

О некоторых методических аспектах оценки нефтяного загрязнения водных объектов с учетом деградации нефтепродуктов во времени

**З.А. Темердашев*¹, Л.Ф. Павленко², И.Г.Корпакова¹,
Я.С. Ермакова², В.С. Экилик²**

¹Кубанский государственный университет,
Российская Федерация, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149

²Азовский НИИ рыбного хозяйства,
Российская Федерация, 344002, Ростов-на-Дону, ул. Береговая 21в

*Адрес для переписки: Темердашев Зауаль Ахлоович, E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 23 июня 2016 г., после исправления – 9 августа 2016 г.

В работе рассмотрены аналитические аспекты, требующие решения при оценке нефтяного загрязнения водных экосистем, связанные со сложностью состава нефти и нефтепродуктов и трансформацией его после поступления в водную среду. На примере анализа методик определения нефтепродуктов, включенных в Государственный реестр методик, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга, и полученных экспериментальных данных мониторинга воды и донных отложений Азовского моря рассматриваются области применимости различных методик определения нефтепродуктов в воде и донных отложениях. С течением времени соотношение оптических свойств нефтяных углеводородов в ИК-области спектра в силу трансформации их качественного и количественного состава меняется, что приводит к существенному разночтению данных, полученных разными методиками. Показано, что накапливаемые в пробах воды и донных отложениях углеводороды различны по составу, в донных отложениях накапливаются стойкие к процессам деградации полициклические ароматические углеводороды, в то время, как в водной среде их доля незначительна. Для адекватной оценки нефтяного загрязнения водной экосистемы показана целесообразность выполнения измерения нескольких оптических характеристик (интенсивность поглощения в инфракрасной области спектра и интенсивность люминесценции). Показана целесообразность применения в качестве стандартного образца углеводородов для построения градуировочных графиков при анализе водных объектов как для ИК-спектрометрического, так и люминесцентного методов определения нефтепродуктов смеси, состоящей из 37 % гексадекана, 33 % изооктана, 29.97 % бензола и 0.03 % флуорантена (массовые %), имеющей суммарный коэффициент погашения, равный коэффициенту погашения смеси Симарда, а интенсивность ее люминесценции занимает промежуточное положение между наиболее различающимися по составу тяжелыми и легкими нефтепродуктами и совпадает с интенсивностью льяльных вод, являющихся одними из основных источников нефтяного загрязнения водных объектов.

Ключевые слова: водные экосистемы, нефтяное загрязнение, трансформация состава, характеристика методик

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 3, pp. 225-235

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.006

Some methodological aspects of oil pollution evaluation of water bodies based on the degradation of petroleum products over time

**Z.A. Temerdashev*¹, L.Ph. Pavlenko², I.G.Karpokova¹,
Ya.S. Ermakova², V.S. Ekilik²**

¹Kuban State University, Stavropolskaya ul., 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

²Azov Fisheries Research Institute, Beregovaya ul., 21в, Rostov-na-Donu, 344002, Russian Federation,

*Address for correspondence: Temerdashev Zauval Akhlohovich, E-mail: temza@kubsu.ru

This article is focused on the analytical aspects to be addressed when evaluating an oil pollution of aqueous ecosystems associated with a complexity of oil and petroleum product content and its transformation after entering the water environment. The field of application of different determination techniques of petroleum products in water and sediments is considered based on the example of the analysis of petroleum product determination methods included in the State Registry of methods approved for the state ecological control and monitoring, and on the experimental data of Azov Sea water and sediments monitoring. Over time, the ratio of the optical properties of petroleum hydrocarbons in IR-spectral region is changing because of their qualitative and quantitative transformation, which leads to significant inconsistencies in data obtained by different methods. It is shown that hydrocarbons accumulated in samples of water and sediments are different in their content: the polycyclic aromatic hydrocarbons accumulated in sediments resist the degradation while their proportion in aqueous medium is insignificant. For an adequate evaluation of oil pollution of aqueous ecosystem the advisability to measure several optical characteristics (the absorption intensity in IR-spectral region and luminescence intensity) is shown. The opportunity to use a certain mixture as a standard solution of hydrocarbons for graduation curves in the analysis of water bodies for IR-spectral and luminescence determination methods of petroleum products is described. The proposed mixture consists of 37% hexadecane, 33% isooctane, 29.97% benzene and 0.03% fluoranthene (weight %). It has the total extinction coefficient equal to the extinction coefficient of Simard mixture, and the intensity of its luminescence occupies an intermediate position between the most disparate lightweight and heavy-weight petroleum products as well as coincides with the intensity of the bilge water which is the main source of oil pollution in water bodies.

Key words: aquatic ecosystem, oil pollution, content transformation, methods description.

ВВЕДЕНИЕ

При проведении экоаналитических исследований водных экосистем определение содержания нефти или нефтепродуктов является чрезвычайно сложной задачей, которая, несмотря на многолетние и многочисленные разработки, продолжает по многим аспектам оставаться нерешенной [1, 2]. Основные ошибки в оценке уровня нефтяного загрязнения природных вод связаны с очень сложным, разнообразным и многочисленным составом сырой нефти и продуктов её переработки, насчитывающим тысячи соединений различного строения [3]. Данная задача существенно усложняется трансформацией нефти и нефтепродуктов при их поступлении в водоём в миграционные формы, обусловленные их разрушением под действием микроорганизмов, света и кислорода воздуха, переходом в водную фазу, естественным диспергированием, улетучиванием легких фракций, сорбцией и переходом тяжелых компонентов в донные отложения и др. Соотношения между отдельными их формами миграции определяется совокупностью ряда факторов, основными из которых являются скорость течения, ветер, солнечная радиация, температура воды и воздуха, коэффициент турбулентной диффузии и др. [4, 5]. Распределение нефти и нефтепродуктов по миграционным формам одновременно сопровождается изменением их химического состава, поэтому аналитический контроль таких систем должен осуществляться с учетом очень сложного, неопределенного и постоянно меняющегося состава нефтяных веществ. Степень трансформации состава нефтяного загрязнения зависит от интенсивности следующих последовательно протекающих процессов: испарения, растворения, эмульгирования, химического и фотохимического

окисления, образования нефтяных агрегатов, седиментации, биodeградации, включающей микробное разрушение и ассимиляцию планктонными и бентосными организмами [6, 7].

В то же время, несмотря на сложность и многообразие протекающих процессов, в изменении химического состава компонентов нефтяного загрязнения проявляются относительно устойчивые закономерности [8, 9]:

- во всех формах миграции происходит накопление более устойчивых к процессам деградации смол и асфальтенов, особенно в донных отложениях;
- в составе углеводородов уменьшается доля парафино-нафтеновых, и соответственно возрастает доля ароматических углеводородов, особенно в растворенной и эмульгированной формах миграции;
- в составе ароматических углеводородов возрастает доля полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), особенно в донных отложениях.

Аккумуляция наиболее устойчивых компонентов нефтяного загрязнения в донных отложениях представляет серьезную опасность для бентосных организмов и придонных рыб в силу общей зависимости токсических свойств веществ от их структуры. Накопление более сложных и разветвленных молекул, особенно циклической структуры, и увеличение молекулярного веса в гомологических рядах углеводородов приводит к нарастанию токсичности компонентов нефтяного загрязнения [5, 10].

Основными групповыми компонентами нефти и нефтепродуктов являются углеводороды, смолы и асфальтены. Учитывая сложность и существенное различие свойств этих компонентов, а также преобладание углеводородов в составе различных образцов нефти и нефтепродуктов, Комиссией по унификации методов анализа природных вод стран-членов СЭВ ещё в 1968 г. было принято

ограничить понятие «нефтепродукты» суммой неполярных и малополярных соединений, растворимых в гексане, т.е. углеводородной фракцией. Данное ограничение действует и в настоящее время.

В настоящей работе рассмотрены аналитические проблемы определения нефтепродуктов в воде и донных отложениях, пути их решения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали пробы воды и донных отложений, отобранные при проведении работ по экологическому мониторингу водной экосистемы акватории Азовского моря в различные сезоны 2014-2015 гг.

Материалы и методики исследований

Все используемые в работе реактивы и растворители имели квалификацию не ниже «х.ч.». Для определения нефтепродуктов в испытуемых образцах воды и донных отложений использовали методики, включенные в Государственный реестр методик и допущенные для государственного экологического контроля и мониторинга [11-13].

Оптическую плотность элюатов углеводородов измеряли на ИК-спектрофотометре IR-Prestige-21 (Шимадзу, Япония), интенсивность поглощения рассчитывали по сумме оптических плотностей при двух частотах ($n = 2926 \text{ см}^{-1}$ и $n = 2956 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность люминесценции углеводородов измеряли на спектрофлуориметре RF-5301 (Шимадзу, Япония) при $\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{люм}} = 460 \text{ нм}$.

Концентрации углеводородов в анализируемых пробах определяли по градуировочным графикам, построенным для ИК-спектрометрического и люминесцентного методов определения по универсальному стандартному образцу, предложенному нами ранее [14] и состоящему из 37 % гексадекана, 33% изооктана, 29.97% бензола и 0.03% флуорантена (% мас.).

Исследования деградации нефтепродуктов при взаимодействии с окружающей средой проводили на газовом хромато-масс-спектрометре «ShimadzuGC-2010» с детектором «GCMS-QP2010 Plus» на кварцевой капиллярной колонке Quadrex 5MS (30 м × 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мм); детектирование по полному ионному току (в диапазоне масс ионов 33–300 а.е.м.), а также по селективно заданным ионам, значения m/z которых равны: 128, 142, 156, 178, 192, 206, 220 а.е.м.; температура ионного источника 250 °С, температура интерфейса – 280 °С; температура испарителя – 270 °С; температурная программа анализа: (50 °С) – 5 минут.

Расшифровку полученных масс-спектров веществ проводили по электронным библиотекам «Wiley 8 mass spectral library» и «NIST-05», интегрированным в программно-аппаратный комплекс прибора.

Идентификацию и определение индивидуальных парафиновых углеводородов в воде и донных отложениях проводили на газовом хроматографе «Кристалл 2000М» (фирма «Хроматэк», Россия) с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой размером 30 м × 0.25 мм (фаза NB 1701). Идентификацию и определение индивидуальных полициклических ароматических углеводородов в воде и донных отложениях проводили на жидкостном хроматографе Beta-10US фирмы «ЕКОМ» с люминесцентным детектором (RF-5301 PC) и колонкой Yaparac ODS-T.

Результаты и их обсуждение

Для всех методик определения уровня суммарного нефтяного загрязнения природных водных объектов, с учетом ограничения понятия «нефтепродукты», требуется наличие предварительной, во многом лимитирующей, стадии пробоподготовки – отделение углеводородной фракции от мешающих веществ и более полярных компонентов нефти и нефтепродуктов. Для этих целей используются в основном методы колоночной или тонкослойной хроматографии. Основным преимуществом колоночной хроматографии считается возможность учета летучих компонентов. С другой стороны, как показывает практика, при мониторинге природных вод в анализируемых пробах летучие компоненты присутствуют в минимальных количествах, а чаще вообще отсутствуют. Кроме того, при использовании очистки экстракта через колонку с оксидом алюминия II степени активности, что предусмотрено большинством методик, теряются наиболее стойкие к процессам деградации полициклические ароматические углеводороды, так как они необратимо сорбируются в колонке. Поэтому сочетание колоночной хроматографии с люминесцентным методом (по рекомендации большого количества разработчиков) дает заниженные результаты, т.к. именно полиарены обладают способностью люминесцировать. В то же время, использование тонкослойной хроматографии имеет ряд существенных преимуществ: возможность получения данных о содержании смолисто-асфальтеновых веществ; идентификация источника загрязнения по интенсивности и цвету свечения хроматографической зоны углеводородов; фиксация присутствия биогенных углеводородов по цвету люминесценции хроматографической зоны смолистых веществ [2]. Возможность определения смол и асфальтенов повышает адекватность оценки уровня нефтяного загрязнения водных объектов, особенно донных отложений в районах хронического загрязнения.

Следует отметить, что оценка нефтяного загрязнения водных объектов, несмотря на ограничение понятия «нефтепродукты», представляет сложную аналитическую задачу, связанную с разнообразием состава углеводородной фракции, в которую входят углеводороды различных классов

– парафиновые, нафтеновые, моно- и полициклические ароматические, гибридного строения [15]. Каждый их перечисленных классов углеводородов обладает различными физико-химическими свойствами – летучестью, растворимостью, интенсивностью химической и биологической деградации и оптическими свойствами. Среди оптических свойств углеводородов, положенных в основу их суммарного количественного определения, наиболее широко используются способность люминесцировать и поглощать в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. По люминесцентным свойствам отдельных соединений, входящих в состав нефти и нефтепродуктов авторами [16] выделены 4 группы органических соединений:

- не люминесцирующие (предельные углеводороды и их производные, моноциклические ароматические, нафтоароматические и нафтеновые углеводороды с длинными боковыми парафиновыми цепями);
- люминесцирующие в дальней ультрафиолетовой области (бициклические ароматические, некоторые трициклические нафтоароматические углеводороды и производные этих углеводородов с короткими боковыми парафиновыми и олефиновыми цепями);
- люминесцирующие в ближней ультрафиолетовой области (бициклические неконденсированные ароматические углеводороды с одним углеродным атомом в мосту, соединяющим оба ядра, три-, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды);
- люминесцирующие в видимой области (смолы и асфальтены).

Доля полициклических ароматических углеводородов, обеспечивающих люминесценцию углеводородной фракции, в различных нефтяных образцах чрезвычайно мала – от 0 до 6 % мас. [17].

Большинству углеводородов характерно поглощение в ультрафиолетовой области спектра, специфичное для ароматических соединений, а также веществ, имеющих ненасыщенные связи. Непредельные соединения с двойными связями имеют интенсивную полосу поглощения в области 165–200 нм, моноциклические соединения – 255–275 нм. Ароматические соединения имеют резкие и обособленные полосы поглощения в области 180–580 нм. По данным [17] доля поглощающих в УФ-области спектра ненасыщенных и ароматических углеводородов может достигать 40 %.

В инфракрасной области спектра поглощают углеводороды, содержащие в своей структуре метильные и метиленовые группы $-CH_2$ и $-CH_3$, доля которых в различных сортах нефти и нефтепродуктов составляет от 70 до 100 % [17].

В гидрохимической практике для определения нефтепродуктов в природной воде используется ряд методик, основанных на сочетании колоночной или тонкослойной хроматографии и различных оптических методов [2, 18, 19].

Важным аспектом суммарной оценки нефтяного загрязнения при проведении экологического мониторинга водных объектов является учет деградации нефтепродуктов во времени. Нами был проведен анализ практически всех действующих аттестованных методик определения нефтепродуктов в воде и донных отложениях природных вод, включенных в Государственный реестр методик и допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга, который показал, что выбор методики определения должен зависеть от цели исследования и конкретной ситуации на водном объекте (табл. 1). Например, в случае свежих нефтяных разливов целесообразно использовать метод колоночной хроматографии в сочетании с ИК-спектрометрическим детектированием [18-20], а при хроническом загрязнении водных объектов, когда летучие компоненты уже испарились, более адекватную оценку нефтяного загрязнения можно получить, используя тонкослойную хроматографию, преимущества которой приведены выше. Метод тонкослойной хроматографии как стадия подготовки проб к анализу используется как с люминесцентными, так и спектрофотометрическими методиками [11, 18]. Для анализа донных отложений также широко используются инфракрасный и люминесцентный методы в сочетании с тонкослойной или колоночной хроматографией [12, 13, 21, 22].

Важным аспектом условий проведения корректных анализов и получения надежных результатов при определении углеводородов спектроскопическими методами является, в первую очередь, уровень соответствия состава используемого стандарта составу углеводородов, выделенных из исследуемых объектов. В России производится большой перечень стандартных образцов нефтепродуктов: нефтепродукты в водорастворимой матрице ГСО 7117-94, ГСО 7117, ГСО 9374-2009, ГСО 8646, ГСО 8647, ГСО 8648, ГСО 8649, ГСО 8649, ГСО 8650, ГСО 8651, ГСО 8652, ГСО 8653, ГСО 8654, ГСО 10317-2013, в полихлортрифторэтилене НП-2, ГСО 8826-2006 (для флуориметрических методов), ГСО 8827-2006 (для ИКС методов), в 4-хлористом углероде ГСО 8824-2006 (трехкомпонентная система), ГСО 8825-2006 (масло турбинное), ГСО 7822 (НП-Сиб), ГСО 7248, МСО 0186:2000, в гексане, СОП 147-ВНИИМ (трехкомпонентная система), ГСО 10408-2014, ГСО 8823-2006 (масло турбинное), ГСО 8822-2006 (трехкомпонентная система), ГСО 8823-2006 (масло турбинное), ГСО 8822-2006 (трехкомпонентная система), СОП 148-ВНИИМ (трехкомпонентная система), ГСО 7950, ГСО 10408-2014 и др., но, ввиду сложности состава определяемого аналита их применение в конкретных видах анализа ограничено.

Многие результаты аналитических определений нефтепродуктов при использовании различных методик не имеют удовлетворительной схожимости, особенно в случаях проведения работ по экологическому мониторингу водных экосистем. Лю-

Таблица 1

Анализ методик определения нефтепродуктов в воде и донных отложениях, включенных в Государственный реестр методик и допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга

Table 1

Analysis of methods of oil products determination in water and sediments included in the State Registry of methods and approved for the state environmental control and monitoring

Объект анализа	Методика определения НП, литература	Предел обнаружения	Рекомендации по использованию
Пресная и морская вода	РД 52.24.476-2007 ИК-метод в сочетании с КХ [18]	0.04 мг/дм ³	При свежих нефтяных разливах
	РД 52.10.779-2013 ИК-метод в сочетании с КХ [19]	0.1 мг/дм ³	При свежих нефтяных разливах
	ПНД Ф 14.1:4.5-95 ИК-метод в сочетании с КХ [20]	0.05 мг/дм ³	При свежих нефтяных разливах
	РД 52.24.454-2006 ИК-метод в сочетании с ТСХ [18]	0.05 мг/дм ³	При свежем нефтяном загрязнении
	РД 52.24.454-2006 Люминесцентный метод в сочетании с ТСХ [18]	0.05 мг/дм ³	При хроническом загрязнении тяжелыми нефтепродуктами
	ФР.1.31.2005.01511 Комбинированный оптический метод в сочетании с ТСХ [11]	0.015 мг/дм ³	При свежем и хроническом нефтяном загрязнении
	ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 (М 01-05-2012) Флуориметрический метод [23]	0.005 мг/дм ³	При хроническом загрязнении тяжелыми нефтепродуктами
Донные отложения пресных и морских водных объектов	ФР.1.31.2005.01512 Комбинированный оптический метод в сочетании с ТСХ [12]	0.015 г/кг сух. массы	При свежем и хроническом нефтяном загрязнении
	ФР.1.29.2012.12493 Люминесцентный метод в сочетании с ТСХ [13]	0.015 г/кг сух. массы	При хроническом нефтяном загрязнении
	РД 52.10.803-2013 ИК-метод в сочетании с КХ [21]	0.05 г/кг сух. массы	При свежих нефтяных разливах
	РД 52.24.505-2010 ИК-метод в сочетании с ТСХ [22]	0.09 г/кг сух. массы	При хроническом нефтяном загрязнении

люминесцентный метод, несмотря на существенные погрешности, допускаемые за счет значительного разброса градуировочных графиков, построенных для различных образцов нефти и нефтепродуктов, широко используется в гидрохимической практике, так как фиксирует содержание нефтепродуктов и, что очень важно, наиболее опасных люминесцирующих полициклических ароматических углеводородов, многие из которых обладают мутагенными и канцерогенными свойствами [23]. Основным преимуществом ИК-спектрометрического детектирования нефтепродуктов является довольно узкий разброс градуировочных графиков ($\pm 12\%$), но результаты, получаемые этим методом, могут быть сильно завышены при анализе высокопродуктивных водных объектов с низким уровнем нефтяного загрязнения [24, 25]. С другой стороны, незначительная зависимость этого метода от соответствия стандартного образца и исследуемых нефтепродуктов позволяет использовать в качестве стандарта искусственные смеси индивидуальных углеводородов.

Недостатком используемых стандартных смесей для ИК-спектрометрического метода определения нефтепродуктов является отсутствие в их составе веществ, обладающих высокой люминесцирующей способностью. Наиболее широко в мировой практике и по сей день используется смесь углеводородов, состоящая из 37.6 % гексадекана, 33.8 % изооктана и 28.6 % бензола (% мас.) предложенная Симардом [26]. Для учета этого момента нами [14] предложен стандартный образец углеводородов, который может быть использован для построения градуировочных графиков как для ИК-спектрометрического, так и люминесцентного методов определения нефтепродуктов. За основу была взята смесь Симарда, в которую включен, наряду с гексадеканом, изооктаном и бензолом, флуорантен, интенсивно люминесцирующий компонент, характеризующийся также высокой стойкостью к процессам деградации. Смесь, состоящая из 37 % гексадекана, 33 % изооктана, 29.97 % бензола и 0.03 % флуорантена (% мас.), имеет суммар-

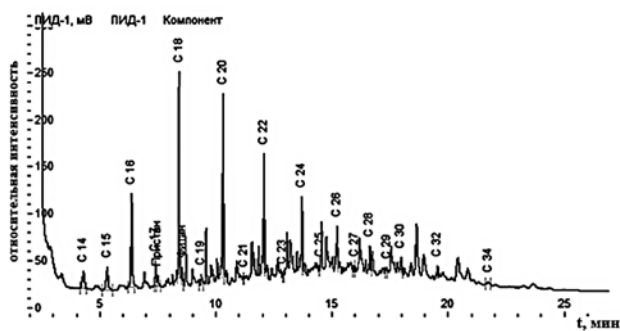


Рис. 1. Хроматограмма углеводородов, выделенных из поверхностного слоя воды, отобранного в южном районе Азовского моря, лето 2014 г.

Fig. 1. The chromatogram of hydrocarbons extracted from the surface water sampled in the southern Azov Sea region, summer 2014

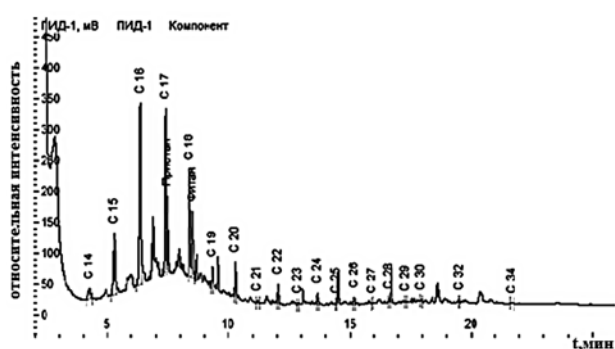


Рис. 2. Хроматограмма углеводородов, выделенных из придонного слоя воды, отобранного в южном районе Азовского моря, лето 2014 г.

Fig. 2. The chromatogram of hydrocarbons extracted from the bottom layer of water sampled in the southern Azov Sea region, summer 2014

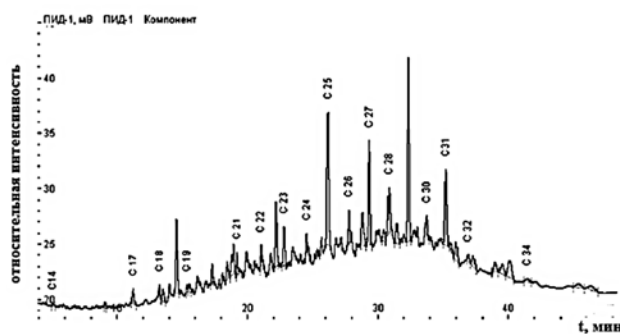


Рис. 3. Хроматограмма углеводородов, выделенных из донных отложений юго-восточного района Азовского моря, лето 2014 г.

Fig. 3. The chromatogram of hydrocarbons, extracted from the sediments of the south-eastern region of Azov Sea, summer 2014

ный коэффициент погашения, равный коэффициенту погашения смеси Симарда, а интенсивность ее люминесценции занимает промежуточное положение между наиболее различающимися по составу тяжелыми и легкими нефтепродуктами (напри-

мер, мазутом и дизельным топливом) и совпадает с интенсивностью льяльных вод, являющихся одними из основных источников нефтяного загрязнения водных объектов.

Накапливаемые в пробах воды и донных отложениях углеводороды различны по составу, в донных отложениях накапливаются стойкие к процессам деградации полициклические ароматические углеводороды, в то время как в водной среде их доля незначительна. В качестве подтверждения данного факта на рис. 1-3 приведены хроматограммы углеводородов, выделенных из водной толщи и донных отложений Азовского моря.

В табл. 2 представлены полученные нами экспериментальные данные по определению суммарного содержания нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского моря ИК-спектрометрическим и люминесцентным методами, градуировочные графики для которых построены по предложенному нами «универсальному» стандартному образцу углеводородов. Как видно, при использовании разных методов анализа результаты оценки нефтяного загрязнения водного объекта в одни и те же сроки могут существенно различаться вследствие изменения соотношения компонентного состава углеводородов в анализируемой среде и, в связи с этим, их суммарных оптических характеристик, связанных с процессами их трансформации.

В лабораторных условиях нами проводились исследования по изменению количественного и качественного состава углеводородов дизельного топлива в дистиллированной воде в различных фракциях (пленочной, растворенной, эмульгированной и сорбированной на стенках) во времени. Абсолютные концентрации дизельного топлива в отдельных миграционных формах через 20 дней после поступления в воду существенно меняются. Концентрация пленочной фракции через 20 дней уменьшилась в 20 раз, растворенной – в 2,5 раза, эмульгированной – на 15 %, сорбированной увеличилась в 2,5 раза.

Газохроматографическое определение алифатических углеводородов в пленочной фракции показало, что в первые часы после поступления дизельного топлива в воду значительную долю составляют компоненты $C_{15} - C_{23}$ (до 85 %). В дальнейшем более летучие углеводороды исчезают из-за протекающих процессов испарения и рассеивания, максимальные содержания составляли углеводороды $C_{21} - C_{25}$ (до 65 %). В растворенной фракции в составе углеводородов наблюдаются заметные количества низших ароматических углеводородов (до 40 %), обладающих большей, по сравнению с алифатическими углеводородами, растворимостью в воде и устойчивостью к биodeградации. В составе ароматических углеводородов обнаружены в основном, моно- и бициклические углеводороды типа алкилбензолов и нафталинов, отмечено преобладание углеводородов $C_{17} - C_{23}$, что можно объ-

Таблица 2

Результаты определения нефтепродуктов в воде и донных отложениях Азовского моря инфракрасным и люминесцентным методами, весна 2015 г.

Table 2

The results of determination of oil products in water and sediments Sea of Azov using methods of IR spectrometry and fluorescent, spring 2015

Водный объект анализа	Районы отбора проб	Вода, мг/л		Донные отложения, г/кг сухой массы	
		метод ИК-спектрометрии	люминесцентный метод	люминесцентный метод	метод ИК-спектрометрии
Таганрогский залив	Восточный	0.04	0.05	0.63	0.09
		0.05	0.03	0.50	0.07
	Центральный	0.04	0.06	0.23	0.04
		0.04	0.03	0.45	0.06
		0.04	0.07	0.68	0.10
		0.03	0.03	0.41	0.07
		0.04	0.03	0.39	0.06
	Западный	0.02	0.03	0.45	0.06
		0.03	0.02	0.11	0.02
		0.03	0.03	0.34	0.04
		0.03	0.04	0.06	0.01
		0.03	0.02	0.07	0.02
		0.04	0.04	0.18	0.03
	Собственно море	Северный	0.05	0.02	0.65
0.02			0.02	0.33	0.07
0.04			0.06	0.69	0.09
0.03			0.03	0.61	0.12
0.04			0.02	0.63	0.13
Западный		0.05	0.02	0.64	0.07
		0.03	0.02	0.53	0.12
		0.03	0.04	0.76	0.09
		0.04	0.04	0.26	0.10
		0.03	0.04	0.74	0.12
Центральный		0.05	0.06	0.26	0.04
		0.05	0.03	0.58	0.13
		0.05	0.04	0.16	0.02
		0.02	<0.015	0.71	0.06
Южный		0.03	0.03	0.33	0.04
		0.04	0.04	0.11	0.03
		<0.015	0.02	0.75	0.11
		0.04	0.05	0.14	0.03
		0.05	0.04	0.43	0.04
		0.06	0.02	0.45	0.06
	0.04	0.04	0.11	0.03	

яснить их лучшей (10^{-2} - 10^{-7} г/м³) растворимостью по сравнению с более высокомолекулярными компонентами C_{25} – C_{37} (10^{-8} - 10^{-4} г/м³). В эмульгированной фракции в момент поступления топлива в воду наблюдается относительно сниженная концентрация тяжелых смолистых компонентов, а состав углеводородов практически идентичен исходному продукту. Со временем происходят незначительные изменения, обусловленные дальнейшим переходом наиболее тяжелых люминесцирующих компонентов в другие (пленочную и сорбированную) формы миграции. Доля ароматических углеводородов, как и в растворенной фракции, возрастает до 40-45 %, при этом качественный состав арома-

тических углеводородов изменяется незначительно. Среди ароматических углеводородов обнаружены фенантрен и его производные, а также 4-х и 5-тиядерные ПАУ типа хризена. Газохроматографический анализ показал наличие углеводородов C_{18} – C_{25} , причем со временем возрастает доля более высокомолекулярных соединений. В сорбированной фракции происходит накопление высокомолекулярных углеводородов и тяжелых, обладающих интенсивной люминесценцией ПАУ, смол и асфальтенов. Относительное содержание ПАУ увеличивается в 1.5-2 раза, в их составе наблюдается накопление 3-х, 5-тиядерных компонентов. По результатам газохроматографического анализа установлено, что

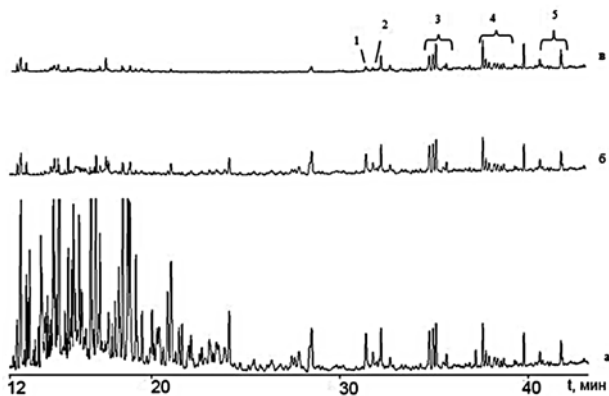


Рис 4. Хроматограммы образцов бензина АИ-95 (исходного - а, измененного в течение 20 минут при 40 °С - б, измененного в течение 20 минут при 80 °С – в, 1 – фенантрен, 2 – антрацен, 3-5 – пики, соответствующие моно-, ди- и триметилпроизводным фенатрена и антрацена)

Fig. 4. Chromatograms of gasoline samples AI-95 (native - A and, modified for 20 min at 40°C - B, modified for 20 min at 80°C – C, 1 - phenanthrene, 2 - anthracene, 3-5 - peaks for mono-, di- and trimethylderivates of phenantrene and anthracene)

в составе алифатических углеводородов преобладают компоненты $C_{14} - C_{26}$, со временем возрастает доля углеводородов $C_{21} - C_{27}$.

Авторами [27] прослежен цикл нефтяного загрязнения в морской среде от попадания до удаления с учетом возможности множественности источников загрязнения, дана характеристика основных процессов, которым подвергается нефть в водной среде (переход в водную фазу, естественное диспергирование, поверхностное растекание, затопление и испарение). В результате протекания этих процессов в первые сутки происходит самоочищение водной среды от попавших в нее нефтепродуктов, приводящее к исчезновению пленок. Как подтверждение протекания этих процессов можно привести полученные нами хроматограммы исходного и измененного в процессе испарения автомобильного бензина АИ-95 (рис. 4). В отличие от исходного (а), на хроматограммах образцов испаренного во времени бензина наблюдается значительная убыль легких фракций углеводородов и увеличивается относительная интенсивность пиков трициклических конденсированных аренов. В случаях с более тяжелыми нефтепродуктами эти процессы будут протекать с большей продолжительностью.

На рис. 5 показано распределение нефтепродуктов по акватории Азовского моря (весна 2015 г.) по

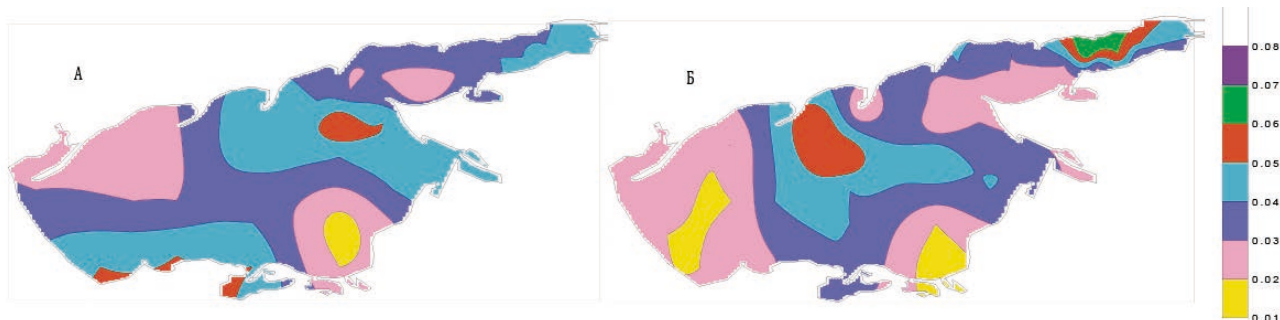


Рис. 5. Концентрации нефтепродуктов в воде Азовского моря (апрель 2015 г.), полученные по методикам с использованием ИК – спектроскопического (А) и люминесцентного (Б) детектирования, мг/л

Fig. 5. Concentration of oil products in Azov Sea water (April 2015), obtained using the IR - spectroscopic (A) and fluorescent (B) detection methods, mg/l

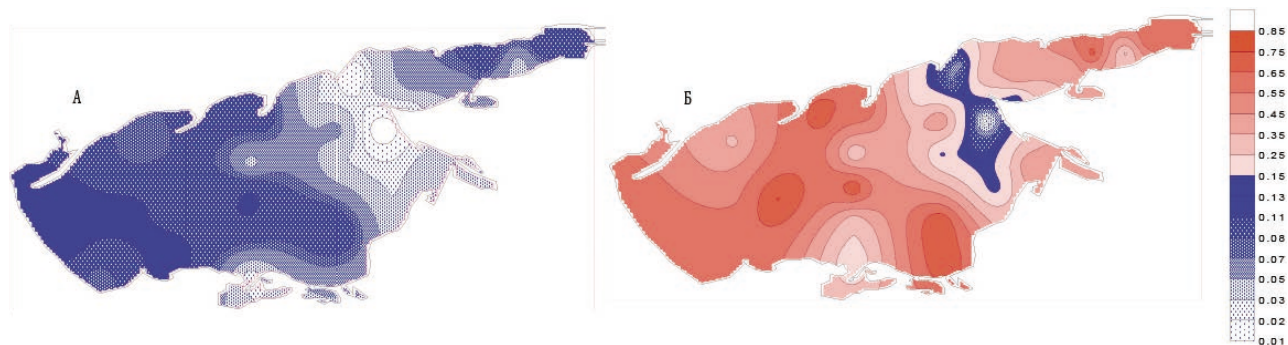


Рис. 6. Концентрации нефтепродуктов в донных отложениях Азовского моря (апрель 2015 г.), полученные по методикам с использованием ИК – спектроскопического (А) и люминесцентного (Б) детектирования, г/кг сухой массы

Fig. 6. Concentrations of oil products in Azov Sea sediments (April 2015), obtained by the IR - spectroscopic (A) and fluorescent (B) detection, g/kg dry weight methods

результатам определений углеводов, полученными ИК-спектрометрическим и люминесцентным методами. Как видно, в зависимости от используемого метода определения, оценка уровня нефтяного загрязнения отдельных районов моря заметно отличается. Например, по данным ИК-спектрометрического анализа, загрязнение Таганрогского залива в апреле 2015 г. находилось ниже ПДК для водных объектов рыбохозяйственного значения (0.05 мг/л), а по данным люминесцентного метода концентрации нефтепродуктов превышали ПДК в 1.4 раза. Ещё более заметная разница отмечается при анализе донных отложений (рис. 6), т.к. в них накапливаются наиболее устойчивые к процессам деградации люминесцирующие компоненты нефтяного загрязнения – полициклические ароматические углеводороды, а также смолы и асфальтены. Поэтому результаты определения «нефтепродуктов» люминесцентным методом в большинстве случаев превышают результаты ИК-спектрометрического в несколько раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на достаточно большой перечень разработанных методик измерений концентраций нефтепродуктов в природных водах проблемы оценки их нефтяного загрязнения остаются, а, во многом, усложняются по мере накопления новых сведений о трансформации состава нефти и нефтепродуктов после поступления в водную среду.

Существенное разночтение данных, полученных разными авторами по разным методикам, в том числе метрологически аттестованным методикам, обусловлены изменением во времени компонентного состава углеводов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (грант № 16-43-230302р_а) на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Acknowledgements

This study was supported by the Russian Foundation for Fundamental Research and Krasnodar region administration (grant nos. 16-43-230302r_a) with the use of the scientific equipment of the TsKP Ekologo Analiticheskii Tsentr (Environmental Analysis Center) of the Kuban State University.

ЛИТЕРАТУРА

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. М.: БИНОМ. 2011. 270 с.
2. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем: монография. Ростов-на-Дону: «НОК». 2008. 222 с.

3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М: Изд. «Техника». 2004. 339 с.
4. Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Stradomskaya A.G. Regularities in the transformation of oil pollution in watercourses based on long-term observational data // *Water Resources*. 2006. V. 33, № 3. С. 300-309.
5. Patin S.A. Assessment of anthropogenic impact on marine ecosystems and biological resources in the process of oil and gas field development in the shelf area // *Water Resources*. 2004. V. 31, № 4. С. 413–422.
6. Кормак Д. Борьба с загрязнением нефтью и химическими веществами. М.: Транспорт. 1989. 367 с.
7. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. Л: Гидрометеоиздат, 1989. 528 с.
8. Смолистые компоненты нефти в природных водах / Л.Ф. Павленко [и др.] // *Гидрохимические материалы*. 1978. Т.74. С. 18-23.
9. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. Chronic pollution of freshwater bodies: data on accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substances in bottom deposits // *Water Resources*. 2007. V. 34, № 3. С. 314-320.
10. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 281 с.
11. ФР.1.31.2005.01511 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных (пресных и морских), очищенных сточных и питьевых вод. Ростов-на-Дону: ФГУП «АзНИИРХ», 2004. 13 с.
12. ФР.1.31.2005.01512 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов. Ростов-на-Дону: ФГУП «АзНИИРХ», 2004. 13 с.
13. ФР.1.29.2012.12493 Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и донных отложений пресных и морских водных объектов люминесцентным методом. Ростов-на-Дону: ФГУП «АзНИИРХ», 2012. 18 с.
14. О выборе стандартных смесей при определении «углеводородного индекса» в водных объектах методами инфракрасной и люминесцентной спектроскопии / Л.Ф. Павленко [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2010. Т. 76, № 4. С. 71-74.
15. Vershinin, V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes // *Talanta*, 2015. V. 131, № 1. P. 293-300.
16. Флоровская В.Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. М.: МГУ. 1957. 290 с.
17. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
18. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону, «НОК», 2009. 1044 с.
19. РД 52.10.779-2013 Массовая концентрация нефтяных углеводов в пробах морской воды. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии. М. Росгидромет. 2014. 25 с.
20. ПНД Ф 14.1:4.5-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии. М. Росгидромет. 1995 (переизд.2011 г.). 16 с.
21. РД 52.10.803-2013 Массовая доля нефтяных углеводов в пробах морских донных отложений. Методика измерений методом инфракрасной спектрометрии. М. Росгидромет. 2014. 25 с.
22. РД 52.24.505-2010. Массовая концентрация нефтяных компонентов в донных отложениях. МВИ с идентификацией их состава и происхождения. Ростов-на-Дону: ГХИ, 2010. 42 с.

23. ПНД Ф 14.1:2.4.128-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «ФЛЮОРПАТ-02» (М01-05-2012). М. 1998 (изд. 2012 г.). 24 с.
24. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73, № 2. С.31–35.
25. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. Краснодар. Изд. «Просвещение-Юг». 2007. 324 с.
26. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water / Simard R.G. [et.al.] // Anal. Chem., 1951. № 23. P. 1384-1389.
27. Бескид П.П., Дурягина Е.Г., Фрумин Г.Т. Цикл нефтяного загрязнения от попадания в морскую среду до удаления // Экологическая химия. 2011. Т. 20. № 2. С. 74-83.

REFERENCES

1. Drugov Yu.S., Rodin A.A. *Ekologicheskie analizy pri razlivakh nefti i nefteproduktov* [Ecological analysis for oil and petroleum product flood]. M.: BINOM. 2011. 270 p. (in Russian).
2. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. *Problemy nefyanogo zagryazneniia presnovodnykh ekosistem* [Problems of oil pollution of fresh-water ecosystems]. Rostov-on-Don: «NOK», 2008. 222 p. (in Russian).
3. Ryabov V.D. *Khimiya nefti i gaza* [Chemistry of oil and gas]. M: Izdatel'stvo «Tehnika», TUMA GRUPP. 2004. 339 p. (in Russian).
4. Fedorov Yu.A., Kuznetsov A.N., Stradomskaya A.G. [Regularities in the transformation of oil pollution in watercourses based on long-term observational data]. *Water Resources*, 2006, vol. 33, № 3, pp. 300–309. doi: 10.1134/S0097807806030079.
5. Patin S.A. [Assessment of anthropogenic impact on marine ecosystems and biological resources in the process of oil and gas field development in the shelf area]. *Water Resources*, 2004, vol. 31, no. 4, pp. 413–422. doi: 10.1023/B:W ARE.0000035681.45972.14.
6. Kormak D. *Bor'ba s zagryazneniem neft'iu i khimicheskimi veshchestvami* [Struggle with oil and chemical compounds contamination]. Moskva: Transport, 1989. 367 p. (in Russian).
7. Izrael Yu.A., Tsyban' A.V. *Antropogennaia ekologiya okeana* [Anthropogenic ecology of ocean]. L: Gidrometeoizdat, 1989. 528 p. (in Russian).
8. Pavlenko L.F., Semenov A.D., Stradomskaya A.G., Lopatina L.N. [Resin components of oil in natural water]. *Gidrokhimicheskie materialy* [Hydrochemical materials], 1978, vol. 74, pp. 18–23. (in Russian).
9. Nikanorov A.M., Stradomskaya A.G. [Chronic pollution of freshwater bodies: data on accumulation of pesticides, oil products, and other toxic substances in bottom deposits]. *Water Resources*. 2007, vol. 34, no. 3, pp. 314–320. doi: 10.1134/S0097807807030098.
10. Tinsli I. *Povedenie khimicheskikh zagriaznitelei v okruzhaiushchei srede* [The behavior of chemical contaminants in environment]. Transl. from engl. M.: Mir, 1982. 281 p.
11. FR.1.31.2005.01511 *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v probakh prirodnykh (presnykh i morskikh), oshchshchennykh stochnykh i pit'evykh vod* [Standard FR.1.31.2005.01511 Methods of measurement of mass concentration of petroleum products in the samples of natural (freshwater and marine) water, treated wastewater and potable water]. Rostov-on-Don: FGUP «AzNIIRH», 2004. 13 p. (in Russian).
12. FR.1.31.2005.01512 *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv i donnykh otlozhenii presnykh i morskikh vodnykh ob'ektov* [Standard FR.1.31.2005.01512 Methods of measurement of the mass fraction of petroleum products in the soil and sediment samples of fresh and marine water objects] Rostov-on-Don: FGUP «AzNIIRH», 2004. 13 p. (in Russian).
13. FR.1.29.2012.12493 *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv i donnykh otlozhenii presnykh i morskikh vodnykh ob'ektov liuministsentnym metodom* [Standard FR.1.29.2012.12493 Methods of measurement of the mass fraction of petroleum products in soil and sediment samples of fresh and marine water objects by luminescence method]. Rostov-on-Don: FGUP «AzNIIRH», 2012. 18 p. (in Russian).
14. Pavlenko L.F., Anohina N.S., Korpakova I.G., Temerdashev Z.A. [On the choice of standard mixtures for determination of «hydrocarbon index» in water objects by infrared and luminescence spectroscopy]. *Zavodskaya laboratoriia. Diagnostika materialov*. [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials]. 2010, vol. 76, no. 4, pp. 71–74. (in Russian).
15. Vershinin V.I. [Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review]. *Talanta*, 2015, vol. 131, no. 1, pp. 293–300. doi: 10.1016/j.talanta.2015.10.076.
16. Florovskaya V.N. *Liuministsentno-bituminologicheskii metod v nefianoi geologii* [Fluorescent - bituminologicheskii method in oil geology]. MGU, 1957. 290 p. (in Russian).
17. Petrov A.A. *Uglevodorody nefti* [Hydrocarbon oils]. M.: Nauka, 1984. 263 p. (in Russian).
18. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushi. Chast' 1*. [Guidelines for chemical analysis of surface waters. Part 1 / Ed. by L.V. Boeva. Rostov-on-Don, «NOC», 2009. 1044 p.] (in Russian).
19. RD 52.10.779-2013 *Massovaia kontsentratsiia neftiannykh uglevodorodov v probakh morskoy vody. Metodika izmerenii metodom infrakrasnoi spektrometrii* [Standard RD 52.10.779-2013 Mass concentration of petroleum hydrocarbons in seawater samples. Methods of measurement of infrared spectrometry method]. Moscow, Roshydromet, 2013, 13 p. (in Russian).
20. ПНД F 14.1:4.5-95 *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v prirodnykh i stochnykh vodah metodom IK-spektrometrii*. [Standard ПНД F 14.1:4.5-95 Methods of measurement of mass concentration of oil products in natural and waste waters by infrared spectrometry]. M. 1995 (pereizd.2011 g.). 16 p. (in Russian).
21. RD 52.10.803-2013 *Massovaia doliia neftiannykh uglevodorodov v probakh morskikh donnykh otlozhenii. Metodika izmerenii metodom infrakrasnoi spektrometrii* [Standard RD 52.10.803-2013 Mass fraction of petroleum hydrocarbons in marine sediment samples. Methods of measurement by infrared spectrometry]. Moscow, Roshydromet, 2013, 24 p. (in Russian).
22. RD 52.24.505-2010 *Massovaia kontsentratsiia neftiannykh komponentov v donnykh otlozheniiakh. MVI s identifikatsiei ih sostava i proiskhozhdeniia*. [Standard RD 52.24.505-2010 Mass concentration of oil components in the sediments. Measurement techniques with the identification of the composition and origin of the petroleum products]. Rostov-na-Donu: GHI, 2010. 42 p. (in Russian).
23. ПНД F 14.1:2.4.128-98. *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi kontsentratsii nefteproduktov v probakh prirodnykh, pit'evykh, stochnykh vod fluorimetricheskim metodom na analizatore zhidkosti «FLJuORAT-02»*. (M01-05-2012). [Standard ПНД F 14.1: 2: 4.128-98 Method for measuring

the mass concentration of oil in samples of natural, potable and wastewater by fluorimetric method on the "FLUORAT-02" liquid analyzer]. M. 1998 (edited in 2012). 24 p. (in Russian).

24. Klenkin A.A., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. [Some methodological properties of determination of oil contamination level in aqueous ecosystems]. *Zavodskaja laboratorija* [Industrial Laboratory.Diagnostics of Materials], 2007, vol. 73, no. 2, pp. 31–35. (in Russian).

25. Klenkin A.A., Korpakova I.G., Pavlenko L.F., Temerdashev Z.A. *Ekosistema Azovskogo moria: antropogennoe za-*

griaznenie [Ecosystem of Azov Sea: anthropogenic contamination]. Krasnodar, 2007. 324 p. (in Russian).

26. Simard R. G., Hasegawa J., Bandaruk W., [Headington E.C. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water]. *Anal. Chem.*, 1951, no. 23, pp. 1384–1389.

27. Beskid P.P., Duryagina E.G., Frumin GX. [Oil pollution cycle from inflow into the sea till full removal]. *Ecological Chemistry*, 2011, vol. 20, no. 2, pp. 74-83. (in Russian).