

СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ В РАСТИТЕЛЬНОСТИ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОДОЕМОВ*

Б. Куманова, М. Попангелова, Л. Ангелова и Д. Димитров

Софийский химико-технологический институт
Кафедра основ химической технологии

Поступило: 13. Апреля 1983 г.

Представлено: проф. др. И. Себени

Summary

Authors examined the hydrocarbon content of river reed (*Phragmites Communis Trin*) in clean and in contaminated reservoirs. Hydrocarbons extracted from the plants with different solvents were identified by means of thin-layer chromatography, gas chromatography and GC/MS methods. It was found that the reed effectuated to some extent an aftercleaning inasmuch as it accumulated in itself the high molecular weight hydrocarbons, especially the polyunsaturated olefines and the alkylbenzenes. On the basis of present knowledge the process can not be explained.

Исследования содержания углеводородов в растительности из загрязненных водоемов представляют собой часть программы по идентификации и количественному определению органических веществ в сточных водах химических предприятий.

Известно, что после станции очистки на предприятии, эти воды выдерживаются в течении несколько месяцев в отстойниках, после чего их сбрасывают в речную сеть страны. Было установлено, что в отстойнике одного нефтеперерабатывающего предприятия «*Phragmites Communis Trin*», т. е. речной тростник, единственный вид растительности. В литературе нет данных об его химическом составе. Ряд авторов (1, 2, 3) проводил исследования химического состава водорослей и установил наличие в них углеводородов, стериннов, спиртов.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы исследовать углеводородной состав речного тростника в сточных водах и проверить в какой степени он способствует дополнительной очистке этих водоемов. Чтобы провести сравнительное исследование были взяты пробы тростника, собранного в четырех различных областях страны в одно и то же время года.

* Доклад был прочитан 8-го марта 1983-го года в Будапешском Техническом Университете.

I-ая проба — тростник, растущий в относительно чистой воде;

II-ая проба — тростник, растущий в относительно чистом водоеме, но находящемся в другой области страны;

III-ья проба — тростник, растущий в водоеме, куда сбрасываются стоки большого химического предприятия;

IV-ая проба — тростник, растущий в отстойнике нефтеперерабатывающего предприятия и она именно представляла для нас наибольший интерес.

Подготовка проб к анализу проводилась следующим образом (1): разрезанный мелкими кусочками тростник (стебель и цветок) сушился на воздухе, после чего 20—30g из каждой пробы подвергались экстракции в течение 24-ех часов в Сокслетовом аппарате в смеси метанол/хлороформ = 1:2. По окончании экстракции растворитель удалялся вакуумом, а экстракт сушился до постоянства веса. Далее он обрабатывался в течении двух часов при помощи раствора гидроокиси калия в спирте и экстрагировался этиловым эфиром. Экстракт промывался до нейтральной реакции и пропускался через колонку, заполненную окисью алюминия (Al_2O_3), предварительно накаленной. После выпаривания эфира остаток подвергался обработке по методу препаративной хроматографии в тонком слое на пластинках Merck 20 × 20 см с элюирующей системой гексан/эфир = 1,5: 1. Получены три фракции — стерины, терпеновые и алифатические спирты, углеводороды. В дальнейшем углеводороды были анализированы при помощи газовой хроматографии и масс-спектрометрии.

Газхроматографический анализ проводился на аппарате марки «Перкин Елмер» 2В на стеклянной капиллярной колонке OV—17 SCOT и температуре, программированной в диапазоне 70—260 °C со скоростью 5°/min.

При комбинированном газхроматографическом масс-спектральном анализе был использован аппарат типа GC—MS LKB 2091, связанный с ЭВМ и аппарат типа МАТ 44 квадрупольный с ЭВМ при аналогичных хроматографических условиях.

Полученные результаты показали, что по качественному составу углеводороды весьма близки, но существует заметная разница в их количественном соотношении. Было установлено присутствие углеводородов с числом углеродных атомов от 14 до 34, в основном парафиновые с прямой цепью, а также наftenовые, олефиновые и алкилбензолные. Изопарафиновые углеводороды представляют собой небольшую часть. Содержание различных углеводородных структур в каждой пробе определялось количественно путем прямого масс-спектрометрического анализа (4).

Таблица 1
Содержание структур, % (мас)

Структура	Проба	I	II	III	IV
Парафиновые углеводороды	C_nH_{2n+2}	50,2	40,5	29,2	43,7
Нафтеновые моноциклические и олефиновые углеводороды с одной двойной связью	C_nH_{2n}	23,2	21,1	12,8	15,2
Нафтеновые и олефиновые углеводороды с более чем одной двойной связью	C_nH_{2n-2}	7,8	14,2	12,4	10,8
	C_nH_{2n-4}	7,3	6,5	15,3	9,8
	C_nH_{2n-6}	7,0	7,5	13,5	8,1
	C_nH_{2n-8}	0,6	4,0	8,1	—
Алкилбензолы	C_nH_{2n-6}	3,9	6,3	8,8	12,5

В таблице 1 представлены результаты группового масс-спектрометрического анализа исследованных проб.

Анализ показывает, что в тростнике из относительно чистой воды (I-ая проба) парафиновые углеводороды содержатся в самом большом количестве. В I и II пробах установлено повышенное содержание нафтеновых моноциклических и олефиновых углеводородов с одной двойной связью. В тростнике из загрязненной воды значительно повышается количество олефинов с вышней степенью ненасыщенности. То же самое относится и к содержанию алкилбензолов, причем их наибольшее количество выделено в IV-ой пробе — 12,5%.

Газовые хроматограммы углеводородных фракций, выделенных из I и IV проб, приведены на рис. 1.

Основные пики соответствуют насыщенным углеводородам от C_{14} до C_{34} , содержащим в основном структуры с прямой цепью. Газовые хроматограммы остальных проб аналогичны.

В таблице 2 показаны углеводороды III-ей пробы, идентифицированные по данным их масс-спектров.

Результаты количественной газовой хроматографии всех четырех проб приводятся в таблице 3. По составу и количественному содержанию углеводороды в пробах I-ой и II-ой весьма близки, что и ожидалось, в связи с тем, что обе пробы взяты из водоемов, отдаленных от химических предприятий.

Замечено, что в этих пробах количество углеводородов от C_{14} до C_{20} является подавляющим.

В I-ой пробе их количество	37,4%,
во II-ой пробе	—19,2%, в то же время
в III-ей пробе	— 7,6%, а в
IV-ой пробе	—14%.

Распределение углеводов от C_{21} до C_{25} аналогичное:

в I-ой пробе	24,5%
во II-ой	23,9%
в III-ей	15,3%
в IV-ой	4,4%.

И наоборот, наблюдается обратная тенденция в отношении углеводов с большим числом углеродных атомов. Выяснилось, что нонакозан ($n-C_{29}H_{60}$) в пробах III-ей и IV-ой содержится в большем количестве (18,6% и 14,5% соответственно), в то же время в I-ой и II-ой пробах он 11,7% и 9,5%.

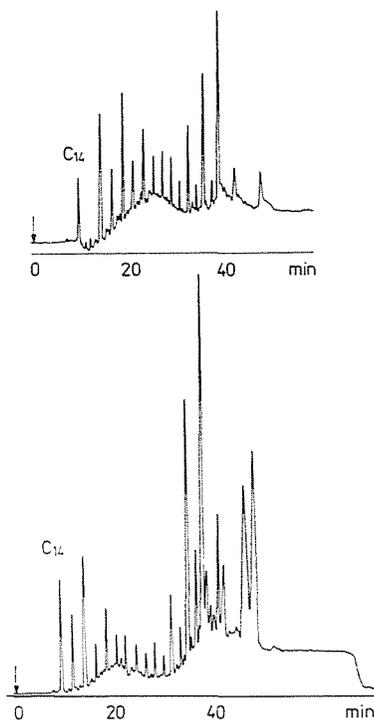


Рис. 1

Наблюдается существенная разница в содержании углеводов C_{30} до C_{34} . В I-ой и II-ой пробах она незначительна, зато в растениях из более загрязненных водоемов их процентное содержание значительно более высокое (26,7% в III-ей пробе и 33,1% в IV-ой пробе).

Проведенные нами исследования дают нам основание принять, что речной тростник способствует дополнительной очистке вод, содержащ-

Таблица 2
Углеводородный состав III-ей пробы

Время удерж.	Соединение	M ⁺	% (мас)
4,98	Бициклогексил	166	0,07
9,43	n-C ₁₄ H ₃₀	198	0,38
10,91	C ₁₅ H ₂₆ (3 дв. св.)	206	0,14
11,86	n-C ₁₅ H ₃₂ (пентадекан)	212	0,18
14,20	n-C ₁₆ H ₃₄ (гексадекан)	226	0,98
16,50	n-гептадецен C ₁₇ H ₃₄	238	1,09
	n-гептадекан C ₁₇ H ₃₆	240	
18,73	n-C ₁₈ H ₃₈ (октадекан)	254	1,72
20,83	n-C ₁₉ H ₄₀ (нонадекан)	268	1,83
22,86	n-C ₂₀ H ₄₂ (эйкозан)	282	1,37
24,83	i-C ₂₁ H ₄₄ (2,6,10,14-тетраметилгептадекан)	296	2,26
26,70	n-C ₂₂ H ₄₆ (докозан)	310	1,53
28,56	n-C ₂₃ H ₄₈ (трикозан)	324	4,13
30,27	n-C ₂₄ H ₅₀ (тетракозан)	338	1,79
32,04	n-C ₂₅ H ₅₂ (пентакозан)	352	5,60
33,63	n-C ₂₆ H ₅₄ (гексакозан)	366	2,70
	C ₂₇ H ₄₈ (1-циклопентил-2-н-децилдекан)	372	
	C ₂₇ H ₅₄ (1 дв. св.)	378	
35,37	n-C ₂₇ H ₅₆ (гептакозан)	380	11,72
36,00	i-C ₂₇ H ₅₆	380	0,78
36,78	n-C ₂₈ H ₅₈ (октакозан)	394	3,61
	i-C ₂₉ H ₅₈ (1,3-диметил-4-(2-н-децилдодецил)-циклопентан)	406	
38,46	n-C ₂₉ H ₆₀ (нонакозан)	408	18,62
39,70	i-C ₂₈ H ₅₄ (1-циклогексил-2(циклогексилметил) пентадекан)	390	2,07
	n-C ₃₀ H ₆₂ (сквалан)	422	
41,67	C ₃₁ H ₆₀ (2 дв. св.)	432	8,90
	C ₃₁ H ₆₂ (1,3-циклогексилпентакозан)	434	
42,66	n-C ₃₁ H ₆₄ (1-н-децилгексенэйкозан)	436	1,82
47,39	n-C ₃₂ H ₆₆	450	12,41
48,95	n-C ₃₃ H ₆₈	464	3,31

их органику, накапливая углеводороды с большим числом углеродных атомов, а также алкилбензолы. На этом этапе мы не в состоянии объяснить механизм этого процесса.

Таблица 3

Содержание углеводов в исследованных пробах

Соединение	I	II	III	IV
C ₁₄	2,66	0,68	0,38	2,28
C ₁₅	0,51	0,28	0,18	1,43
C ₁₆	5,79	1,18	0,98	2,44
C ₁₇	3,11	2,26	1,09	1,06
C ₁₈	6,86	4,01	1,72	3,10
C ₁₉	7,85	3,85	1,83	2,76
C ₂₀	10,58	6,33	1,37	0,98
C ₂₁	8,04	8,14	2,26	1,11
C ₂₂	6,61	4,07	1,53	0,50
C ₂₃	4,44	5,11	4,13	0,78
C ₂₄	1,97	3,46	1,79	0,41
C ₂₅	3,44	3,13	5,60	1,63
C ₂₆	1,21	2,18	2,70	1,52
C ₂₇	6,48	6,51	11,72	6,32
C ₂₈	1,35	2,99	3,62	3,31
C ₂₉	11,68	9,50	18,62	14,51
C ₃₀	—	1,01	2,06	2,42
C ₃₁	2,51	2,19	8,90	5,67
C ₃₂	3,84	4,82	12,41	11,43
C ₃₃	—	3,11	3,30	13,57
C ₃₄				

Литература

1. PAOLETTI C., V. PUSHPARAJ, G. FLORENZANO, P. CAPELLA, G. LERCKER, "Lipids", 11, N 4, 258-265, 1976.
2. PAOLETTI C., V. PUSHPARAJ, F. FLORENZANO, P. CAPELLA, G. LERCKER, "Lipids", 11, N 4, 266-271, 1976.
3. Велев Т., В. Диков, Г. Золотович, Доклады БАН, 25, № 12, 1972.
4. Полякова А. А., «Молекулярный масс-спектрометрический анализ», Изд. «Недра», М., 1973.

Б. КУМАНОВА

М. ПОПАНГЕЛОВА

Л. АНГЕЛОВА

Проф Д. ДИМИТРОВ

 } Institute of Chemical Technology
 1156-Sofia — Darwenitza, Bulgaria