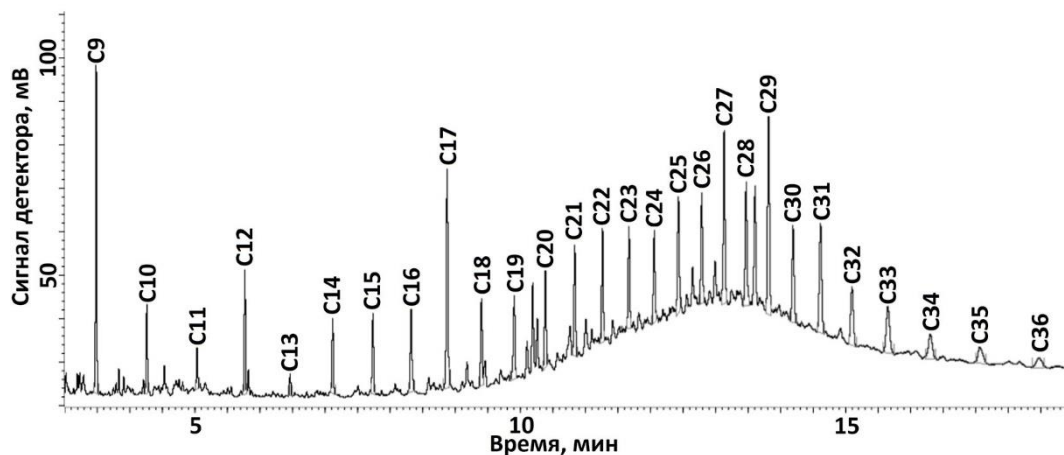
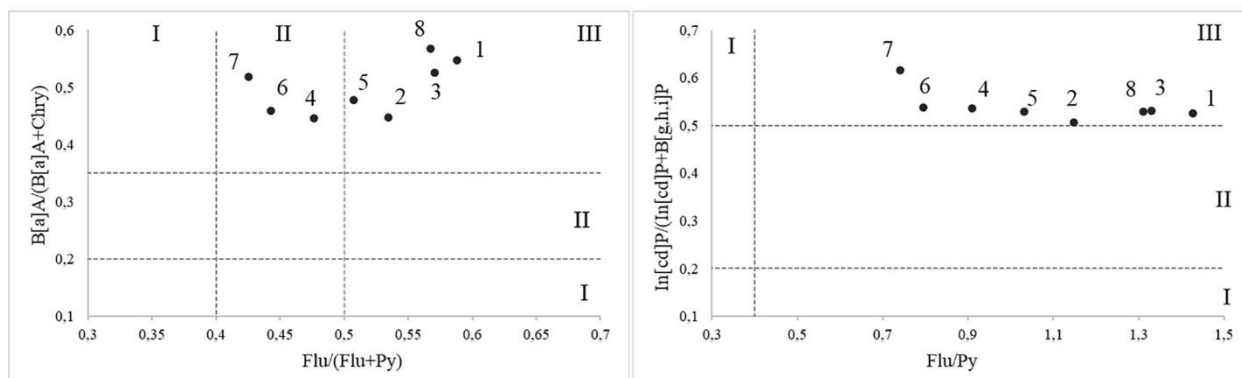


Рис. 1 – Хроматограмма фракции АУ из пробы воды р. Дон, отобранной выше г. Аксай

Для простоты интерпретации результатов идентификации источников поступления веществ по фракции ПАУ рассчитанные значения критериев представлены в виде графиков взаимной зависимости (рис. 2).

Как видно из рис. 2, в целом углеводороды всех изученных проб воды характеризуются преобладающим пирогенным и смешанным источниками поступления. Это свидетельствует о подавляющем влиянии процессов горения (от сжигания мусора, травы, древесины до выхлопных газов различных видов транспорта). Это заключение подтверждается доминированием тяжелых ПАУ, в том числе, канцерогенных и мутагенных, которые зачастую имеют техногенное происхождение. Присутствие веществ указанной природы объясняется попаданием их в реку со смывами с автодорог, непосредственным попаданием из выхлопных газов водного транспорта.



Римскими цифрами обозначены области источников поступления углеводородов:

I – петрогенный; II – смешанный; III – пирогенный

Рис. 2 – Результаты идентификации источников поступления углеводородов по фракции ПАУ

В результате проведенного исследования изучена загрязненность нефтепродуктами и их компонентами р. Дон в ее нижнем течении. Отмечены наиболее загрязненные участки р. Дон по показателям «канцерогенные ПАУ» и «мутагенные ПАУ» – участок ниже сброса сточных вод ПУ «Водоканал»г. Ростов-на-Дону, рук. Большая Каланча, выше х. Дугино, рук. Старый Дон, у водозабора г. Азов. Установлены источники поступления компонентов нефтепродуктов: аллохтонные алифатические углеводороды и ПАУ, образованные привысокотемпературных процессах (выхлопные газы транспорта, сжигание мусора, травы).

Показано, что происхождение веществ, входящих в показатель «нефтепродукты» не всегда имеют только нефтяную природу, что необходимо учитывать при оценках уровня загрязненности, особенно в периоды половодья.

Список использованной литературы

1. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография. – Ростов-на-Дону: НОК, 2008. 222 с.
2. 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.
3. 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.
4. РД 52.24.476–2022. Массовая концентрация нефтепродуктов в водах. Методика выполнения измерений ИК-фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону, 2022. 38 с.
5. Пат. 2646402 Россия, МПК G01N 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.
6. РД 52.24.537–2019. Массовая доля полициклических ароматических углеводородов в донных отложениях. Методика измерения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии со спектрофлуориметрическим детектированием. – Ростов-на-Дону, 2019. 47 с.
7. US Environmental Protection Agency (US EPA). Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. EPA /600/R/089. – Washington, DC: Office of Research and Development, US EPA, 1993. 24 p.
8. Magi E., Bianco R., Ianni C., Di Carro M. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea // Environ. Pollut.– 2002. – Vol. 119. – P. 91-98.
9. Yu Y., Li Y., Guo Z., Zou H. Distribution and sources of n-alkanes in surface sediments of Taihu Lake, China // Archives of Environmental Protection.– 2016. – Vol. 42. – No 1.– P. 49-55.

ASSESSMENT OF PETROLEUM COMPONENT CONTAMINATION AND SOURCE IDENTIFICATION IN THE DON RIVER

Kotova V.E., Andreev Yu. A., Dergachev K. Yu.
Hydrochemical Institute, Rostov-on-Don

Abstract. The work is devoted to the study of petroleum product (as well as their components (aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons) pollution of water in the lower course of the Don river. Petroleum product concentrations were 1,4-3,6 MPC, aliphatic hydrocarbons – 1,2-11 µg/L, PAH – 21-35 ng/L. The sources of the components are established: allochthonous aliphatic hydrocarbons and pyrogenic PAHs.

Keywords: petroleum components, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), aliphatic hydrocarbons, water, the Don river