

СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ В НИЗОВЬЕ РЕКИ ДНЕСТР, 2019 Г.

В. Украинский, С. Ковалишина, Ю. Деньга

Украинский научный центр экологии моря
Французский блв. 89, Одесса, 65009, Украина
e-mail: vladukr49@gmail.com, svetakovalish@gmail.com, lawmd@te.net.ua

Введение

По условиям питания, водного режима и физико-географическим особенностям русло Днестра разделяют на три части: - Верхнюю - Карпатскую (от истока к с. Нижнее, устье р. Тлумач, длина 296 км); - Среднюю - Подольскую (от с. Нижнее к г. Дубоссары, длина 715 км); - Нижнюю (от плотины Дубоссарской ГЭС к устью, длина 351 км) [1]. В низовье Днестра наиболее загрязнен участок реки между городами Дубоссары и Бендеры. Подавляющая часть загрязняющих веществ из территории этого участка поступает со стоком рек Реут и Бык, в бассейнах которых размещена основная часть промышленных и коммунальных предприятий больших и средних городов Молдовы, где находится наибольшее количество водопользователей [2]. Загрязнителями украинской части низовья Днестра, наряду с трансграничным переносом загрязняющих веществ, являются промышленные и коммунальные предприятия Одесской области, а также предприятия пищевой промышленности. Значительным загрязнителем являются и системы орошения земель, наибольшей из которых является Днестровская оросительная система с повышенным содержанием в ее водах легко окислительных органических веществ.

Оценка состояния и изменчивости загрязнения вод и донных отложений загрязняющими и токсичными веществами в приустьевой части Днестра является важным показателем интегральной трансграничной нагрузки со всего бассейна на экосистемы плавневого устьевого участка реки, Днестровского лимана и Черноморского примыкающего к лиману взморья.

Материал и методы

Отбор проб воды и донных отложений в низовье Днестра, в рамках проекта BSB165 HydroEcoNex, производили в точке 46,4128° с.ш. 30,2627° в.д. в районе с. Маяки на расстоянии 15,4 км от места впадения р. Днестр в Днестровский лиман. При анализе использовали период наблюдений, за состоянием загрязнения вод и донных отложений в указанной точке, с декабря 2018 по август 2019 гг., перечень определяемых полициклических ароматических углеводородов (PAHs) приведен в таблице 1.

Перечень приоритетных опасных веществ указан в Директиве 2008/105/ЕС [3] и в приказе Минприроды Украины от 06.02.2017 № 45 [4]. В Республике Молдова перечень опасных веществ включает 41 вещество (приложение № 2 к Постановлению Правительства Республики Молдова от 25 ноября 2013 года № 950 «Об утверждении Положения о требованиях к сбору, очистке и сбросу сточных вод в канализационную систему и/или в приемники для городских и сельских населенных пунктов».

Для анализа донных отложений на содержание загрязняющих веществ, пробы предварительно высушивали в вакуумном морозильнике, гомогенизировали и подготавливали навески на аналитических весах.

Анализ полициклических ароматических углеводородов (PAHs) выполняли методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии с идентификацией аналитов по библиотечным масс-спектрам. Качественный и количественный анализ производили на хромато-масс-спектрометре GC-MS Agilent 7890A with MS 5975C;

Методика анализа PAHs: "Determinations PAHs in marine waters, suspended solids and bottom sediments", Guideline No 52.38.291-91, Odessa 1991.

Таблица 1 - Перечень полициклических ароматических углеводородов (PAHs), основные их источники и области применения [5]

№ п/п	Сокращение	Класс и наименование вещества	Область применения/источник
	PAHs	Полициклические ароматические углеводороды	Используются преимущественно в производстве устойчивых красителей, разбавителей для древесных консервантов, для химического синтеза, в производстве синтетических волокон, пластмасс, красящих веществ, кумароноинденовых смол для получения коррозионностойких покрытий защиты трубопроводов, подводной части судов и др. Природные источники: извержение вулканов; горючие ископаемые, сырая нефть, каменный уголь; лесные пожары. Основные антропогенные источники связаны со сжиганием органического топлива: - металлургические, коксохимические, целлюлозно-бумажные и нефтехимические предприятия; - тепловые электростанции, отопительные централизованные станции; - железнодорожный, автомобильный и водный транспорты, авиация, сельскохозяйственная техника [6].
1	FNT	Фенантрен	
2	ATC	Антрацен	
3	CS	Хризен	
4	FR	Флуорен	
5	FRT	Флуорантен	
6	PR	Пирен	
7	BbFRT	Бензо(b)флуорантен	
8	BkFRT	Бензо(k)флуорантен	
9	BaATC	Бензо(a)антрацен	
10	BaPR	Бензо(a)пирен	
11	NPT	Нафталин	
12	BghiPRL	Бензо(ghi)перилен	
13	I123cdPR	Индено(1,2,3-cd)пирен	
14	DBaHATC	Дибензо(ah)антрацен	
15	ACNPT	Аценафтен	
16	ACNPTL	Аценафтилен	

Результаты исследований и их обсуждение

Полициклические ароматические углеводороды (PAHs, polyarenes) относятся к опасной группе соединений стойких органических загрязнителей (POPs). Они представляют собой группу органических загрязнителей из соединений бензольного ряда, для которых характерно наличие в химической структуре двух и более конденсированных бензольных колец, которые обычно образуются в результате неполного сгорания или пиролиза. Существует не менее 10000 различных соединений PAHs, из них более 100 полиаренов определяют в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. В зависимости от физико-химических характеристик полиарены разделяют на две группы - низкомолекулярные (легкие), содержащие в химической структуре три и меньше ароматических кольца, и высокомолекулярные (тяжелые), содержащие более трех ароматических колец.

Агентство по охране окружающей среды USA (US Environmental Protection Agency, US EPA) определило 16 PAHs как приоритетные загрязняющие вещества: нафталин, аценафтилен, аце-

нафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бензо(а)антрацен, бензо(к)флуорантен, бензо(б)флуорантен, бензо(а)пирен, дибенз(а,һ)антрацен, индено(123-с, d) пирен, бензо(ɡ, Һ, i)перилен, наличие которых должно нормироваться и контролироваться в объектах окружающей среды [7].

К «легким» PAHs условно относят: нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, хризен, бензо(а)антрацен, которые могут иметь природное и техногенное происхождение, что зависит от конкретного объекта исследований. К группе «тяжелых» полиаренов относят: бензо(б)флуорантен, бензо(а)пирен, индено(123-с, d) пирен, дибенз(а, Һ)антрацен, бензо(ɡ, Һ, i)перилен, которые характеризуются как более опасные канцерогенные соединения техногенного происхождения.

По оценке Всемирной организации здравоохранения (WHO), дибенз(а, Һ)антрацен и бензо(а) пирен наиболее токсичные полиарены, которые отнесены соответственно к категории 2A (весьма вероятно канцерогенные для человека) и 1 (канцерогенные для человека), согласно (IARC classification of PAH, 2015). В составе «легких» приоритетных загрязняющих веществ PAHs большее их количество отнесено, согласно данной классификации, к категории 3 (не классифицируемые как канцерогенные для человека.), а нафталин, бенз(а)антрацен, бенз(б)флуорантен, индено(123-с, d)пирен отнесены к категории 2B (вероятно канцерогенные для человека) [8].

Концентрации полиароматических углеводородов PAHs в воде, которые относятся к приоритетным загрязняющим веществам, изменялись в низовье Днестра в пределах от аналитического нуля <0,05 ng/l до 0,30 ng/l. Наличие в воде полиаренов: аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, дибенз(а, Һ)антрацена, индено(123-с, d)пирена, бензо(ɡ, Һ, i)перилена, в период наблюдений в реке в районе с. Маяки не было выявлено. Отмеченный максимум концентрации в воде нафталина 0,30 ng/l в марте составлял всего лишь 0,3% от значения экологического стандарта качества (EQS = 100 ng/l). В период наблюдений отмечено в воде в малых количествах 0,22 ng/l и менее, 4-х и 5-ти циклических полиаренов, что указывает на связь их как с техногенезом, так и природным происхождением.

Наличие особо опасного соединения Benzo(a)pyrene отмечалось во всех отобранных пробах воды с максимумом 0,22 ng/l в марте (рис. 1). Несколько повышенные концентрации PAHs наблюдались в марте.

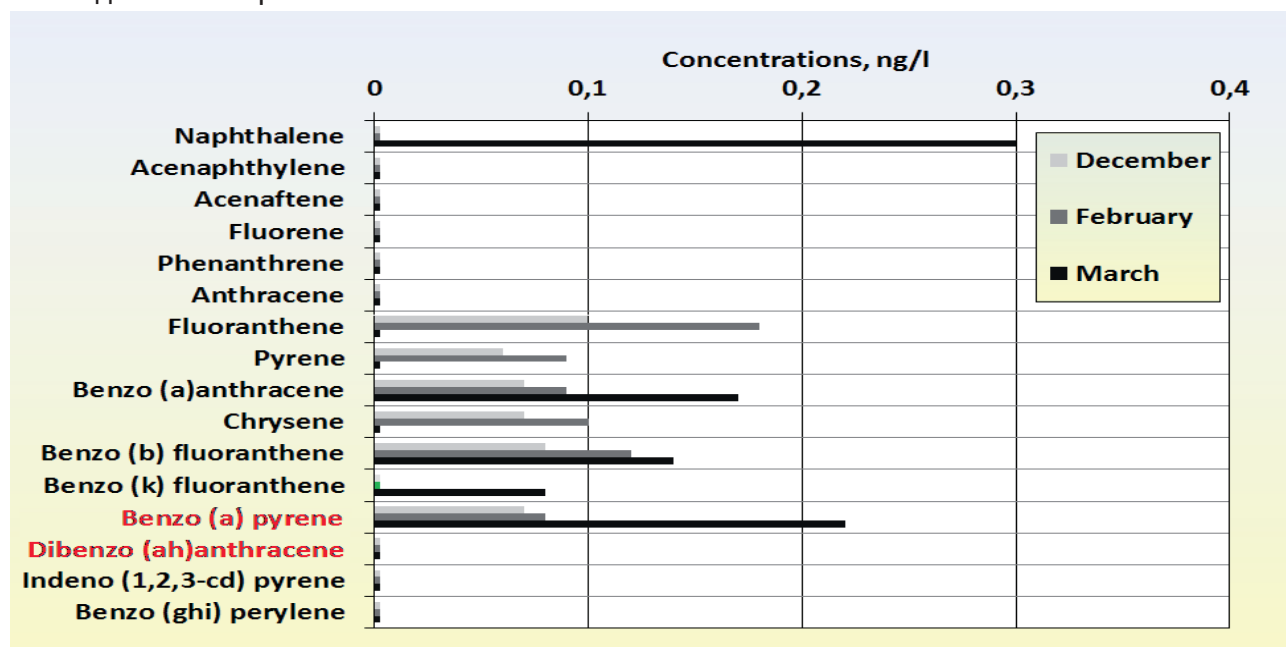


Рисунок 1 - Концентрация в воде приоритетных загрязнителей PAHs в декабре, феврале и марте в низовье Днестра в районе с. Маяки.

Из анализа соотношения индивидуальных PAHs в воде согласно [9] можно получить некоторые сведения об источнике загрязнения. Если маркерные соотношения антрацен/(антрацен+пирен), флуорантен/(флуорантен+пирен), бенз(а)антрацен/(бенз(а)-антрацен+хризен) составляют соответственно > 0,1; >0,5; >0,35, то загрязнение вызвано процессами горения

органических веществ (угля, древесины, нефтепродуктов и др.), если наоборот - загрязнение связано с утечкой нефтепродуктов. Исходя из этого, по данным средних значений концентрации полиаренов можно констатировать, что в структуре PAHs отмечается преобладание техногенной составляющей, вызванной процессами горения органических веществ.

В донных отложениях концентрации приоритетных загрязнителей PAHs находились в пределах от аналитического нуля <0,05 мкг/кг до 16,6 мкг/кг. Максимум соответствовал накопленному в донных отложениях наиболее канцерогенному соединению в группе приоритетных загрязнителей PAHs бензо(а)пирена, содержание которого составило 66% от экологического стандарта качества (EQS = 25,0 мкг/кг). Из всего ряда 16-ти полиаренов приоритетных загрязняющих веществ в донных отложениях не обнаружены только три: аценафтен, флуорантен и бензо(g,h,i)перилен. Как и в воде, относительно повышенное содержание полиаренов отмечалось с наличием в химической структуре 4-х и 5-и ароматических колец в ряду флуорантен - бензо(а)пирен (рис.2).

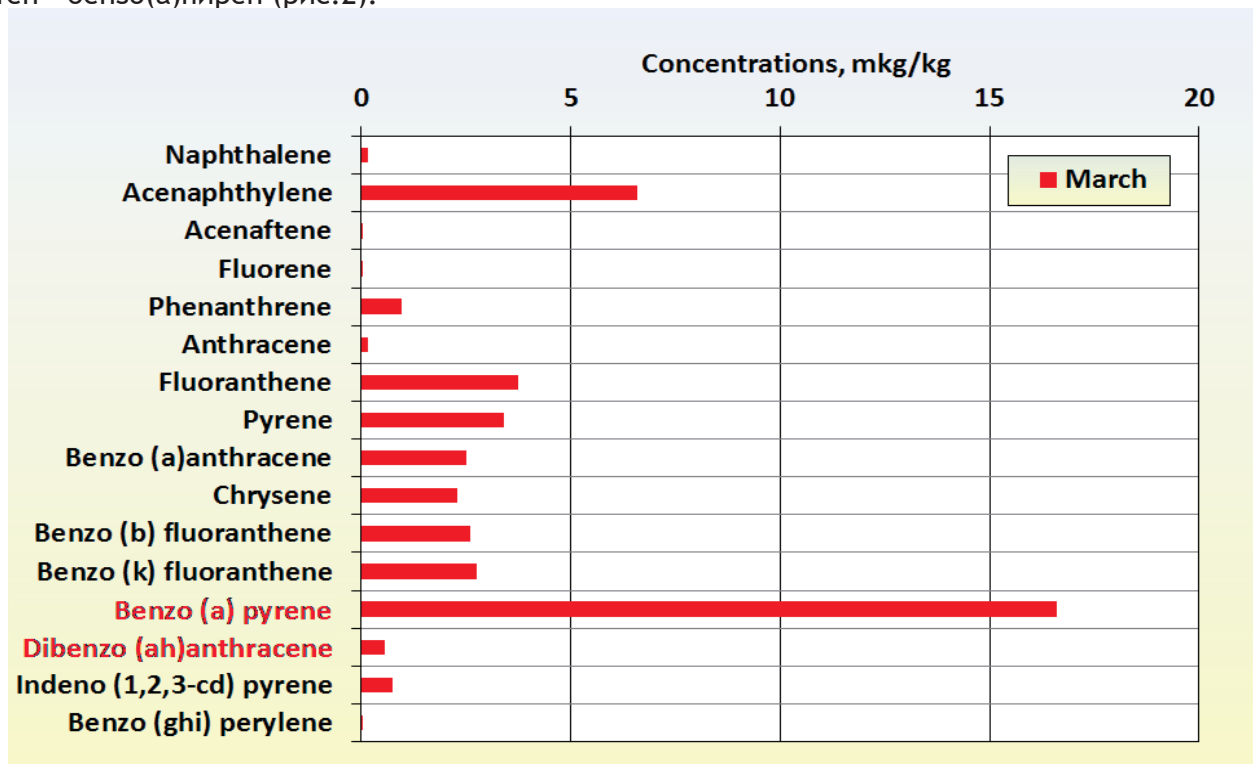


Рисунок 2 - Концентрация в донных отложениях приоритетных загрязнителей PAHs в марте в низовье Днестра в районе с. Маяки.

В целом следует отметить, что концентрации индивидуальных полиароматических углеводородов как в воде, так и в донных отложениях находятся на низком уровне. В воде сумма всех 16-ти приоритетных загрязняющих веществ PAHs не превышала 1,2 нг/л, а в донных отложениях - 43,2 мкг/кг.

Выводы

Концентрация в воде полиароматических углеводородов PAHs, которые относятся к приоритетным загрязняющим веществам, изменялись в низовье Днестра в пределах от аналитического нуля <0,05 нг/л до 0,30 нг/л. Наличие в воде полиаренов: аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, дибенз(а,һ)антрацен, индено(123-с,д)пирен, бензо(ɡ,һ,і)перилен, в период наблюдений в реке в районе с. Маяки не было выявлено.

В донных отложениях концентрации приоритетных загрязнителей PAHs находились в пределах от аналитического нуля <0,05 мкг/кг до 16,6 мкг/кг. Максимум соответствовал накопленному в донных отложениях наиболее канцерогенному соединению в группе приоритетных загрязнителей PAHs бензо(а)пирен, содержание которого составило 66% от экологического

стандарта качества (EQS = 25,0 мкг/кг). Из всего ряда 16-ти полиаренов приоритетных загрязняющих веществ в донных отложениях не обнаружены только три: аценафтен, флуорантен и бензо(g,h,i)перилен.

Из анализа соотношения индивидуальных PAHs в воде по маркерному соотношению антрацен/(антрацен+пирен), флуорантен/(флуорантен+пирен), бенз(а)антрацен/(бенз(а)-антрацен+хризен) по данным средних значений концентрации полиаренов можно констатировать, что в структуре PAHs отмечается преобладание техногенной составляющей, вызванной процессами горения органических веществ.

Признательность: Мониторинг загрязнения вод и донных отложений в низовье Днестра выполнялся Украинским научным центром экологии моря в рамках проекта BSB165 «Создание системы инновационного трансграничного мониторинга трансформации экосистем рек Черного моря под влиянием развития энергетики и изменения климата» - HydroEcoNex за средства Европейского Союза.

Использованные источники

1. Экосистема Нижнего Днестра в условиях усиленного антропогенного воздействия / Отв. ред. И.М.Ганя / - Кишинев: Штиинца, 1990.- 260 с.
2. Загрязнение воды в бассейне Днестра, 26 апреля 2016 Экология [Электронной ресурс]. - Режим доступа: <http://only-maps.ru/ekologiya/zagryaznenie-vody-v-bassejne-dnestra>. - Название с экрана.
3. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>. - Название с экрана.
4. Наказ Мінприроди України № 45 від 06.02.2017 «Перелік забруднюючих речовин для визначення хімічного складу масивів поверхневих і підземних вод та екологічного потенціалу штучного або істотного зміненого масиву поверхневих вод» [Электронной ресурс]. - Режим доступа: https://menr.gov.ua/files/uploads/nakaz_45.pdf. - Название с экрана.
5. Environmental assessment report No 10. Europe's environment: the third assessment [Electronic resource]. / European Environment Agency, Copenhagen, 2003/ - Access mode: https://www.eea.europa.eu/publications/environmental_assessment_report_2003_10. - Title from the screen.
6. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)Fact Sheet [Electronic resource]. - Access mode: https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/pahs_factsheet_cdc_2013.pdf. - Title from the screen.
7. Цымбалюк К.К. Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в объектах окружающей среды (Обзор) [Электронной ресурс] / К.К. Цымбалюк, Ю.М. Деньга, В.П. Антонович // Методы и объекты химического анализа, т.8, № 2, 2013. - С. 50-62 - Режим доступа: <http://www.moca.net.ua/13/2/2013-8-2-50-62.pdf>. - Название с экрана.
8. Чикидова А.Л. Полициклические ароматические углеводороды в экосистемах г. Москвы (на примере Восточного административного округа) / А.Л. Чикидов / Дисс., спец. 03.02.08 - экология, МГУ и. В.М. Ломоносова. М. - 2017. - 141 с.
9. Milyukin M.V. Monitoring and Distribution of Organochlorine Pesticides, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface River Water and Suspended Particulate Matter [Electronic resource] / M.V. Milyukin, M.V. Gorban, M.M. Skrynnyk // Methods and objects of chemical analysis, Vol. 14, No. 3, 2019. - Access mode: [http://www.moca.net.ua/19/moca_2019_14\(3\)_milyukin_fin.pdf](http://www.moca.net.ua/19/moca_2019_14(3)_milyukin_fin.pdf). - Title from the screen.