

Ю. А. Игнатъев, Э. Р. Зайнулгабидинов, А. М. Петров

ИЗМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ В СТАНДАРТИЗИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ ИНКУБАЦИИ

Ключевые слова: нефть, минерализация нефтепродуктов, дерново-подзолистые почвы, газохроматографический анализ.

Исследовано влияние двухмесячного инкубирования нефтезагрязненных дерново-подзолистых супесчаных почв на изменения углеводородного состава поллютанта. Проведенный газохроматографический анализ экстрактов из почв показал, что относительное содержание органических соединений при разных начальных концентрациях нефти меняется незначительно. В ходе эксперимента отмечено снижение общего содержания органических веществ, значительное уменьшение концентрации низкокипящих нефтяных компонентов. Сравнение результатов ИК-спектрофотометрического и газохроматографического анализов показало, что последний обеспечивает получение более объективной информации об эффективности минерализации нефтяных углеводородов.

Key words: oil, mineralization of oil products, soddy-podzolic soils, gaschromatographic analysis.

The effect of two-month incubation of oil-contaminated soddy-podzolic loamy sandy soils on the hydrocarbon composition of the contaminant was examined. The conducted gas chromatographic analysis of soil extracts showed that the relative amount of organic compounds at different oil contents changes insignificantly. During the experiment the decrease of the total content of organic substances and significant decrease of low-boiling oil components content was found. Comparison of the results of IR-spectrophotometric and gas chromatographic analysis showed that the latter provides more unbiased information about the effectiveness of oil hydrocarbon mineralization.

Введение

Интенсивное развитие нефтегазового комплекса обусловлено мощным развитием различных сфер промышленности – энергетической, топливной, нефтехимической и других. Учитывая пространственное разделение мест добычи и потребления, существует необходимость транспортировки нефти и нефтепродуктов (НП). Такая схема не исключает возможность аварийных ситуаций в виде разливов на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии, а также во время транспортировки. Это приводит к увеличению риска загрязнения почв, поверхностных водных источников и других объектов окружающей среды [1].

Загрязнение природной среды НП является одной из крупнейших экологических проблем. Компоненты нефти при поступлении в почвы приводят к изменению их физических, химических, биологических свойств. Известно, что углеводороды, а также соединения, образующиеся в процессе трансформации нефти и нефтепродуктов, оказывают токсическое воздействие на растительные и животные организмы. Такие почвы на долгое время выбывают из народнохозяйственного использования и требуют вложения больших средств на проведение рекультивационных работ [1-7].

Разработка научно обоснованных приёмов рекультивации загрязненных территорий требует применение методов, позволяющих осуществлять более детальный анализ и идентификацию компонентного состава НП, присутствующих в изучаемых объектах. Решение вопросов, направленных на совершенствование технологий идентификации и мониторинга, должно базироваться на результатах исследования поведения и трансформации нефти, позволяющих

установить экологическую значимость образующихся продуктов ее деградации. Таким образом, актуальность работ по совершенствованию методов мониторинга нефтяных загрязнений не вызывает сомнения.

В настоящее время для определения массовой доли нефтепродуктов в объектах окружающей среды используют ряд методов: гравиметрический, ИК-спектрофотометрический, флуориметрический, хроматографический [8-10]. В основе предложенных методов лежит извлечение нефти и НП из проб органическими растворителями с последующим определением суммарного содержания органических соединений (ОС) в экстракте. Наиболее широко при оценке последствий нефтяного загрязнения, эффективности проводимых рекультивационных и восстановительных работ органами государственного экологического контроля применяется ИК-спектрофотометрический метод, основанный на измерении интегральной интенсивности поглощения С–Н связей метильных и метиленовых групп в инфракрасной области различных классов ОС [8]. Существенный недостаток данного метода заключается в том, что он не позволяет проводить идентификацию индивидуального и группового состава компонентов нефти, экстрагируемых из почвенных образцов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния двухмесячной инкубации на изменение углеводородного состава нефтезагрязненной дерново-подзолистой супесчаной почвы при разных уровнях начального содержания поллютанта.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлась дерново-подзолистая (ДП) супесчаная почва (табл. 1).

Содержание органического вещества в ней среднее, характерное для данного типа почв. Реакция среды близкая к нейтральной. Обеспеченность подвижным фосфором и калием – повышенная (III группа обеспеченности).

Таблица 1 – Характеристики дерново-подзолистой супесчаной почвы

Гумус, %	Р	К	pH	N	Гранулометрический состав, %					
	подв. мг/100г	подв. мг/100г	вод.	вал., %	1,0-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	< 0,001
2,7	12,5	17,2	6,4	0,09	45,1	22,7	15,0	3,8	4,5	8,9

В работе использовалась нефть сернистого, парафинистого, смолистого типа Ямашинского месторождения Республики Татарстан. Нефть в почву вносили в концентрации 2,5%, 5,0%, 10,0% и 15,0%. Отбор проб для анализа проводили через сутки после загрязнения и через 2 месяца инкубации. Температуру образцов поддерживали 20-24 °С, влажность 60% от полной влагоёмкости. В ходе эксперимента почву периодически рыхлили.

Выделение НП из почвы проводили согласно [8]. Из образцов отбирали навески по 0,5 г и экстрагировали нефтепродукты двадцатью миллилитрами очищенного четырёххлористого углерода (ЧХУ). Для отделения от полярных, смолистых и асфальтеновых веществ экстракт пропускали через колонку, заполненную оксидом алюминия. Прошедший через колонку экстракт подвергали дальнейшему анализу по [8, 10].

Определение общего содержания органических соединений и группового состава н-алканов (н-УВ) проводили газохроматографическим методом на газожидкостном хроматографе «Хроматэк Кристалл-5000» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 30 м и внутренним диаметром 0,255 мм. Толщина неподвижной жидкой фазы DB-1 составляла 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали азот. Объём вводимой пробы 1 мкл.

Условия хроматографирования: поток газа-носителя составлял - 0,9 мл/мин; расход водорода – 20 мл/мин; расход воздуха – 200 мл/мин; поддув инертного газа через детектор – 20 мл/мин; деление потока 1:10; температура испарителя – 280°С; температура детектора - 280°С. Температура термостата колонок изменялась от 60°С до 300°С со скоростью 5°С в мин в течение 48 мин с последующим изотермическим режимом в течение 12 мин. Таким образом, общее время анализа составляло 60 мин.

Расчет хроматограмм осуществляли при помощи программы Хроматэк Аналитик 2.6. В качестве отклика для расчётов использовали площадь пиков.

Идентификацию углеводородов нормального строения (н-УВ) проводили по реперным соединениям, в качестве которых использовали ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан и гексадекан. В тех же условиях по хроматограмме

дизельного топлива идентифицировали н-алканы с числом углеродных атомов от октана до гексатриконтана (C8 - C36). Идентификацию других классов органических соединений нефти не проводили.

Общее содержание ОС определяли по сумме площадей всех пиков, измеренных относительно хроматограммы ЧХУ. Одновременно рассчитывали содержание индивидуальных н-алканов и их общее количество.

При анализе полученных результатов хроматограммы условно разбивали на отдельные отрезки (фракции), в центре которых находились идентифицированные углеводороды нормального строения.

Результаты и обсуждение

Предварительный газохроматографический анализ ЧХУ и экстракта из нативной ДП почвы не выявил в ней наличия изучаемых органических веществ.

На рис. 1 в качестве примера представлена хроматограмма экстракта для варианта с исходным 10% содержанием нефти в почве.

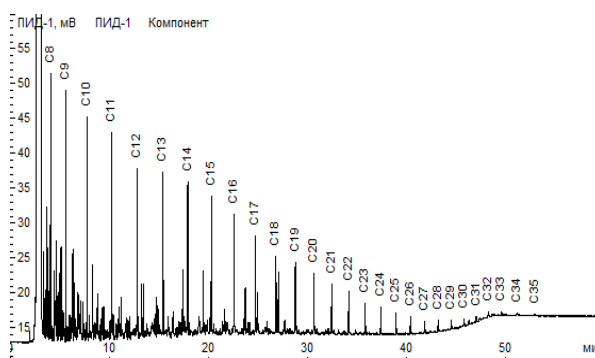


Рис. 1 – Хроматограмма экстракта из дерново-подзолистой почвы с исходным 10% содержанием нефти

Как видно из рисунка на хроматограмме помимо чётких пиков углеводородов нормального строения от C8 до C36 регистрировалось большое число пиков неидентифицированных неполярных и малополярных веществ предположительно изомерного, нафтенового и ароматического рядов. Их высоты значительно уступают высотам н-алканов. Подобная картина была характерна для хроматограмм при всех уровнях начального содержания нефти.

По результатам хроматографического анализа образцов почв с различной уровнем начального содержания нефти была рассчитана общая сумма всех пиков, относительное содержание каждой фракции по вариантам эксперимента, а также относительное содержание н-алканов.

Газохроматографический анализ показал, что при 10,0% и 15,0% содержании нефти в почве в экстракте преобладают н-алканы с числом углеродных атомов от C8 до C19, доля которых изменяется от 1,7 до 3,2% и в сумме составляет

более 82,0%. В более высококипящей области (начиная с С23) содержание отдельных парафинов относительно низкое и не превышает 0,7% (табл. 2).

Некоторое отличие наблюдается для экстрактов из почв с начальной концентрацией поллютанта 2,5% и 5,0%. В экстракте при 2,5% загрязнении октан и нонан присутствуют в количествах 0,02% и 0,47%, соответственно. Для почв с 5,0%-ной концентрацией нефти относительное содержание этих углеводородов выше, а при более высоких сопоставимо между собой. По-видимому, это обусловлено летучестью, небольшой абсолютной массой данных углеводородов в образцах почвы и, соответственно, более высокой относительной их потерей (табл. 2).

Таблица 2 – Изменение относительной площади пиков н-алканов при разном начальном содержании нефти (А – начало эксперимента, Б – после двухмесячной инкубации)

н-алканы	Варианты, А				Варианты, Б			
	2,5%	5,0%	10,0%	15,0%	2,5%	5,0%	10,0%	15,0%
С8	0,02	0,86	2,16	1,95	0	0	0	0
С9	0,47	1,51	2,11	2,05	0,05	0,07	0,01	0,04
С10	1,54	2,05	2,44	2,42	0,37	0,32	0,08	0,11
С11	2,64	2,88	3,12	3,15	0,51	0,31	0,25	0,85
С12	3,02	2,85	2,97	2,96	0,53	0,57	1,18	2,30
С13	2,79	2,42	2,52	2,48	0,77	1,67	2,05	2,62
С14	3,72	3,27	3,08	3,18	0,78	0,94	3,37	3,40
С15	3,77	3,14	3,02	2,95	2,20	2,37	4,40	3,95
С16	3,93	3,35	3,07	3,02	3,15	3,86	4,32	4,41
С17	2,37	1,88	1,78	1,74	0,86	0,91	2,71	2,35
С18	2,43	1,97	1,87	1,77	1,58	1,62	3,03	2,51
С19	2,47	1,97	1,78	1,83	2,57	2,24	3,10	2,58
С20	1,85	1,37	1,26	1,30	1,21	1,07	1,96	1,72
С21	1,75	1,22	1,11	1,15	0,59	0,53	1,68	1,48
С22	1,43	1,16	1,01	1,05	0,79	0,71	1,48	1,37
С23	0,95	0,73	0,67	0,65	0,50	0,43	0,87	0,82
С24	0,73	0,48	0,52	0,47	0,21	0,20	0,56	0,55
С25	0,73	0,45	0,47	0,44	0,37	0,54	0,52	0,54
С26	0,49	0,32	0,32	0,30	0,15	0,34	0,32	0,36
С27	0,36	0,24	0,23	0,23	0,04	0,18	0,25	0,25
С28	0,28	0,22	0,19	0,19	0,06	0,13	0,14	0,25
С29	0,27	0,18	0,19	0,18	0,27	0,24	0,25	0,30
С30	0,24	0,17	0,16	0,16	0,23	0,26	0,24	0,22
С31	0,14	0,11	0,10	0,10	0,12	0,14	0,17	0,12
С32	0,11	0,10	0,09	0,10	0,44	0,10	0,18	0,25
С33	0,02	0,07	0,07	0,06	0	0,16	0,10	0,09
С34	0,03	0,06	0,02	0,04	0	0	0	0
С35	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0

Согласно проведенным расчетам суммарная площадь пиков для разных уровней исходного загрязнения на начальном этапе эксперимента была пропорциональна количеству внесённого в почву поллютанта и менялась от 2428,0 до 15682,2 условных единиц.

Анализ хроматограмм показал, что независимо от уровня начального содержания нефти, состав фракций примерно одинаков. В составе анализируемых веществ преобладают три группы компонентов: - низкокипящие н-УВ С9-С11 (время выхода 5-10 мин.); - «среднекипящие» н-УВ С13-С15 (15-20 мин.); - относительно высококипящие н-УВ С17 (24-27 мин.) (рис. 2).

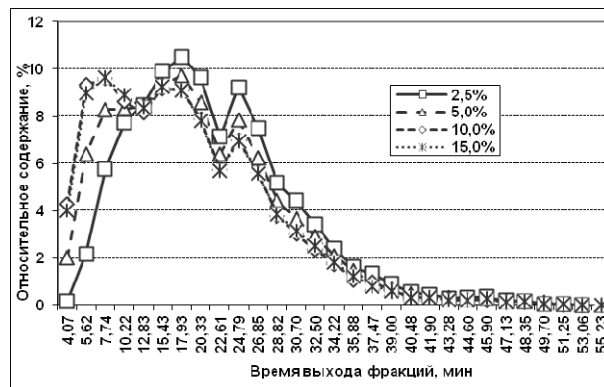


Рис. 2 – Относительное содержание отдельных фракций органических соединений исходной нефтесодержащей дерново-подзолистой почвы

Сравнение содержания и состава исследуемых веществ в образцах почв до и после их двухмесячной инкубации указывает на значительные изменения качественных и количественных характеристик анализируемых образцов нефтесодержащей почвы (рис. 2, 3).

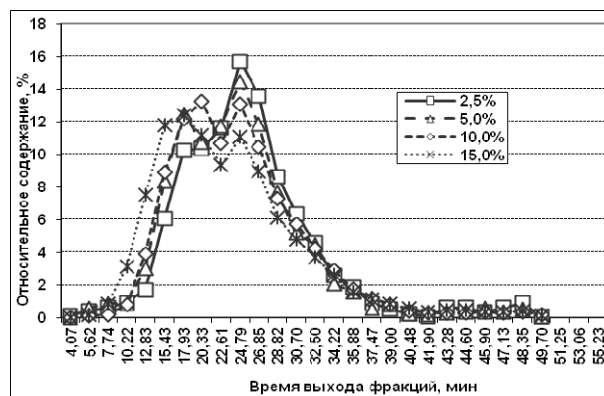


Рис. 3 – Относительное содержание отдельных фракций органических соединений образцов нефтесодержащей дерново-подзолистой почвы после двухмесячной инкубации

Суммарная площадь пиков к концу эксперимента определялась исходным уровнем нефти и снижалась до 492,7 - 8010,7 условных единиц. Деградация нефтяных компонентов приводила к 4-5-кратному снижению суммарного содержания ОС в вариантах 2,5% и 5,0% и примерно к 2-кратному уменьшению в вариантах с исходной концентрацией поллютанта 10,0% и 15,0%.

Анализ результатов газохроматографического исследования показал, что через 2 месяца происходит значительное перераспределение компонентов нефти. В почве резко снижается содержание легколетучих фракций (рис. 2, 3). Инкубация нефтесодержащих почв во всем испытанном диапазоне концентраций поллютанта приводит к 80-99% снижению содержания ОС фракций С8-С11. При исходном содержании нефти в почве 2,5% и 5,0%, через 2 месяца остаточное

содержание ОС фракций до C30 составляет менее 50% от исходного (рис. 4).

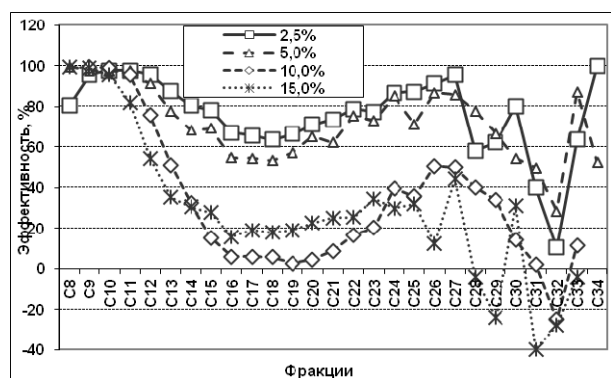


Рис. 4 – Эффективность деградации отдельных фракций органических соединений в ходе двухмесячной инкубации дерново-подзолистой почвы, содержащей разные начальные концентрации нефти

Через два месяца октан (C8) в почве не обнаруживается, содержание нонана (C9) определяется уровнем первоначального содержания нефти и уменьшается в 9, 22, 211 и 51 раз, соответственно, при увеличении исходной концентрации загрязнителя (табл. 2). Снижается относительное содержание и других н-алканов вплоть до додекана (C12). Следует отметить, что если по суммарной площади пиков н-УВ для вариантов 2,5% и 5,0% было зарегистрировано двукратное снижение суммарного содержания н-алканов, то в вариантах 10,0% и 15,0% общее количество н-УВ осталось практически неизменным и составляло 91 и 93% от исходного.

Анализ, проведенный согласно [4] показал, что начальная концентрация НП в исследуемых образцах почв составляла 22-25% от количества, внесенного в почву загрязнителя. К концу эксперимента концентрация НП в пробах почв снизилась на 10-20%. В то же время, по результатам газохроматографического анализа определено, что суммарная площадь пиков уменьшилась на 80, 75, 50 и 49%, соответственно, в вариантах, исходно содержащих 2,5%, 5,0%, 10,0% и 15,0% нефти.

Учитывая, что наиболее токсичными для живых организмов являются более легкие фракции нефтяных загрязнений [11, 12] при оценке эффективности рекультивационных мероприятий целесообразно опираться не только на общее содержание НП в почве, но и на состав отдельных фракций.

Выводы

При экстрагировании нефтесодержащей ДП супесчаной почвы ЧХУ в экстракт переходят, как углеводороды нормального строения, так и другие неполярные и малополярные присутствующие в нефти органические соединения.

Двухмесячное инкубирование нефтесодержащих ДП почв в условиях периодического перемешивания и поддержания заданной влажности и температуры привело к снижению концентрации легколетучих ОС (фракции C8-C11).

Использование газохроматографического метода анализа в сравнении с ИК-спектрофотометрическим методом обеспечивает получение более объективной информации.

Изменение количественных характеристик отдельных фракций определяется не только снижением содержания углеводородов нормального строения, но и изменением концентрации других, не идентифицированных органических соединений, что может являться решающим в трансформации токсических свойств почвы.

Скорость деградации нефтяных компонентов определяется начальной концентрацией нефти в почве. Наиболее существенно меняется состав фракций в вариантах опыта с более низким содержанием нефти.

Литература

1. Справочник. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. - М.: Изд-во РЭФИА, НИА-Природа. - 2001. - 185 с.
2. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв. / под ред. Д.С. Орлова и В.Д. Васильевской. - М.: Изд-во МГУ. 1994 г. - 272 с.
3. А.А. Вершинин, А.М. Петров, Ю.А. Игнатьев, Р.Р. Шагидуллин Дыхательная активность дерново-карбонатной почвы, загрязненной дизельным топливом // *Вестник Казанского технологического университета*, 14, 7, 168-174 (2011).
4. А.А. Вершинин, А.М. Петров, Д.В. Акайкин, Ю.А. Игнатьев Оценка биологической активности дерново-подзолистых почв разного гранулометрического состава в условиях нефтяного загрязнения // *Почвоведение*, 2, 250-256 (2014).
5. Н.А. Киреева, В.В. Водопьянов, А.М. Мифтахова *Биологическая активность нефтезагрязненных почв*, Гилем, Уфа, 2001. 376с.
6. Н.А. Киреева, Г.Г. Кузяхметов, А.М. Мифтахова, В.В. Водопьянов Фитотоксичность антропогенно-загрязненных почв.- Уфа: Гилем, 2003.- 266 с.
7. А.А. Вершинин, А.М. Петров, Л.К. Каримуллин, Ю.А. Игнатьев Влияние нефтяного загрязнения на эколого-биологическое состояние различных типов почв // *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 8, 207-211 (2012).
8. ПНД Ф 16.1.2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органо-генных, органо-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М.: 1998.
9. ПНД Ф 16.1.2.2.21-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости Флюорат-02 М.: 1998.
10. ПНД Ф 16.1.38-02. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии. М.: 2002.
11. Ю.И. Пиковский Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. - М.: МГУ, 1993.- 208 с.

12. Ю.И. Пиковский, А.Н. Геннадиев, С.С. Чернянский,
Г.Н. Сахаров. Проблема диагностики и нормирования

загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // *Почвоведение* 9, 1132-1140 (2003).

© **Ю. А. Игнатъев** – канд. хим. наук, с.н.с. лаборатории эколого-аналитических измерений и мониторинга окружающей среды Института проблем экологии и недропользования АН РТ, chromjura@mail.ru; **Э. Р. Зайнулгабидинов** – канд. биол. наук, с.н.с. лаборатории экологических биотехнологий Института проблем экологии и недропользования АН РТ, Comp05@mail.ru; **А. М. Петров** – канд. биол. наук, заведующий лабораторией экологических биотехнологий Института проблем экологии и недропользования АН РТ, zpam2@rambler.ru.

© **Yu. A. Ignatiev** – Cand. Sci. (Chem.), senior researcher of the Laboratory of Ecological and Analytical Measurements and Environmental Monitoring Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, chromjura@mail.ru; **E. R. Zaynulgabidinov** – Cand. Sci. (Biol.), senior researcher of the Laboratory of Ecological Biotechnologies Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, Comp05@mail.ru; **A. M. Petrov** – Cand. Sci. (Biol), Head of the Laboratory of Ecological Biotechnologies Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, zpam2@rambler.ru.