

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 загрязнённых 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 нефтезагрязнённой 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

Гу-мус, %	Р подв.	К подв.	pH вод.	N 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 оС, 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 - 280оС; температура детектора - 280оС. Температура термостата колонок изменялась от 60оС до 300оС со скоростью 5оС 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-подзолистей 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 C23) 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-ал-каны

Варианты	А	Варианты	Б	2,5%	5,0%	10,0%	15,0%	2,5%	5,0%	10,0%	15,0%	C8	0,02	0,86	2,16	1,95
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	C9	0,47	1,51	2,11	2,05
0	0	0	0	0,05	0,07	0,01	0,04	C10	1,54	2,05	2,44	2,42	0,37	0,32	0,08	0,11
C11	2,64	2,88	3,12	3,15	0,51	0,31	0,25	0,85	C12	3,02	2,85	2,97	2,96	0,53	0,57	1,18
2,30	C13	2,79	2,42	2,52	2,48	0,77	1,67	2,05	2,62	C14	3,72	3,27	3,08	3,18	0,78	0,94
3,37	3,40	C15	3,77	3,14	3,02	2,95	2,20	2,37	4,40	3,95	C16	3,93	3,35	3,07	3,02	3,15
3,86	4,32	4,41	C17	2,37	1,88	1,78	1,74	0,86	0,91	2,71	2,35	C18	2,43	1,97	1,87	1,77
1,58	1,62	3,03	2,51	C19	2,47	1,97	1,78	1,83	2,57	2,24	3,10	2,58	C20	1,85	1,37	1,26
1,30	1,21	1,07	1,96	1,72	C21	1,75	1,22	1,11	1,15	0,59	0,53	1,68	1,48	C22		

1,43 1,16 1,01 1,05 0,79 0,71 1,48 1,37 C23 0,95 0,73 0,67 0,65 0,50 0,43 0,87 0,82
 C24 0,73 0,48 0,52 0,47 0,21 0,20 0,56 0,55 C25 0,73 0,45 0,47 0,44 0,37 0,54 0,52
 0,54 C26 0,49 0,32 0,32 0,30 0,15 0,34 0,32 0,36 C27 0,36 0,24 0,23 0,23 0,04 0,18
 0,25 0,25 C28 0,28 0,22 0,19 0,19 0,06 0,13 0,14 0,25 C29 0,27 0,18 0,19 0,18 0,27
 0,24 0,25 0,30 C30 0,24 0,17 0,16 0,16 0,23 0,26 0,24 0,22 C31 0,14 0,11 0,10 0,10
 0,12 0,14 0,17 0,12 C32 0,11 0,10 0,09 0,10 0,44 0,10 0,18 0,25 C33 0,02 0,07 0,07
 0,06 0 0,16 0,10 0,09 C34 0,03 0,06 0,02 0,04 0 0 0 0 C35 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 C9-C11 (время выхода 5-10 мин.); - «среднекипящие» н-УВ C13-C15 (15-20 мин.); относительно высококипящие н-УВ C17 (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 нефтезагрязненной 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. Дегградация 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 нефтезагрязненных почв во всем испытанном диапазоне концентраций поллютанта приводит к 80-99% снижению содержания ОС фракций C8-C11. 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 дегградации 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 поллютанта (табл. 2). Снижается относительное

содержание и других n-алканов вплоть до додекана (C12). Следует отметить, что если по суммарной площади пиков n-УВ для вариантов 2,5% и 5,0% было зарегистрировано двукратное снижение суммарного содержания n-алканов, то в вариантах 10,0% и 15,0% общее количество n-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 поллютанта. 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.