

притоках. В целом это соответствует минеральному составу месторождения [5, 6].

Содержанию меди в воде не соответствует её количество в почвенных образцах, что может гово-

рить о наличии иных источников поступления. Также неясным и требующим дополнительных исследований является поиск возможных источников загрязнения солями никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журнист В.И., Коган Р.М., Колякова Т.Е., Комарова Т.М., Рубцова Т.А. и др. Природные ресурсы Еврейской автономной области. — Биробиджан: ИКАРП ДВО РАН, 2004. — 112 с.
2. Елпатьевский П.В. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями // География и природные ресурсы. — 2003. — № 3. — С. 26–34.
3. Зверева В.П., Зарубина Н.В. Горнопромышленная техногенная система Дальнего Востока и ее воздействие на экосферу // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геохронология. — 2008. — № 6. — С. 500–505.
4. Калманова В.Б., Коган Р.М. Экологическое состояние почвенного покрова г. Биробиджана // Экология урбанизированных территорий. — 2008. — № 4. — С. 46–52.
5. Коростелев П.Г., Семенов Б.И., Демашов и др. Некоторые особенности вещественного состава руд Хинганского месторождения олова // Рудные месторождения континентальных окраин. — Владивосток: ГУ Дальневост. геол. ин-т, 2000. — Вып. 1. — С. 202–225.
6. Горюхин М.В. Влияние разработки оловянно-полиметаллических месторождений на содержание тяжелых металлов в поверхностных водах, на примере р. Левый Хинган // Региональные проблемы. — 2009. — № 11. — С. 63–66.
7. Практикум по агрохимии / под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. — М.: Изд-во МГУ, 2001. — 689 с.
8. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. От 23 января 2006 г. — № 1.
9. Зубарев В.А., Коган Р.М. Влияние осушительной мелиорации на процессы миграции тяжелых металлов в системе почва-вода-донные отложения // Проблемы агрохимии и экологии. — 2010. — № 3. — С. 29–32.
10. Коган Р.М. Антропогенные загрязнители территории Еврейской автономной области: Справочник. — Владивосток: Дальнаука, 2001. — 166 с.

Поступила 24.06.2011 г.

УДК 591.5;552.578.2;547

СОСТАВ И ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СО ВРЕМЕНЕМ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ВОДНОЙ СРЕДЫ

М.Г. Кульков, Ю.В. Коржов, В.Ю. Артамонов*, В.В. Углев

Югорский государственный университет, г. Ханты-Мансийск

*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва

E-mail: mgk83@bk.ru

Проведен лабораторный эксперимент по изучению состава водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды и особенностей его изменения со временем в условиях постоянного и прерванного контакта воды с нефтяной пленкой. Определен специфичный набор исходных и преобразованных углеводородных и неуглеводородных соединений-индикаторов, указывающих на факт контактирования водной среды с нефтью.

Ключевые слова:

Водорастворимые нефтяные компоненты, нефтяное загрязнение, хромато-масс-спектрометрия, индикаторы.

Key words:

Water-soluble petroleum compounds, oil pollution, chromatography-mass spectrometry, indicators.

Основные компоненты нефтей и нефтепродуктов — углеводороды (УВ), обнаруживаемые при проведении экологического мониторинга, нельзя ассоциировать только с техногенными процессами, так как часть их синтезируется в естественных условиях водными и наземными организмами, преобразуется из органического вещества (ОВ) почв и пород при его разложении или мигрирует из мест концентрирования — нефтяных и газовых месторождений. Стандартные методики, применяемые при экологическом мониторинге, не позволяют установить техногенное или природное происхождение УВ, т. к. результатом их определе-

ния является интегральный показатель «нефтепродукты», характеризующий только сумму УВ в составе исследуемого объекта и не дающий представления об их структуре и источнике. Поэтому при обнаружении повышенных концентраций нефтепродуктов, оценке экологического состояния природных объектов, необходимо выяснять происхождение УВ, основываясь на особенностях компонентного состава нефтей, нефтепродуктов и природного ОВ. Использование таких современных аналитических методов, как хроматография, в сочетании с масс-спектрометрией (ХМС), позволяет не только определить сумму УВ, но и идентифици-

ровать компонент или группу ОВ, определить характеристики их изомерного и гомологического состава, наиболее достоверно указывающие на наличие техногенного нефтяного загрязнения и, возможно, его долю в сумме ОВ.

В нашем предварительном модельном эксперименте по контактированию сырых нефтей различных месторождений с водой [1] на основании исследования состава ОВ водных вытяжек был определен специфичный набор нефтяных компонентов-индикаторов, отражающих контакт воды с нефтью. Результаты исследования состава воды после 20 суток контактирования ее с различными нефтями показали, что перспективным индикатором нефтяного загрязнения может служить наличие в воде алкилнафталинов состава $C_{10}-C_{13}$ и фенантрена. Известно, что при поступлении нефти в водный объект она подвергается воздействию комплекса факторов окружающей среды, приводящих к ее распределению по различным формам трансформации и миграции в зависимости от состава и свойств нефти, водной среды и внешних условий [2–4]. Вероятно, и состав водорастворимого комплекса нефтяных соединений-маркеров меняется со временем. Цель настоящего эксперимента заключалась в углубленном изучении состава ОВ нефтезагрязненной водной среды при постоянном контакте воды с нефтяной пленкой и после ее удаления. Предполагалось определить набор исходных нефтяных и образующихся со временем (трансформирующихся) углеводородных и гетероатомных ОВ, характерных для нефтезагрязненной водной среды и не свойственных природному ОВ, указывающих на факт контактирования нефти с водной средой.

Объекты и методы исследования

В эксперименте использованы нефти разных месторождений Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО): Приобского и Тальникового, существенно отличающихся содержанием ароматических УВ (табл. 1).

Получение образцов воды, постоянно контактировавших с нефтяной пленкой. В 4 делительные воронки помещали одинаковый объем бидистиллированной воды и осторожно добавляли определенный объем нефти Приобского месторождения. Таким же образом подготовили параллельную серию из 4 образцов воды с добавлением нефти Тальникового месторождения. Соотношение нефть:вода для всех образцов — 1:200 по объему. Обе серии образцов герметично закрыли и оставили в затененном месте. Через определенное время (16, 48 ч, 7 и 14 суток) после начала контакта осторожно слили по одному образцу воды каждой серии и сразу направили на исследование. Таким образом, получили 8 образцов водных вытяжек (по два параллельных образца в 4 контрольные временные точки), отражающих текущий, на момент отбора, состав воды под соответствующей пленкой нефти.

Получение образцов воды, выдерживавшихся определенное время после прерывания контакта с нефтяной пленкой. В стеклянную емкость с нижним тубусом поместили бидистиллированную воду и осторожно прилили к ней нефть Приобского месторождения. Соотношение нефти к воде — 1:200. Емкость герметично закрыли, оставив в затененном месте, в покое на 45 ч. После этого всю воду осторожно слили через нижний тубус в другую емкость, откуда, через определенное время (16, 48 ч, 7 и 14 суток) после прерывания контакта с нефтяной пленкой, отбирали равные объемы воды на исследование. Таким образом, получили еще 4 образца водных вытяжек, отражавших изменяющийся после прекращения контакта с нефтяной пленкой состав нефтезагрязненной водной среды.

Для достижения поставленной цели в эксперименте приняты некоторые допущения. Используемая бидистиллированная вода, в первом приближении, моделирует пресные озерные и болотные воды ХМАО; разливаемая по поверхности воды пленка нефти моделирует аварийную ситуацию; отсутствие доступа воздуха и активного перемешивания среды замедлит биологические и химические процессы деградации, позволив детальнее охарактеризовать изменения со временем в составе ОВ нефтезагрязненной водной среды.

Аналитические исследования образцов воды заключались в подготовке хлороформных экстрактов и их ХМС анализе. Подробная схема пробоподготовки, идентификации и количественных расчетов приведены в нашей работе [1].

Отношение содержания n -алканов с нечетным и четным числом углеродных атомов в диапазоне $C_{10}-C_{34}$ (параметр $нч/ч$) и в диапазоне $C_{24}-C_{34}$ (параметр CPI) определяли по формулам [1, 2]:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum \text{нечетных } C_{25}-C_{33}}{\sum \text{четных } C_{24}-C_{32}} + \frac{\sum \text{нечетных } C_{25}-C_{33}}{\sum \text{четных } C_{26}-C_{34}} \right];$$

$$нч/ч = \sum \text{нечетных } C_{11}-C_{35} / \sum \text{четных } C_{10}-C_{34}.$$

Результаты и их обсуждение

Взятые для эксперимента нефти были направлены на ХМС исследование, которое показало, что по молекулярному составу обе нефти можно отнести к нефтям парафино-нафтенового основания [5], нефти схожи по содержанию насыщенных УВ, имеют близкое распределение четных и нечетных n -алканов, но несколько различаются по соотношению низкомолекулярных и высокомолекулярных n -алканов. Более существенно нефти отличаются содержанием ароматических УВ (табл. 1).

Исследование образцов воды, контактировавшей с нефтями в течение различного времени, показало следующее. Во всех образцах водных вытяжек, как под нефтяной пленкой, так и после

Таблица 1. Состав УВ нефтей, использованных в эксперименте, в % от суммы идентифицированных УВ

Образец нефти	Насыщенные						Ароматические				ΣУВ
	н-алканы	нафтены + и-алканы	Σ	нч/ч	CPI	$\Sigma(C_{10}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$	моно-	би-	три-	Σ	
H1	52,32	31,28	83,6	0,93	0,87	2,08	9,61	5,57	0,94	16,12	100
H2	59,39	35,52	94,91	0,97	0,97	1,51	2,89	1,61	0,37	4,87	100

H1 – нефть Приобского месторождения; H2 – нефть Тальникового месторождения.

Таблица 2. Концентрации групп ОВ (мкг/л) и некоторые параметры состава УВ в образцах водных вытяжек из нефтей

Время	Образцы	Насыщенные						Ароматические				Дибенз-тиофен	Фенолы	Карбазолы	Фталаты
		н-алканы	нафтены+ и-алканы	Σ	нч/ч	CPI	$\Sigma(C_{10}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$	моно-	би-	три-	Σ				
Под пленкой нефти Приобского месторождения															
16 ч	В-Н1	46,2	75,1	121,3	0,8	4,5	1,9	346,5	115,7	1,6	463,8	1,0	41,9	1,3	61,8
48 ч		40,9	18,1	59,0	0,6	2,8	1,8	467,4	164,6	2,2	634,2	1,2	34,4	1,8	62,3
7 сут.		41,5	12,4	54,0	1,0	4,1	1,5	403,7	143,0	2,8	549,6	2,1	36,1	2,4	18,2
14 сут.		23,8	19,5	43,3	1,4	5,0	0,6	397,2	116,5	1,8	515,5	2,3	33,8	2,0	17,1
Под пленкой нефти Тальникового месторождения															
16 ч	В-Н2	49,7	42,1	91,8	0,6	2,8	4,0	43,1	20,9	1,5	65,5	2,1	0,0	0,0	96,1
48 ч		26,1	12,2	38,2	0,7	3,2	1,6	42,9	20,6	1,6	65,1	1,8	0,0	0,0	66,1
7 сут.		21,2	12,5	33,7	1,1	5,3	1,3	52,8	22,1	1,7	76,7	1,7	0,0	0,0	34,5
14 сут.		7,1	9,9	17,0	1,9	10,1	0,4	29,9	17,0	1,2	48,1	1,3	0,0	0,0	17,4
После удаления пленки нефти Приобского месторождения, контактировавшей с водой 45 ч															
16 ч	В*-Н1	13,1	5,3	18,4	1,4	1,9	0,1	132,9	52,8	0,8	186,4	1,2	32,5	0,7	47,0
48 ч		20,8	4,1	24,9	1,2	1,5	0,1	100,9	42,5	0,8	144,2	1,2	35,5	0,8	41,9
7 сут.		15,7	4,6	20,3	0,7	2,0	0,8	40,7	21,1	0,6	62,4	1,2	33,9	0,7	40,7
14 сут.		20,9	55,2	76,1	0,7	2,1	2,0	34,9	8,0	0,3	43,1	1,0	27,5	0,5	21,6

ее удаления (табл. 2) обнаружены серии гомологов насыщенных (н- и изо-алканы, нафтены) УВ. В образцах воды под нефтяными пленками во все контрольные сроки идентифицировался ряд н-алканов $C_{10}-C_{33}$ (рис. 1, А, Б). В образцах воды, выдержанных в течение первых 7 суток после удаления пленки нефти, идентифицировался ряд н-алканов $C_{16}-C_{40}$, а к концу второй недели – ряд $C_{10}-C_{34}$ (рис. 1, В).

При сравнительно близком содержании насыщенных УВ в исходных нефтях, в их водных вытяжках, отобранных из-под нефтяной пленки, имеются различия. Так, из нефти «Н1» растворилось почти в два раза больше нафтеновых и разветвленных алканов и примерно равное количество нормальных (табл. 2). Со временем в образцах водных вытяжек четко видна убыль групп насыщенных УВ, однако темп деградации их различен для образцов, контактировавших с разными нефтями (табл. 2). В образцах «В-H1» резкая убыль н-алканов происходит только после первой недели контакта с нефтью, вероятно до этого времени идет деградация нафтенов и изо-алканов, в виду их большей концентрации в начальный момент эксперимента. В образцах «В-H2» резкое снижение концентрации происходило уже с 16 ч контакта.

К концу второй недели в образцах водных вытяжек «В-H1» и «В-H2» минимизируется разница в содержании нормальных алканов и суммы «нафтены+разветвленные» (табл. 2). К 14 суткам эксперимента содержание суммы насыщенных УВ снизилось более чем в 2,5 раза в образцах «В-H1» и почти в 5 раз в образцах «В-H2».

В динамике распределения н-алканов, в образцах водных вытяжек под пленками соответствующих нефтей, отчетливо прослеживается снижение доли низкомолекулярных ($C_{10}-C_{22}$), наименее устойчивых к деградации, гомологов. По соотношениям параметров $нч/ч$ и CPI хорошо заметно увеличение нечетных гомологов (табл. 2).

Удаление нефтяной пленки с поверхности воды, как следовало ожидать, привело к значительному снижению в воде суммарной концентрации УВ. После 45 ч контакта с нефтью «Н1» и последующего отделения воды от нефтяной пленки, в составе ОВ воды с течением времени выявлены следующие изменения (табл. 2 – образцы «В*-Н1»). В контрольные сроки 48 ч и 14 суток отмечено увеличение суммарной концентрации н-алканов. В период с 16 до 48 ч после удаления пленки нефти заметно преобладают высокомолекулярные гомологи $C_{25}-C_{40}$ (рис. 1, В). В конце первой недели (рис. 1, В

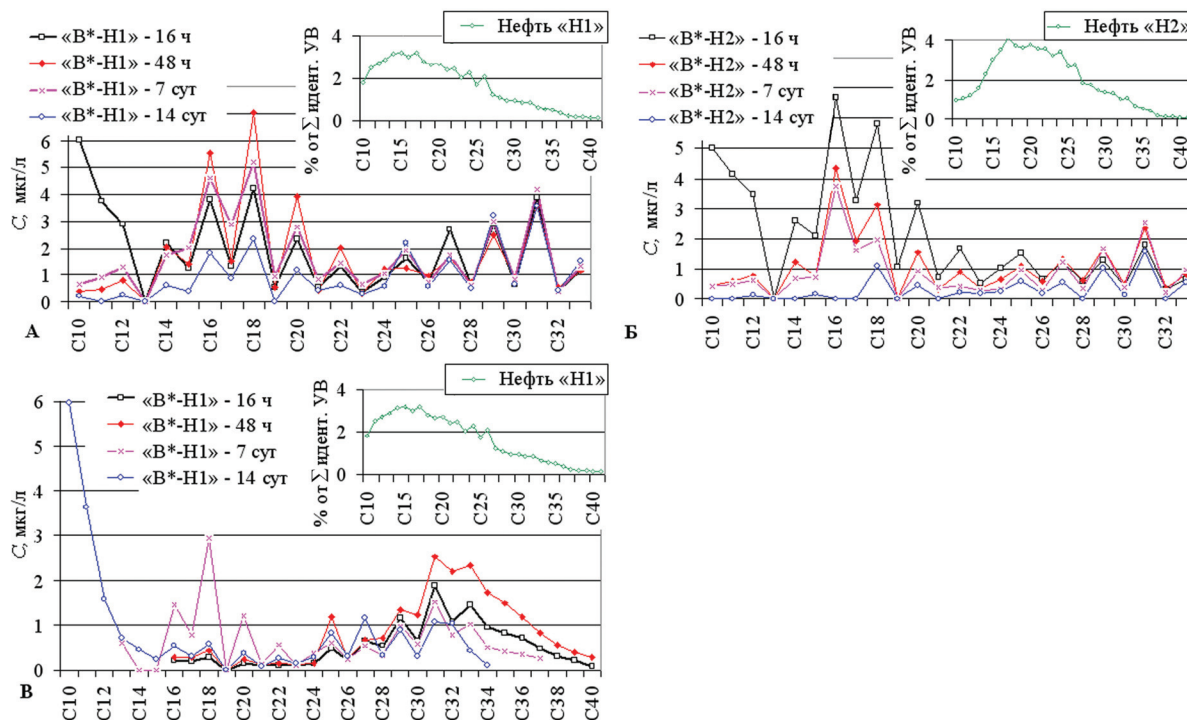


Рис. 1. Распределение *n*-алканов в водных вытяжках (А, Б – под пленкой нефти; В – после удаления пленки нефти), а также в соответствующих исходных нефтях

– «В*-Н1» – 7 сут) зафиксировано резкое увеличение концентрации низкомолекулярных четных *n*-алканов C_{16} – C_{22} . К концу второй недели (рис. 1, В – «В*-Н1» – 14 сут) отмечено появление еще более легких четных *n*-алканов C_{10} – C_{12} , в сумме составляющих около половины всех *n*-алканов. В это же время зафиксирован и резкий всплеск концентраций низкомолекулярных нафтенов и разветвленных алканов (табл. 2).

При значимых изменениях в составе *n*-алканов на протяжении контрольных сроков, стоит отметить, незначительное колебание индекса СРІ (определяемого для высокомолекулярного диапазона *n*-алканов), чего нельзя сказать о соотношении *нч/ч*. Регистрируемые, в относительно больших количествах, низкомолекулярные *n*-алканы и нафтены, в конце первой и второй недели экспозиции после удаления пленки нефти, возможно, являются продуктами микробиологических и/или химических процессов при трансформации нефтяных ОВ. Данный факт согласуется с результатами других подобных исследований [3, 4].

Исходные нефти похожи по соотношению групп ароматических УВ (АРУВ), но значительно отличаются по их количеству (табл. 1). Данное обстоятельство во многом определило содержание АРУВ, и возможно других групп УВ, в водных вытяжках. Среди моноароматических УВ во всех водных вытяжках идентифицированы алкилбензолы C_8 – C_{10} , инданы и тетралин; среди биароматических – алкилнафталины C_{10} – C_{13} , бифенилы, флуорен, аценафтен; среди триароматических – алкилфенантроны (C_{14} – C_{15}). Установлено, что количе-

ство АРУВ соответствуют их растворимости в воде и, в определенных пределах, зависит от содержания в исходной нефти. В образцах воды, взятых непосредственно из-под нефтяной пленки, доля ароматических в сумме УВ за время эксперимента становится преобладающей (табл. 2).

В образцах воды «В-Н1», отбирившихся непосредственно из-под нефтяной пленки (более ароматической), максимальное содержание всех групп АРУВ приходится на 48 ч контакта, а в образцах «В-Н2» на 7 суток. К концу эксперимента отмечается некоторая убыль (относительно максимума) концентраций всех групп ароматических УВ в образцах водных вытяжек под нефтяной пленкой, но с заметно меньшей интенсивностью, чем насыщенных УВ. По содержанию алкилфенантронов водные вытяжки под пленкой нефтей схожи, хотя в соответствующих нефтях имеется существенное различие в их содержании.

При удалении нефтяной пленки в отстаивавшихся образцах содержание ароматических УВ резко сокращается, уже через 16 ч, более чем в три раза (табл. 2). По истечении двух недель после прекращения контакта с нефтяной пленкой суммарное содержание АРУВ уменьшилось в 14,7 раз. Очевидно, что удаление нефтяной пленки, привело к прекращению «подпитки» воды ароматическими УВ, которая наблюдалась в образцах, отбирившихся непосредственно из-под пленки нефти (прирост концентраций АРУВ в первые 45 ч для образцов «В-Н1» и в первые 7 суток для образцов «В-Н2»).

Замеченная более медленная деградация парафиновых УВ в вытяжках из нефти «Н1» по сравне-

нию с вытяжками из нефти «Н2», вероятно связана со значительно большей концентрацией АРУВ в первом случае (табл. 2) [4]. Высокая биологическая токсичность АРУВ могла в некоторой степени замедлить деятельность углеводородредуцирующих микроорганизмов. Удаление нефтяной пленки «Н1» приводит к прекращению поступления в воду новых порций токсичных АРУВ, что косвенно активизирует биodeградацию нефтяных компонентов. Всплески концентрации легких парафинов в водной вытяжке после удаления нефтяной пленки, возможно, являются своеобразным откликом на активную биологическую трансформацию ОВ нефтезагрязненной водной среды.

При рассмотрении индивидуального состава АРУВ выявлено, что основная их доля приходится на легкорастворимые и «легкие» компоненты. В групповом составе АРУВ этих серий водных вытяжек, во все контрольные сроки, доминируют моноароматические УВ состава C_8-C_{10} , а длинноцепочные гомологи бензола, изобилирующие в исходных нефтях, отсутствуют. Для моно- и биароматических УВ относительное распределение компонентов наблюдаемое в нефтях сохраняется и в их водных вытяжках, и практически не изменяется за время эксперимента, даже после прекращения контакта с нефтяной пленкой. На рис. 2 приведен пример относительного распределения моно- и биароматических УВ, в порядке их хроматографического разделения для нефти «Н1» и ее водных вытяжек. Аналогичное обстоятельство выявлено и для серии образцов с нефтью «Н2».

В литературных источниках нет информации, что рассмотренные АРУВ в таком «нефтяном» составе и распределении могут встречаться в незагрязненных водных объектах. Присутствие в составе нефтей множества алкилированных гомологов, в основном объясняется их образованием под действием высоких температур и давлений при

нефтеобразовании в недрах [5]. Для незагрязненных объектов окружающей среды эти соединения нехарактерны. Наличие в водных объектах «нефтяного» набора данных соединений будет выступать прямым индикатором контакта нефти с водой, техногенного (загрязнение) или природного (например, высачивание из недр) характера. Однако эти соединения также подвержены деградации факторами окружающей среды, ограничивающей время их пребывания и возможность обнаружения.

Среди специфичных нефтяных гетеросоединений в водных вытяжках нефти «Н1» идентифицирован широкий спектр фенолов, крезолы, дибензтиофен, фталаты (эфиры ортофталевой кислоты) (табл. 2). В водных вытяжках нефти «Н2» обнаружены только фталаты и дибензтиофен. В исходных нефтях эти соединения не определялись, ввиду того, что их концентрации в нефти, в сравнении с УВ очень малы, и их идентификация требует специальной подготовки нефтяных образцов. Однако регистрация данных соединений в водных вытяжках нами однозначно связывается с их переходом из нефти (кроме некоторых фенолов).

Фталаты, идентифицированные во всех образцах воды, как под нефтяной пленкой, так и после ее удаления, представлены двумя компонентами, в сумме составляющими существенную долю идентифицированных компонентов, сопоставимую с долей переходящих в воду насыщенных УВ. В динамике содержания фталатов отмечена явная их убыль, уже с первых контрольных сроков. Стоит отметить, что в образцах «В-Н1» под нефтяной пленкой убыль фталатов произошла существеннее, чем в образцах отстаивавшихся после удаления пленки нефти. Присутствие фталатов в образцах воды, по всей видимости, связано с их растворением из нефти в первые часы контакта, так как в последующие сроки наблюдается только их убыль. Однако нельзя забывать, что фталаты в объектах

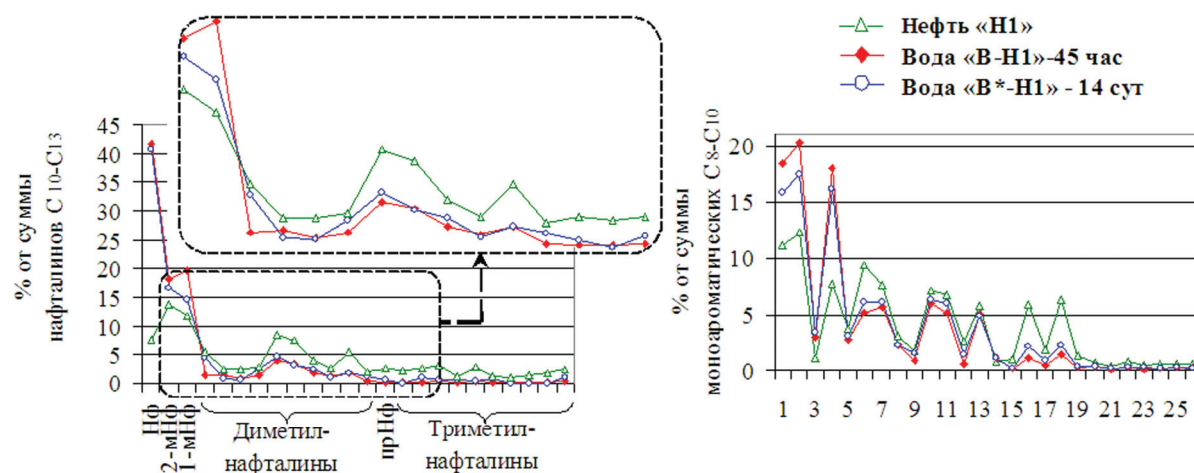


Рис. 2. Распределение биароматических (слева) и моноароматических (справа) УВ в нефти и ее водных вытяжках. На левом рисунке по ОХ: Нф – нафталин; 2-мНФ – 2-метилнафталин; 1-мНФ – 1-метилнафталин, прНФ – пропилнафталин. На правом рисунке по ОХ: 1) [этилбензол]; 2–4) [м-, п-, о-ксилолы]; 5) [изопропилбензол]; 6) [н-пропилбензол]; 7, 8, 10) [метил-этилбензолы]; 9, 11, 13) [триметилбензолы]; 12) [метил-изопропилбензол]; 14) [индан]; 15–17) [диэтилбензолы]; 16–18) [метил-н-пропилбензолы]; 19–22) [диметил-этилбензолы]; 23–25) [тетраметилбензолы]; 26) [тетралин]

окружающей среды достаточно широко распространены как техногенные органические загрязнители с множеством отличных от нефтяного загрязнения источников [6].

Отдельного внимания заслуживают фенолы, обнаруженные в образцах водных вытяжек «В-Н1», как под нефтяной пленкой, так и после ее удаления. Суммарное их содержание в данном эксперименте сравнимо с содержанием переходящих в воду *n*-алканов. По литературным данным, в нефтях содержание фенолов может составлять сотые доли процента [7]. В нефтях Западной Сибири установлено присутствие фенола, крезолов, ди-, три-метилфенолов, а также их изомеров [7]. В нашем эксперименте в водных вытяжках идентифицированы ди-, и триметил фенолы, тимол, этилметил- и ди-этилфенолы, метил- и этилпропилфенол. Основная доля суммы фенолов на протяжении всего срока эксперимента, приходится на один из представителей триметилфенолов. В данных условиях эксперимента отмечена слабая убыль суммарной концентрации фенолов со временем.

После удаления нефтяной пленки в период с 7 до 14 суток отмечено появление более высокомолекулярных фенолов (например, фенилэтилфенол и т. п.) на фоне общего снижения их суммарной концентрации. Фенолы часто относят к промежуточным продуктам микробиологической и химической трансформации нефтяных ОВ [2, 3], чем, возможно, объясняется появление в водных вытяжках высокомолекулярных фенолов. В целом, в окружающей среде фенолы, как и УВ, могут иметь как биогенное, так техногенное происхождение [7]. Источником биогенных фенолов служит растительный и животный мир, при ведущей роли растительного. Техногенные фенолы являются продуктами переработки органических природных ископаемых (торфа, каменного угля, окисленного угля, сапропелей, нефтей), растительного сырья, а также промышленного синтеза. Тем самым, фенолы, в виду их хорошей растворимости в воде и присутствием во многих нефтях в широком составе, могут использоваться как дополнительный показатель нефтяного загрязнения водного объекта, при увеличении их содержания относительно фоновых значений исследуемых объектов.

В водных вытяжках «В-Н1» идентифицированы такие специфичные гетеросоединения как карбазолы (метил и диметикарбазолы) и дибензтиофен. В образцах, отобранных непосредственно из-под нефтяной пленки, в течение первой недели отмечено некоторое увеличение содержания карбазолов. Однако после удаления нефтяной пленки значимая убыль их отмечена только в первые 16 ч выдерживания. Дибензтиофен обнаружен как в вытяжках «В-Н1», так и «В-Н2», в сопоставимых количествах. В образцах «В-Н1» (из-под пленки) прирост концентрации дибензтиофена отмечен на протяжении 14 суток, а в образцах «В-Н2» уже с 16 ч происходит его убыль. По всей видимости,

динамика содержания дибензтиофена в образцах водных вытяжек обусловлена составом исходных нефтей, возможно, количеством смолистых соединений. При удалении нефтяной пленки прирост концентрации, обеспечиваемый нефтяной пленкой, прекращается, с тенденцией к убыли.

Заключение

Даже за относительно короткое время контактирования с нефтью, водная среда успевает значительно обогатиться характерным комплексом растворившихся нефтяных компонентов, свидетельствующих о факте ее нефтяного загрязнения. Рассмотренные группы УВ и гетеросоединений уверенно идентифицировались на протяжении 14 суток как в образцах под нефтяной пленкой, так и после ее удаления. В образцах воды под нефтяной пленкой в составе УВ фракции с первых часов наблюдается убыль насыщенных УВ, в большей степени низкомолекулярных. Напротив, содержание АРУВ увеличивается до определенного времени в зависимости от состава исходной нефти и со временем становится преобладающим. Однако при удалении нефтяной пленки, преобладание АРУВ сменяется быстрой их деградацией, за счет отсутствия притока из нефтяной пленки. Отличительной особенностью процесса растворения и трансформации нефтяных ОВ в воде является образование легких четных *n*-алканов в противоположность *n*-алканам высшей растительности, которые зачастую доминируют в составе биогенных УВ водоемов и представлены нечетными высокомолекулярными гомологами.

По результатам модельного эксперимента с учетом современных представлений о составе УВ естественного (биогенного) происхождения, надежным индикатором нефтяного загрязнения водного объекта будут являться АРУВ: алкилбензолы (C_8-C_{10}), алкилнафталины ($C_{10}-C_{13}$), алкилфенантроны ($C_{14}-C_{15}$), в установленном выше составе и распределении, мало изменяющихся со временем даже после удаления нефтяной пленки. Изучение состава гетероатомных органических компонентов нефтезагрязненной водной среды позволило определить дополнительные соединения-индикаторы, такие как фенолы, карбазолы и дибензтиофены, обнаружение которых совместно с углеводородными индикаторами существенно повышает достоверность установления факта нефтяного загрязнения. Необходимо отметить высокую устойчивость дибензтиофена и карбазолов в составе нефтезагрязненной воды, даже после удаления нефтяной пленки. Время пребывания предложенных индикаторов нефтяного загрязнения в водоеме, вероятно, определяется составом и количеством загрязнителя в совокупности с химическими, биологическими и природно-климатическими особенностями исследуемого водного объекта и может быть оценено в дальнейших более длительных экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульков М.Г., Артамонов В.Ю., Коржов Ю.В., Углев В.В. Индивидуальные органические соединения нефти как индикаторы техногенного нефтяного загрязнения водной среды // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 317. — № 1. — С. 195–200.
2. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. — Ростов-на-Дону: НОК, 2008. — 222 с.
3. Одинцова Т.А. Разработка технологии идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Пермь, 2010. — 22 с.
4. Atlas R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective // Microbiological reviews. — 1981. — V. 45. — № 1. — P. 180–209.
5. Петров А.А. Углеводороды нефти. — М.: Наука, 1984. — 264 с.
6. Азарова И.Н. ВЭЖХ метод определения ди(2-этилгексил)фталата для изучения его поведения в экосистеме озера Байкал: дис. ... канд. хим. наук. — Иркутск, 2003. — 123 с.
7. Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. — 392 с.

Поступила 01.06.2011 г.