

рохимического совещания. Ростов-на-Дону, 1966. — 4. Голубева М. Т. В сб.: Производственные сточные воды. 1960, в. 5. — 5. Голубева М. Т., Михайлова Л. Л. Информационные методические материалы Моск. научно-иссл. ин-та санитарии и гигиены им. Эрисмана. 1950, № 3. — 6. Дзюбан-Полякова И. Н. Материалы I научно-технического совещания по изучению Куйбышевского водохранилища. Куйбышев, 1963, вып. 3. — 7. Изъюрова А. И. Водоснабжение и санитарная техника, 1940, 9; Гигиена и санитария, 1950, 1. — 8. Марголина Г. Л. Труды ин-та биологии внутренних вод АН СССР, 1966, вып. 13 (16). — 9. Никогосян Х. А., Твардовская А. В., Попова Н. А. Труды Куйбышевского мед. ин-та. Куйбышев, 1967, т. 40. — 10. Скопинцев Б. А., Сосунова И. Н. Водоснабжение и санитарная техника, 1940, 9. — 11. Черкинский С. Н., Голубева М. Т. В кн.: Санитарная охрана водоемов от загрязнения промышленными сточными водами. 1954, вып. 2.

УДК 613.471/472

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЛУОРОМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БИТУМОВ В ВОДЕ

В. Е. Синельников

Институт биологии внутренних вод АН СССР

Способность отдельных нефтяных фракций люминесцировать под влиянием ультрафиолетового излучения с длиной волны 365 мкм была использована при попытке определять содержание в производственных водах нефти и масел (Е. Т. Леонченкова, 1960; М. М. Юдильевич, 1960). Однако данный метод обесценивается тем, что в открытых водоемах содержится ряд других люминесцирующих веществ, например гумусов. Кроме того, нефти различного происхождения чрезвычайно разнятся по яркости и цвету люминесценции.

В настоящее время воды Верхней Волги загрязнены преимущественно не сырой нефтью, а продуктами переработки: различными видами топлива и смазочных веществ. Поэтому была поставлена задача определять отдельные нефтяные компоненты, в частности битумы.

Полуколичественный метод определения битумов в воде р. Волги для гигиенической оценки ее загрязнения был осуществлен Р. С. Беловой (1953) по методике В. Н. Флоровской (1949). Битумы из исследуемых образцов вод экстрагировали с помощью хлороформа с последующим концентрированием их в зоне капиллярного поднятия на фильтровальной бумаге. Яркость люминесценции и ширину зоны битумов на бумаге сравнивали с эталонной шкалой различных концентраций битумов. В. Н. Флоровская считает метод полуколичественным. Определению нефтепродуктов в открытых водоемах мешают хлорофилл и другие пигменты водорослей, которые накладываются поверх зоны капиллярного поднятия битумов на фильтровальной бумаге и маскируют люминесценцию, что особенно сильно сказывается при исследовании вод во время цветения. Ошибка метода достигает 100%. Присутствие в воде многокомпонентной, неопределенной смеси, меняющейся по составу и происхождению, с различным относительным количеством битуминозных фракций (смола, асфальтенов, масел), делает невозможным приготовление эталонной шкалы из нефтепродуктов, полученных с отдельных производств, а для приготовления эталонной коллекции из битумов, содержащихся в воде, необходимо извлекать из воды изучаемого участка реки значительные количества битума, для чего требуется провести хлороформенную экстракцию из 5—10 л воды. В предлагаемой модификации метода эти затруднения удалось преодолеть.

Особенности ее состоят в следующем.

1. Количество битумов определяется не по ширине зоны, а с помощью электронного флуорометра ЭФ-ЗМ.

2. Мешающие примеси удаляются при дополнительном разделении растворимых в хлороформе веществ этанолом.

3. В каждой серии определений измерения яркости люминесценции сочетаются с весовым анализом.

Содержание битумов в воде бассейна р. Волги у Горького мы определяли в августе 1965 г. Отбирали образцы проб из р. Оки на участке Дзержинск — Горький и из Волги на участке нижний бьеф Горьковской плотины — Кстов.

Для определения битумов с помощью батсметра Рутнера отбирали 1—2 л воды на горизонте 0,6 общей глубины вне мест видимых следов загрязнения нефтепродуктами. Образец воды наливали в делительную воронку объемом 1 л и приливали 1:10 хлороформ, предварительно очищенный от люминесцирующих примесей. После 10-минутного встряхивания образец оставляли на ночь для разделения хлороформенного и водного слоев. Затем хлороформенный слой отделяли таким образом, чтобы слой взвесей, образующийся на границе хлороформ — вода, не попадал в стаканчик с хлороформом. Хлороформ упаривали до объема 10—15 мл.

Люминесцентная характеристика отдельных форм битуминозных веществ в водах бассейна Волги у Горького

Дата	Место отбора пробы	Цвет люминесценции в зоне капиллярного поднятия (сверху вниз)		Цвет окраски липофильными красителями	Окраска по Хальфену — Хиксу
		до разделения этанолом	после разделения этанолом ¹		

р. Волга

14/VIII	Верхний бьеф Горьковского гидроузла	темно-бордовый	красный синие-голубой светло-желтый	розовый оранжевый	положительная
15/VIII	Нижний бьеф Горьковского гидроузла	темно-бордовый	красный синие-голубой желтый	розовый красный	положительная
16/VIII	Правый берег у Верхневолжской набережной г. Горького	коричневый	розовый желтый светло-коричневый	красный коричневый	положительная положительная
22/VIII	Ниже г. Кстова	светло-желтый	синий желтый	розовый красный	положительная то же

р. Ока

20/VIII	5 км выше Дзержинска	темно-бордовый	красный голубой желтый	розовый красный	положительная то же
19/VIII	1 км ниже основного стока (левая пойма)	красновато-коричневый	красный коричневый	кирпичный темно-коричневый	положительная
19/VIII	5 км ниже основного стока (левая пойма)	красновато-коричневый	красный желтый коричневый	кирпичный темно-коричневый	положительная

Для концентрирования битумов в зоне капиллярного поднятия в стаканчик с хлороформом опускали полоску фильтровальной бумаги марки Б размером 0,7×20 см, верхний конец которой прикрепляли к деревянному штативу кнопкой. Благодаря силам капиллярного поднятия вместе с растворителем поднимаются вверх по бумаге хлороформорастворимые вещества. С помощью ультрафиолетового осветителя КП-1Н отмечали цвет люминесценции зоны капиллярного поднятия хлороформорастворимых веществ, оттенки которой менялись в зависимости от преимущественного содержания отдельных форм битумов или пигментов водорослей (табл. 1).

Для выделения отдельных фракций битумов и удаления хлорофилла полоску хроматографической бумаги погружали в стаканчик с 5 мл 70° этилового спирта. При этом тяжелые смолисто-асфальтеновые фракции оставались на старте. Легкие маслянисто-жировые фракции, растворимые в спирту, и хлорофилл образовывали отдельные зоны капиллярного поднятия.

Отдельные зоны битумов под контролем люминесцентного осветителя вырезали и помещали в пробирку с притертой пробкой с 10 мл хлороформа. Для элюирования битума пробирку многократно встряхивали, а полноту элюирования проверяли по исчезновению люминесценции фильтровальной бумаги после экстракции в хлороформе.

¹ Зона красной люминесценции, образующаяся после разделения этанолом, связана с зелеными пигментами водорослей.

Затем измеряли яркость люминесценции битума в хлороформном растворе на флуорометре. При измерении яркости люминесценции применяли широкополосный вторичный светофильтр с максимумом пропускания в области 400—550 мкм. В качестве эталонов сравнения служили данные о содержании битумов, полученные весовым методом. Для этого зону битумов на полоске фильтровальной бумаги вырезали под контролем ультрафиолетового осветителя, помещали в бюкс объемом 1,0 мл и высушивали до постоянного веса при 40°С. Затем битум экстрагировали и вырезанную полоску фильтровальной бумаги снова высушивали до постоянного веса. Содержание битумов определяли по разности весов до и после экстракции. Затем измеряли интенсивность люминесценции хлороформного экстракта и устанавливали концентрацию битума, которая соответствует одному делению шкалы флуорометра.

Количество определяемого битума (С), выраженное в мг/л, рассчитывали по следующей формуле:

$$C = \frac{I_0 - I_1 \cdot 1,2 \cdot N \cdot 100}{V} \text{ мг/л,}$$

где I_0 — яркость люминесценции фракции битума, выделенного из воды в условных единицах шкалы флуорометра; I_1 — яркость люминесценции холостого опыта (проверка чистоты хлороформа и фильтровальной бумаги); 1, 2 — поправка на потерю при экстракции, найденная экспериментально. В зависимости от условий экстракции поправка может принимать значения от 1,2 до 1,8; N — концентрация битума (мг), приходящаяся на одно деление шкалы флуорометра, рассчитывается из отношения

содержание битума, мг

яркость люминесценции в условных единицах флуорометра ;

V — объем воды, взятой для исследования.

Определению мешает присутствие в воде люминесцирующих веществ, растворимых в хлороформе и спирту, например синтетических душистых веществ. Для извлечения и определения содержания кислых битумов после хлороформной экстракции в нейтральной среде проводят экстракцию при рН 3,5. Расчет концентрации кислых битумов аналогичен приведенному выше.

Для идентификации отдельных зон на фильтровальной бумаге их окрашивали красителями, обладающими специфическим сродством к определенным группам веществ. Липиды и масла обнаруживали суданом III и черным конго Б. Для выявления смол полосу погружали в 50% раствор фенола в CCl_4 с последующей обработкой парами брома. При наличии в зоне капиллярного поднятия смол возникает синяя или фиолетовая окраска (по Хальфену — Хиксу).

В табл. I представлена характеристика отдельных люминесцирующих фракций. Волга выше Горьковского гидросуэла — практически чистый водоем. Вещества, извлекаемые из воды хлороформом, представлены в данном случае, как и вообще в чистых водах, битумоидами.

Битумоиды — мало трансформированные органические вещества, сохраняющие черты строения соединений животного происхождения, при распаде которых они образуются. Ю. А. Богданов (1965) считает, что липиды, наименее подверженные преобразованию в водоеме, превращаются в битумоиды. Липиды и маслянистые битумоиды в зоне капиллярного поднятия люминесцируют сине-голубым или белым цветом, растворимы в 70° этаноле и при повторном разделении с помощью этого растворителя образуют отдельную зону.

Битумоиды, выделенные из р. Волги у Горьковского гидросуэла, хорошо окрашиваются липофильными красителями. При окраске суданом III они приобретают розовый цвет, в то время как маслянистые битумы нефтепродуктов — кирпично-красный. В этаноле растворимы и смолистые вещества, которые также частично переходят в спиртовую фракцию хлороформорастворимых веществ. При окраске по Хальфену — Хиксу они приобретают синеваый цвет. Часть смолистых веществ при разделении этанолом остается на старте.

Иной характер носят битумы, выделенные из Оки у Горького. Их происхождение связано с производственными стоками. Основной из них (Бабинский) расположен в 35 км от впадения Оки в Волгу. Загрязнение вод Оки в этом районе сказывается на качестве воды в водопроводе г. Горького (С. М. Драчев, 1964). Основной промышленный сток поступает в реку в 15 км ниже города по левому берегу и составляет около 400 000 м³/сутки. Сточные воды в реке на значительном расстоянии вниз по течению образуют обособленную водную массу, направленную вдоль левого берега, что видно из существенной разницы содержания хлоридов и аммонийного азота ниже выпуска у правого и левого берегов (исследования проведены Н. А. Кобяковой). До выпуска в реку производственный сток проходит 7 озер-отстойников, однако удаление смолисто-нефтяного шлама из воды неполное. Шлам представляет собой темно-бурую воскообразную мажущуюся массу с резким запахом. Вещества, составляющие шлам (смолы, масла, флотаторы и др.), в холодной воде не растворяются, но хорошо растворяются в хлороформе, эфире, изоамиловом спирте. Люминесценция шлама в водах Бабинского стока и непосредственно в Оке не обна-

ружена, но он ярко люминесцирует после экстракции органическими растворителями. Цвет люминесценции в хлороформе зелено-желтый, а в изоамиловом спирте — голубой.

В зоне капиллярного поднятия на фильтровальной бумаге шлам образует зону, обладающую коричневато-красно-коричневым свечением. Содержание битуминозных веществ ниже стока в 5 раз больше, чем в Оке выше Дзержинска.

Т а б л и ц а 2

Содержание битумов в Волге и Оке у Горького

Дата	Место отбора пробы	Содержание битумов, мг/л	Характеристика битумов
р. Волга			
14/VIII	Верхний бьеф Горьковской ГЭС	0,084	Хлороформенный битумоид
23/VIII	Там же	0,096	Хлороформенный битумоид
15/VIII	Нижний бьеф Горьковской ГЭС	0,104	То же
22/VIII	Там же	0,078	То же
26/VIII	г. Горький напротив Верхневолжской набережной	0,326	Маслянистый и осмоленный нефтяной битум
р. Ока			
20/VIII	Выше Дзержинска	0,198	Хлороформенный битумоид
17/VIII	1 км ниже основного стока, русло	0,146	Средний осмоленный битум
17/VIII	1 км ниже основного стока, левая пойма	0,527	Смолисто-асфальтовый битум; нефтяной шлам
17/VIII	1 км ниже основного стока, правая пойма	0,244	Маслянисто-нефтяной шлам
17/VIII	10 км ниже основного стока, русло	0,428	Маслянисто-нефтяной шлам
17/VIII	10 км ниже основного стока, правая пойма	0,600	То же
17/VIII	10 км ниже основного стока, правая пойма	0,228	То же

Необходимо учесть, что в данной работе не были определены кислые компоненты битумов, следовательно, сумма их может быть еще выше.

Уровень битумов в воде р. Волги у Горьковской плотины равен 0,084—0,104 мг/л, что составляет природный фон битумов чистых водоемов; ниже впадения Оки в Волгу он возрастает в 2 раза. Приведенные предварительные данные о содержании нейтральных битумов в Волге и Оке у Горького показывают, что его источники могут быть разнообразны. Битуминизация органического вещества чистых и загрязненных вод, подобно процессу гумификации, связана с превращением активной части органических веществ в их более устойчивые формы. Рекомендательный в настоящей работе люминесцентный метод определения битумов может оказаться полезным для изучения процессов самоочищения в водоемах и для целей систематического контроля при загрязнении водоема нефтепродуктами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белова Р. С. Применение люминесцентного метода при исследовании р. Волги на загрязнение нефтью. Автореф. канд. дисс., Саратов, 1953. — 2. Флоровская В. Н. Краткое руководство по люминесцентно-битуминологическому анализу. Гостоптехиздат, 1949.