

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4:504.064:543.632.9

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И УДАЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ИЗ ОБРАЗЦОВ ПОЧВЫ

© 2022 г. Ю. П. Туров^{a, *}, М. Ю. Гузьяева^a, Д. А. Лазарев^a,
Ю. Ю. Петрова^a, Г. О. Жданова^b, Д. И. Стом^{b, c, d}

^aСургутский государственный университет, пр-т Ленина, 1, Сургут, 628412 Россия

^bИркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск, 664003 Россия

^cИркутский национальный исследовательский технический университет,
ул. Лермонтова, 83, Иркутск, 664074 Россия

^dБайкальский музей Иркутского научного центра, ул. Академическая, 1, Листвянка, 664520 Россия

*e-mail: yuri_tom@rambler.ru

Поступила в редакцию 27.09.2021 г.

После доработки 04.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

При исследовании нефтяного загрязнения почв для оценки степени и масштабов нанесенного ущерба и прогнозирования последствий применяют различные методики анализа. Однако из-за широкой вариабельности состава образцов нефти и нефтепродуктов из различных источников и невозможности создания универсальных стандартных образцов для калибровки методик, результаты анализов, полученные разными методами, сильно разнятся. Расхождения в результатах достигают 200–800%. Исследованы источники погрешностей при оценке нефтяного почвенного загрязнения с помощью методов анализа нефтепродуктов в почве с гравиметрическим окончанием, хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии, на примере лабораторного модельного загрязнения образца аллювиальной почвы сырой нефтью. Показано, что в аналитическую форму может переходить менее 50% от массы загрязняющей нефти. Тяжелая часть нефти, представленная высокополярными компонентами: смолами и асфальтенами, не регистрируется используемыми в настоящее время методиками. А в природных условиях именно эти фракции требуют максимального времени для деструкции. Исследование удаления нефтяного загрязнения в модельных условиях за счет процессов испарения легких углеводородов и биоокисления штаммами аборигенной микрофлоры, содержащимися в образце аллювиальной почвы, показало, что при 60-дневной экспозиции при температуре 23°C суммарные потери массы внесенной нефти достигали 17%. При этом относительное содержание ароматических соединений, смол и асфальтенов возрастало. Для получения реальной картины нефтяного загрязнения почвы рекомендовано использовать методы, применяемые для исследования органического вещества в породах и почвах в органической геохимии.

Ключевые слова: нефтяное загрязнение почвы, моделирование нефтезагрязнения и его удаления, погрешности анализа нефтяного загрязнения

DOI: 10.31857/S0032180X22060156

ВВЕДЕНИЕ

Контроль нефтяного загрязнения почв и их реабилитации являются одними из приоритетных направлений деятельности природоохранных организаций во всем мире. В литературе детально обсуждены изменения различных свойств и характеристик почв в результате загрязнения их как сырой нефтью, так продуктами ее переработки. При контакте с ними меняются физико-химические и биологические характеристики любой почвы. Как правило, при этом увеличивается рН, уменьшаются влагоемкость и концентрация доступного фосфора в почве [28], пористость, воздухо- и влагопроницаемость, дегидрогеназная и

уреазная активность, биомасса дождевых червей [23], подавляется рост растений [19, 21]. Кроме того, нефтяное загрязнение почвы сопровождается появлением фитотоксичности, которая увеличивается при возрастании уровня нефтяного загрязнения [14, 27, 29]. Нефтяное загрязнение нарушает структуру бактериальных сообществ почвы, снижает численность и биомассу бактерий, их таксономическое разнообразие [1]. При нефтяном загрязнении изменяется и солевой состав почвы [3], что опосредованно отражается на ее биопродуктивности [25].

Отрицательное влияние нефтяного загрязнения на почву пытались связать с особенностями хими-

ческого состава нефти, однако заметной корреляции негативного влияния с содержаниями в нефти отдельных групп веществ с учетом их экологической опасности не было обнаружено [26]. Снижение качества почв сельскохозяйственного назначения связывают с ухудшением физико-химических характеристик их структурных фрагментов из-за адсорбции высокомолекулярных нефтяных компонентов на поверхности почвенных частиц, что приводит к гидрофобизации почвы. Последняя уменьшает влагоемкость, эффективность и динамику обмена подвижных форм фосфора и других биогенных элементов [24]. Общая пористость почвы и содержание макропор существенно больше в незагрязненных образцах, чем в загрязненных. Показано, что нефть может оказывать влияние на поры внутри частиц почвы, что может приводить к нарушению аэрации и инфильтрации воды в почве и ингибированию роста растений [17]. Сырая нефть способна существенно или полностью ограничить фильтрацию воды даже при сохранении исходных содержаний различных гранулометрических фракций и их распределений [5, 30, 31].

Для детализации состава нефтяного почвенного загрязнения принято использовать совместные результаты, полученные с применением различных подходов и методов. Так, для определения уровня загрязнения почвы углеводородами нефти и уточнения границ и зон влияния предприятий нефтяной отрасли на природную среду использовали сочетание данных гравиметрических и ИК-спектрометрических анализов [8].

Возможности и ограничения различных методов анализа нефтяного загрязнения в компонентах окружающей среды: гравиметрии, ИК-спектроскопии, флуориметрии, газовой хроматографии — являются предметом постоянного обсуждения и дискуссий [2, 6, 11, 15, 16]. Однако при интерпретации полученных результатов часто не учитывают особенности и ограничения возможностей, использованных для оценки нефтяного загрязнения аналитических методов, несмотря на то что расхождения в результатах, полученных разными методами, могут достигать 200–800% [9].

Необходимо отметить, что большинство методик, применяемых для оценки нефтяного загрязнения почв, на предварительных этапах анализа включает экстракцию нефтяных примесей из образца почвы. Затем следует выделение из полученного экстракта аналитической формы образца для финальной стадии анализа — получения аналитического отклика, интенсивность которого используют для оценки содержания нефтяного загрязнения. При этом независимо от используемого на финальном этапе анализа метода (гравиметрического, абсорбционно-фотометрического, люминесцентного) в формировании аналитиче-

ского сигнала участвует только часть загрязняющей нефти — чаще всего неполярная фракция органического экстракта, квалифицируемая в соответствующей методике как “результат выполнения измерений массовой доли или концентрации нефтепродуктов”. Поэтому получение данных по анализу полярных фракций нефти в почве, не попадающих под определение “нефтепродукты” и не регистрируемых большинством методик, является актуальной задачей для формирования реальной картины загрязнения почвы сырой нефтью.

Калибровки, проводимые при выполнении измерений нефтяного почвенного загрязнения с использованием аттестованных стандартных образцов, не позволяют компенсировать влияние различных источников погрешности и могут стать причиной появления дополнительных ошибок из-за несовпадения состава стандартных образцов составу различных образцов загрязняющей нефти. Указанное несоответствие, по-видимому, в той или иной степени имеет место для всех аттестованных и используемых в настоящее время методик анализа почвенного нефтяного загрязнения с гравиметрическим, фотометрическим, люминесцентным и хроматографическим окончанием.

Природно-климатические условия нефтегазодобывающих районов севера Западной Сибири в целом и Сургутского района, в частности, из-за продолжительного холодного сезона и повышенной влажности, снижают скорость естественных процессов разложения и утилизации загрязнения и увеличивают продолжительность времени самоочищения нефтезагрязненных почв. В связи с этим проблемы загрязнения нефтью стоят особенно остро.

В настоящей работе в условиях лабораторного моделирования нефтяного загрязнения и его трансформации сопоставлены результаты анализов состава нефтяного загрязнения образцов загрязненной почвы, полученные с использованием аттестованной методики с гравиметрическим окончанием, и методами, которые применяют в органической геохимии для оценки и характеристики органического вещества (называемого “битумоидом”) в породах. В задачи исследования входило и рассмотрение некоторых трудностей, которые возникают при переходе от измеренных содержаний в почве нефтепродуктов в соответствии с использованным методом анализа, к оценке реального уровня загрязнения сырой нефтью.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали образец аллювиальной гумусовой глеевой (Eutric Gleyic Fluvisol) почвы средне-таежной подзоны, отобранный в районе без видимых следов техногенного загрязнения из горизонта АУ (0–20 см) на территории Сургутского

района Ханты-Мансийского автономного округа в пойме р. Юганская Обь в окрестностях урочища Каменный мыс.

Для моделирования процессов адсорбции и удаления нефтяных углеводородов в почве использовали образец товарной нефти Федоровского месторождения (плотность 0.848 г/см^3 , содержание серы 0.65% , выходы фракций: до 200°C – 23.5% , до 300°C – 42.3%). Определение концентрации нефтепродуктов в пробах почвы проводили в соответствии с ПНД Ф 16.1.41-04 [13]. Для исследования влияния влажности почвы на процессы нефтяного загрязнения модельному загрязнению подвергали образцы как воздушно-сухой аллювиальной почвы, так и предварительно увлажненной добавлением дистиллированной воды в количестве 20% от массы исходной почвы.

Равномерность распределения нефти в почве при модельном загрязнении обеспечивали непрерывным в течение суток перемешиванием почвы с добавленной загрязняющей нефтью в герметичном сосуде на активаторе шаровой мельницы со скоростью 1 об./с .

Инкубирование образцов проводили в чашках Петри, толщина слоя почвы не более 0.5 см , объем защищенного от света (негерметичного) инкубатора 0.45 м^3 . Вентиляцию инкубатора осуществляли за счет естественного воздухообмена с лабораторной атмосферой через несколько вентиляционных отверстий диаметром 0.5 см . Для оптимизации деятельности микрофлоры влажность образцов поддерживали на уровне $\sim 50\%$ от полной влагоемкости почвы. Для уменьшения потерь влаги из образцов почвы в инкубаторе поддерживали близкую к 100% относительная влажность воздуха испарением воды с поверхности 0.25 м^2 фильтровальной бумаги, находящейся в постоянном контакте с емкостью, заполненной дистиллированной водой. Контроль влажности образцов почвы проводили периодическим взвешиванием в процессе инкубирования и, в случае необходимости, добавляли испарившуюся воду. Инкубирование проводили в двух параллельных повторностях, используя по 2 образца почвы для выдержки в течение 20 и 60 дней при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Для оценки влияния температуры экспозицию образцов осуществляли в аналогичных условиях в холодильнике при 4°C .

В модельных лабораторных экспериментах исследовали изменение состава и уменьшение содержания компонентов нефтяного загрязнения за счет их испарения и биоокисления аборигенной микрофлорой, присутствующей в исходном образце аллювиальной почвы.

Параллельно с определением массовой концентрации нефтепродуктов в образцах по ПНД Ф 16.1.41-04 проводили горячую экстракцию почвенного битумоида хлороформом в аппарате Сокслета.

Фракционирование загрязняющей нефти и хлороформных экстрактов из образцов фоновой и нефтезагрязненной почвы проводили методом колоночной жидкостной адсорбционной хроматографии на силикагеле. Стеклообразную колонку внутренним диаметром 10 мм заполняли силикагелем “мокрым способом” – путем равномерного внесения через воронку порошка адсорбента в верхнюю часть предварительно заполненной *n*-гексаном колонки. Этим обеспечивали однородность сорбента по высоте колонки. Массы образца для колоночного разделения и сорбента находились в соотношении $1 : 25$, образец вводили в верхнюю часть подготовленной колонки, при этом уровень гексана в ней должен быть не менее чем на 1 см выше верхнего слоя сорбента. Фракционирование образцов осуществляли последовательностью элюентов с возрастающей полярностью: *n*-гексан, бензол, спирто-бензольная смесь с объемным соотношением $1 : 3$ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{C}_6\text{H}_6$). Гексаном элюировали фракции насыщенных и ароматических веществ, бензолом – смолы, спирто-бензольной смесью – асфальтены. Контроль разделения вели визуально, наблюдая за перемещением вдоль колонки зон с различной окраской. Фракция насыщенных веществ была бесцветной и нелюминесцирующей, зону ароматических веществ идентифицировали по голубой флуоресценции при освещении колонки ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 нм и светло-желтой окраске, зона смол имела светло-коричневую окраску, зона асфальтенов – черно-коричневую. Смену элюентов проводили тогда, когда нижнего края колонки достигала перемещающаяся зона веществ соответствующей окраски (появление зоны ароматических веществ на выходе из колонки обнаруживали по началу флуоресценции элюата). Требуемые объемы элюентов определяли на основе визуального контроля за процессом фракционирования – для элюирования насыщенных и ароматических веществ требовалось соответственно 150 и 350 мл гексана, смол и асфальтенов – по 150 мл бензола и спирто-бензольной смеси. Растворители из полученных элюатов отгоняли на вакуумном роторном испарителе при температуре 50°C . Выходы фракций определяли взвешиванием.

Данную методику можно рассматривать как препаративный вариант SARA-анализа (Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes) – фракционирование нефти на однородные по полярности группы веществ – насыщенные, ароматические, смолы и асфальтены, которое проводят с использованием тонкослойной хроматографии на силикагеле, а детектирование – с применением пламенно-ионизационного детектора [22]. Погрешности использованного варианта колоночного разделения с гравиметрическим определением выходов фракций больше, чем в тонкослойной хроматографии методе и достигают $7\text{--}10 \text{ отн. } \%$,

Таблица 1. Результаты определения содержания нефтепродуктов в загрязненной нефтью почве при инкубировании образцов в лабораторных условиях при 23°C

Проба	Загрязняющая нефть				
	добавлено сырой нефти, г/кг	определено нефтепродуктов, г/кг	% нефтепродуктов, обнаруженных по отношению к количеству добавленной нефти	% убыли нефтепродуктов по результатам анализов в процессе инкубирования нефти	CPI*
Исходная незагрязненная проба аллювиальной почвы (фон)	0	0.034 ± 0.018**, 0.034 ± 0.002***	–	–	5.13
Воздушно-сухая почвы (ПС)	16.50	7.7 ± 3.1, 7.7 ± 0.5	46.7	–	1.08
Увлажненная почва (ПС + 20 мас. % воды, ПВ)	20.26	6.0 ± 2.4, 6.0 ± 0.4	29.6	–	1.04
Образец, инкубированный 20 сут (ПВД1)	20.26	5.5 ± 2.2, 5.5 ± 0.4	–	8.3	0.98
Образец, инкубированный 60 сут (ПВД2)	20.26	5.0 ± 2.0, 5.0 ± 0.4	–	16.7	0.94

* CPI (Carbon Preference Index) – коэффициент преобладания нечетных *n*-алканов над четными.

** Оценка погрешности в соответствии с паспортом ПНД Ф 16.1.41-04.

*** Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости при двух параллельных опытах.

но заметно бóльшие количества получаемых фракций позволяют дополнительно детально исследовать их состав с помощью различных физико-химических методов.

В качестве сорбента для колоночного фракционирования образцов использовали силикагель марки КСКГ “ХромЛаб” 0.063–0.20 мм ГОСТ 3956–76, который предварительно обезвоживали и активировали в течение 6 ч при температуре 150°C.

Гравиметрические измерения проводили с использованием аналитических весов производства A&D Company марок AND DL-200 (первый класс точности) при взвешивании образцов почвы и AND GR-120 (точность 0.1 мг) при измерении выходов фракций адсорбционного разделения.

Состав нефтяных углеводородов в образцах определяли методом хроматомасс-спектрометрии (прибор GCMS-TQ8040, Shimadzu, Япония). Режим работы хроматографа: газ-носитель – гелий, расход газа 1.0 мл/мин, начальная температура термостата 50°C, изотерма 2 мин, затем подъем температуры со скоростью 5°C в мин до 280°C с выдержкой при этой температуре в течение 45 мин. Температура испарителя 280°C, интерфейс 270°C, колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм с неподвижной фазой GsBP-5MS. Режим работы масс-спектрометра: ионизация быстрыми электронами с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры 270°C, сканирование в диапазоне масс от 33 до 460 Да со скоростью 4 полных масс-спектра в секунду. Сбор и обработку результатов

эксперимента осуществляли программным комплексом Shimadzu GCMSsolution. Идентификацию веществ проводили по времени хроматографического удерживания, предварительно определенного для индивидуальных парафинов (Supelco® Aliphatic Hydrocarbons Kit 44575-U) и по полным масс-спектрам, для поиска ближайших аналогов использовали библиотеку масс-спектров NIST14. Относительные содержания *n*-парафинов определяли методом внутренней нормализации по площадям хроматографических пиков по полному ионному току и по масс-фрагментограммам, полученным по сумме интенсивностей ионных пиков с массами 57 и 71, характеристических для масс-спектров парафинов.

ИК-спектры получали на приборе PerkinElmer Spectrum-100 в спектральном диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹, спектральное разрешение 2 см⁻¹, количество сканирований 10. Исследуемые образцы в форме “раздавленной капли” помещали между двумя стеклами из бромистого калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты определения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв методикой с гравиметрическим окончанием (ПНД Ф 16.1.41-04). Погрешности определения приведены в двух вариантах: в соответствии с паспортом методики ПНД Ф 16.1.41-04 и по экспериментально оцененной фактической

повторяемости результатов для двух параллельных опытов.

В паспорте ПНД Ф 16.1.41-04 предел повторяемости для использованного диапазона концентраций модельного нефтяного загрязнения составляет 39 отн. %. Рассчитанное стандартное отклонение результатов реальных экспериментальных измерений, полученных в условиях повторяемости при двух параллельных опытах, укладывалась в диапазон не более 5–7 отн. %.

Образец почвы, который использовали в качестве модельного, характеризуется низким содержанием нефтяного загрязнения, которое близко к минимальному зарегистрированному для аллювиальных почв (Истринский морфоструктурный узел, Московская область) [10]. Фоновое загрязнение использованного образца почвы по отношению к величине моделируемого нефтяного загрязнения пренебрежимо мало, поэтому в дальнейшем при балансовых расчетах его не учитывали.

Из данных табл. 1 следует, что даже в свежезагрязненных образцах почвы (ПС и ПВ) методика ПНД Ф 16.1.41-04 позволяет обнаружить менее половины (по массе) количества компонентов внесенной нефти. Кроме того, оказалось, что существенное влияние на долю обнаруживаемой части нефти оказывает влажность загрязняемой почвы – в воздушно-сухой пробе обнаружено 47%, а в увлажненной – всего 30% добавленной нефти. Для объяснения наблюдаемой картины следует учесть, что в ПНД Ф 16.1.41-04 на начальном этапе анализа проводят экстракцию хлороформом содержащихся в пробе нефтепродуктов из воздушно-сухой почвы. А в качестве характеристики уровня нефтяного загрязнения используют массу неполярной части хлороформенного экстракта из почвы, элюируемой *n*-гексаном из хроматографической колонки, заполненной окисью алюминия. Тогда различия в доле обнаруживаемой части нефти для сухого и влажного образцов почвы можно связать с изменением условий протекания процессов сорбции и десорбции в гетерогенной системе почва–нефть–(вода)–хлороформ. При появлении в этой системе воды в увлажненной почве происходит уменьшение сорбционных свойств частиц почвы по отношению к нефтяным компонентам вследствие блокирования наиболее сорбционно-активных центров и заполнения части порового пространства частиц почвы более полярными молекулами воды. В результате этого часть малополярных веществ из загрязняющей нефти оказывается в увлажненной почве в менее прочно связанной форме и испаряется при высушивании образца (при приведении его к воздушно-сухому состоянию). В результате в гексановую фракцию экстракта по ПНД Ф 16.1.41-04 попадает и регистрируется меньшее количество неполяр-

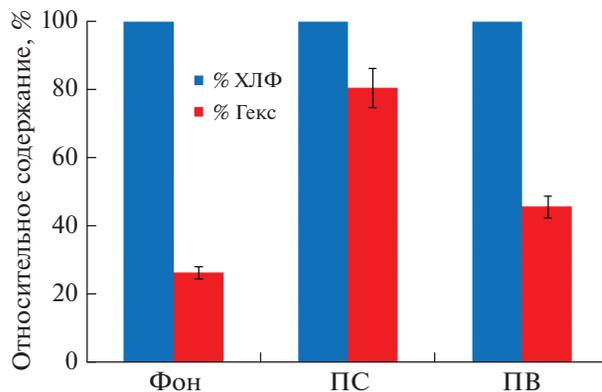


Рис. 1. Сопоставление относительных выходов неполярных гексановых фракций колоночного деления по отношению к массе хлороформенных почвенных экстрактов, получаемых в соответствии с ПНД Ф 16.1.41-04 (условные обозначения в табл. 1).

ных компонентов добавленной в почву загрязняющей нефти.

Но на почву оказывают негативное влияние практически все компоненты нефти, в том числе высокомолекулярные полярные (смолы и асфальтены). Поэтому провели сравнение фракционного состава добавляемой нефти с ее количеством и фракционным составом экстрактов из свежезагрязненных образцов почвы с различной влажностью.

На рис. 1 представлены относительные выходы неполярных гексановых фракций, по которым оценивают уровень нефтяного загрязнения образцов в соответствии с ПНД Ф 16.1.41-04, по отношению к массе хлороформенного экстракта, принятого за 100%. Видна существенная разница в составе веществ, экстрагированных из свежезагрязненных одной и той же нефтью сухих и увлажненных образцов почвы, а также их отличие от состава фонового экстракта из незагрязненной почвы.

Для более детального анализа различий в составе загрязняющей нефти и экстрагируемого из образцов почвы битумоида провели параллельно горячую экстракцию образцов почвы в аппарате Сокслета. Затем экстракт разделяли методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле на фракции насыщенных, ароматических, смолистых веществ и асфальтенов в соответствии с описанной в предыдущем разделе методикой.

На рис. 2 приведено сопоставление фракционного состава фонового загрязнения почвы (фон), загрязняющей нефти (нефть), хлороформенных экстрактов свежезагрязненной сухой (ПС) и увлажненной (ПВ) почвы, а также экспонированных в условиях лабораторного эксперимента в течение 20 и 60 сут (ПВД1 и ПВД2 соответствен-

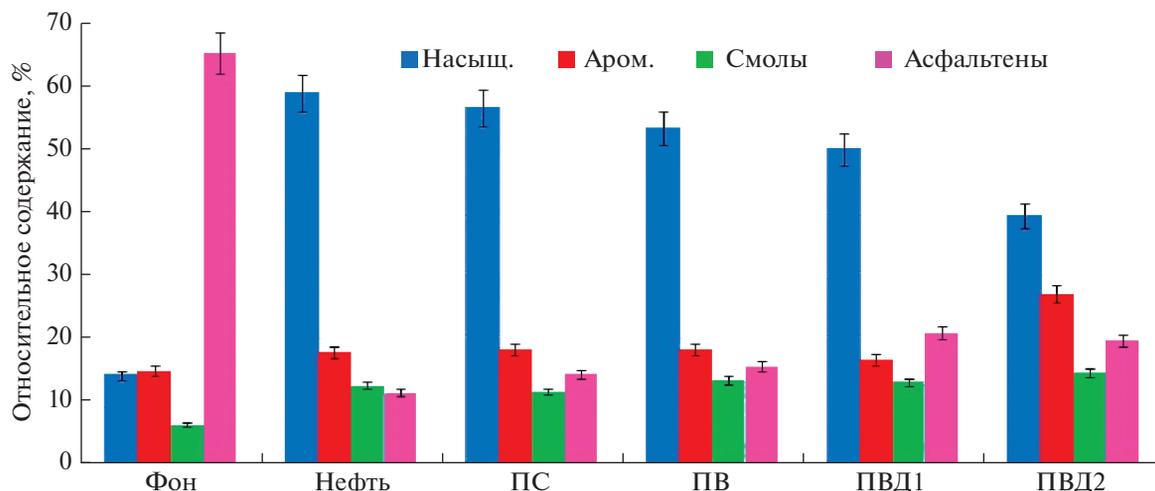


Рис 2. Фракционный состав нефти и продуктов горячей экстракции в аппарате Сокслета из образцов почвы, % (результаты SARA-анализов).

но) образцов загрязненной нефтью почвы. Видно, что не только регистрируемая как нефтепродукты доля нефтяного загрязнения, но и фракционные составы образца использованной для модельного загрязнения нефти и выделенных из свежезагрязненной почвы экстрактов значительно различаются и также зависят от влажности исходной почвы. В процессе экспозиции нефтезагрязненного образца влажной почвы наблюдается уменьшение относительных содержаний насыщенных веществ при увеличении относительных содержаний ароматических соединений и асфальтенов. Следует отметить, что не учитываемая высокополярная часть нефти может служить источником ошибок второго рода, “неоправданного оптимизма” при оценке нефтяного загрязнения вследствие игнорирования, “невидимости”, не обнаружения полярной части загрязняющей нефти при использовании ПНД Ф 16.1.41-04.

Регистрация экстремально высокого содержания фракции асфальтенов в фоновом образце незагрязненной почвы объясняется тем, что все варианты SARA-анализов были разработаны для характеристики состава образцов нефти и рассеянного органического вещества пород, где *a priori* предполагается и, как показывает практика, обязательно присутствуют все четыре фракции: насыщенных и ароматических веществ, смол и асфальтенов. При этом асфальтены являются наиболее полярной фракцией, но никогда доминирующей. Для фоновых образцов незагрязненной нефтью почвы наблюдаемое противоречие снимается при сопоставлении результата SARA-анализа с результатами детального хроматографического анализа состава фракции неполярных веществ, которые демонстрируют “нефтяную” природу извлеченных из почвы парафинов.

На рис. 3 приведены построенные по суммарной интенсивности ионных пиков в масс-спектрах с массами 57 и 71 масс-фрагментограммы (далее хроматограммы) товарной нефти федоровского месторождения, использованной для модельного загрязнения, экстрактов из фонового незагрязненного образца почвы, свежих и экспонированных в лабораторных условиях образцов модельного нефтяного загрязнения увлажненной почвы. На этих хроматограммах наиболее интенсивные пики соответствуют нормальным парафинам и изопреноидам, а символами C_{15} , C_{20} , C_{25} , ... обозначены пики *n*-парафинов с 15, 20, 25, ... атомами углерода в молекуле.

Площади пиков на хроматограммах всегда пропорциональны относительным концентрациям веществ в образцах. Пики *n*-парафинов на колонках с неполярными неподвижными фазами имеют симметричную форму и примерно одинаковую для большинства гомологов ширину, поэтому для оценки их относительных содержаний иногда используют высоты хроматографических пиков. Поэтому распределение высот пиков на хроматограммах можно рассматривать как графическую иллюстрацию их молекулярно-массовых распределений.

Видно, что хроматограмма экстракта фонового загрязнения (фон) существенно отличается от всех остальных. ГХ/МС анализы показали, что в экстракте из фонового незагрязненного образца почвы вещества, определяемые в соответствии с ПНД Ф 16.1.41-04 как нефтепродукты, представлены в основном парафинами природного происхождения. Это парафины с нечетным числом атомов углерода в молекуле $C_{25}H_{52}$, $C_{27}H_{56}$, $C_{29}H_{60}$, $C_{31}H_{64}$, которые являются наиболее распространенными компонентами восков современных

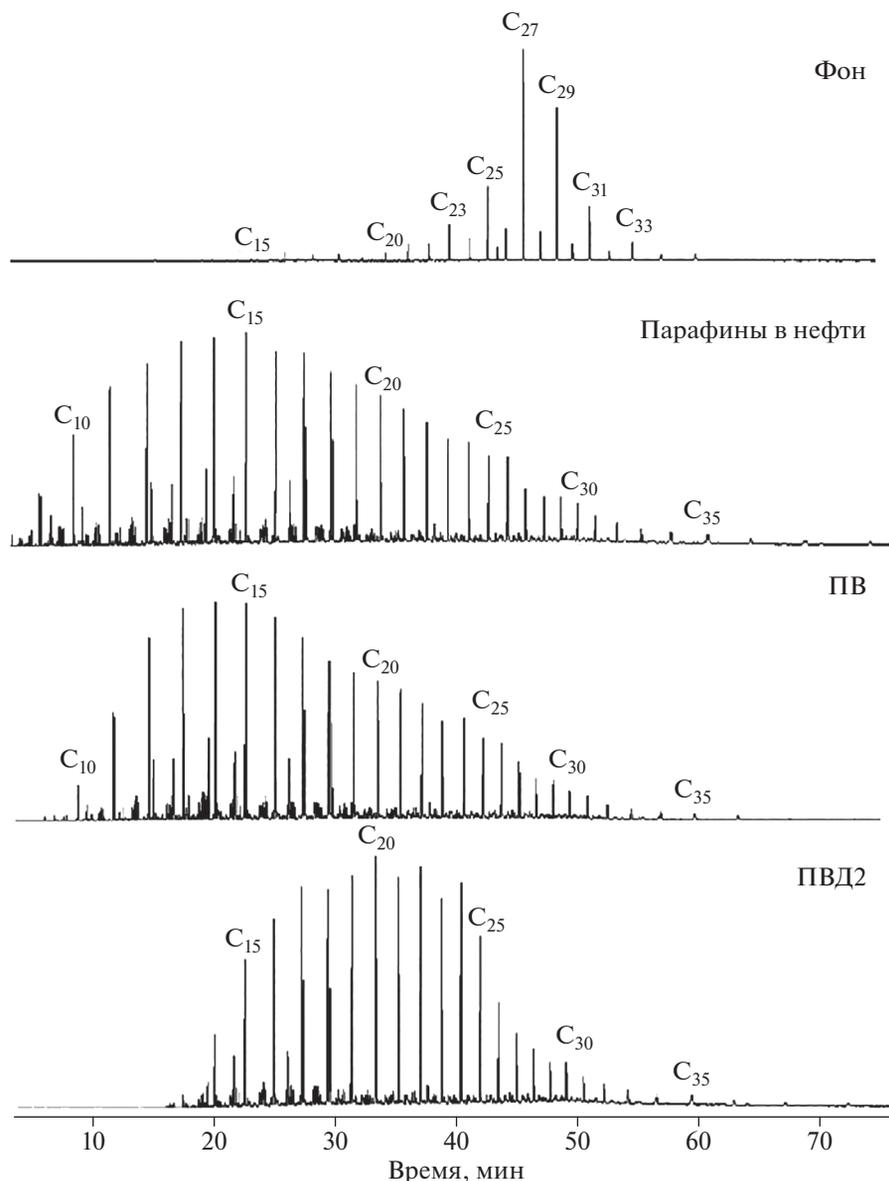


Рис. 3. Масс-фрагментогаммы неполярных фракций из фоновой почвы, из пробы нефти федоровского месторождения и экстрактов из проб почвы при моделировании нефтяного загрязнения, построенные по суммарной интенсивности ионных пиков в масс-спектрах с массами 57 и 73.

высших растений [20]. Содержатся они и в большинстве образцов нефти, но не доминируют в их составе (рис. 3, хроматограмма парафины в нефти). Таким образом, в качестве массовой концентрации нефтепродуктов в фоновом образце почвы определены вещества, не имеющие отношения к нефтяному загрязнению – типичный пример получения ложноположительного результата (ошибка первого рода, “ложная тревога”).

Преобладание относительного содержания асфальтенов в фоновом загрязнении может быть объяснено высоким относительным содержанием высокополярных веществ природного проис-

хождения в этой пробе, например, липидов современной флоры. Но так как в методиках SARA-анализов к нефтяным асфальтенам относят самую полярную группу веществ [22], то для образца фоновое почвенное загрязнение (где преобладают углеводороды природного происхождения) эта группа веществ может быть представлена, например, полярными компонентами растительных липидов, которые, при проведении разделения экстрактов по вышеописанной методике попадают во фракцию асфальтенов.

Рис. 3 позволяет сопоставить по масс-фрагментогаммам состав парафинов в исходной нефти,

использованной для модельного загрязнения, и в экстрактах из свежезагрязненного и экспонированного образцов почвы и продемонстрировать их различие. За счет потери самых легких веществ молекулярно-массовых распределений парафинов во всех экстрактах из загрязненной почвы смещены в сторону гомологов с высокой молекулярной массой по сравнению с нефтяными. В свежезагрязненном образце эти потери, вероятно, обусловлены преимущественным испарением наиболее летучих веществ на этапе доведения образца почвы до воздушно-сухого состояния, что является необходимым этапом пробоподготовки при использовании ПНД Ф 16.1.41-04.

При сопоставлении хроматограмм экстрактов из образца свежезагрязненной увлажненной почвы ПВ и из выветренного образца почвы ПВД2 после 60-суточной экспозиции следует, что составы экстрактов заметно различаются. Молекулярно-массовые распределения парафинов (гомологическое распределение индивидуальных алканов) в образце нефтеслабозагрязненной почвы после экспонирования по сравнению с исходным при визуальной оценке распределений заметно смещено в сторону более тяжелых углеводородов. Численно этот результат можно выразить в виде индекса LSR (long-to-short-ratio = $\Sigma C_{<25}/\Sigma C_{\geq 25}$). Значения рассчитанных по площадям хроматографических пиков на масс-фрагментограммах индексов LSR оказались равными 0.18 для свежезагрязненного образца ПВ, 0.28 и 0.34 для экспонированных ПВД1 и ПВД2 соответственно, что отражает более быструю потерю легкой части нефтяного загрязнения.

Гомологическое распределение *n*-алканов в почвенных горизонтах используют для генетической идентификации и оценки нативности углеводородного состояния почв, при этом изменения в составе парафинов отражаются в значениях индекса CPI (Carbon Preference Index) – коэффициента преобладания нечетных *n*-алканов над четными [12, 18]:

$$CPI = ((C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})) + ((C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})) / 2,$$

где $C_{24}, C_{25}, C_{26}, \dots$ – относительные содержания (площади хроматографических пиков) *n*-парафинов с числом атомов углерода, равным значению индекса.

Значения индексов CPI для исследованных образцов приведены в правой колонке табл. 1. Для образца незагрязненной фоновой почвы CPI = 5.13, это значение лежит внутри диапазона характеристик незагрязненных почв с нативным углеводородным состоянием – $1.6 \leq CPI \leq 17.0$ [12]. В процессе экспонирования образцов загрязненной почвы наблюдается незначительное умень-

шение значений индексов CPI, что является следствием изменений в составе парафинов.

Наблюдаемые изменения в составе парафинов являются в основном результатом потерь более легких компонентов за счет продолжающихся во время экспозиции процессов физического испарения. Другая причина – хорошо известный факт о большей скорости биоокисления почвенной микрофлорой низкомолекулярных парафинов по сравнению с высокомолекулярными [4]. Полученная картина наблюдаемых изменений состава парафинов в нефтеслабозагрязненных образцах может служить дополнительной иллюстрацией внутрипочвенных процессов и формирования нативного углеводородного состояния почв техногенно-нагруженных территорий, детально исследованных в работе [12].

На рис. 4 представлены ИК-спектры поглощения образца сырой нефти, использованной для модельного загрязнения, и экстрактов из свежезагрязненного ПВ и деградированного ПВД2 образцов почвы. Спектры загрязняющей нефти и экстракта из свежезагрязненного образца почвы практически неразличимы. В процессе экспонирования в составе экстракта из образца нефтеслабозагрязненной почвы образуются продукты окисления нефти и увеличивается относительное содержание ароматических веществ: после 60-суточного инкубирования в ИК-спектре экстракта образца деградированного нефтяного загрязнения появляются полосы поглощения в областях 1700 и 1200 см^{-1} . Они характерны для кислородсодержащих молекул. Кроме того, увеличивается относительная интенсивность полосы поглощения ароматических веществ в области 1600 см^{-1} [7].

При анализе образцов почвы, которые экспонировали в тех же условиях, но при температуре 4°C , в течение 60 сут заметных изменений в составе загрязняющих нефтяных углеводородов не наблюдали – ни в массе экстрактов, ни в их углеводородном составе. Поэтому предположительно можно считать, что основной вклад в уменьшение уровня нефтяного загрязнения в модельных экспериментах дают процессы испарения наиболее легких компонентов и биоокисления углеводородов штаммами аборигенной микрофлоры, содержащейся в образце исходной аллювиальной почвы. Однако незначительные изменения индексов CPI при лабораторном выветривании образцов загрязненной почвы можно рассматривать как свидетельство относительно малой роли процессов биоокисления в условиях проведенного моделирования.

В наблюдаемой картине изменений фракционного состава нефти и гомологического состава парафинов в процессах взаимодействия загрязняющей нефти с почвой (формирование нефтяного загрязнения) и в процессах удаления нефтяных

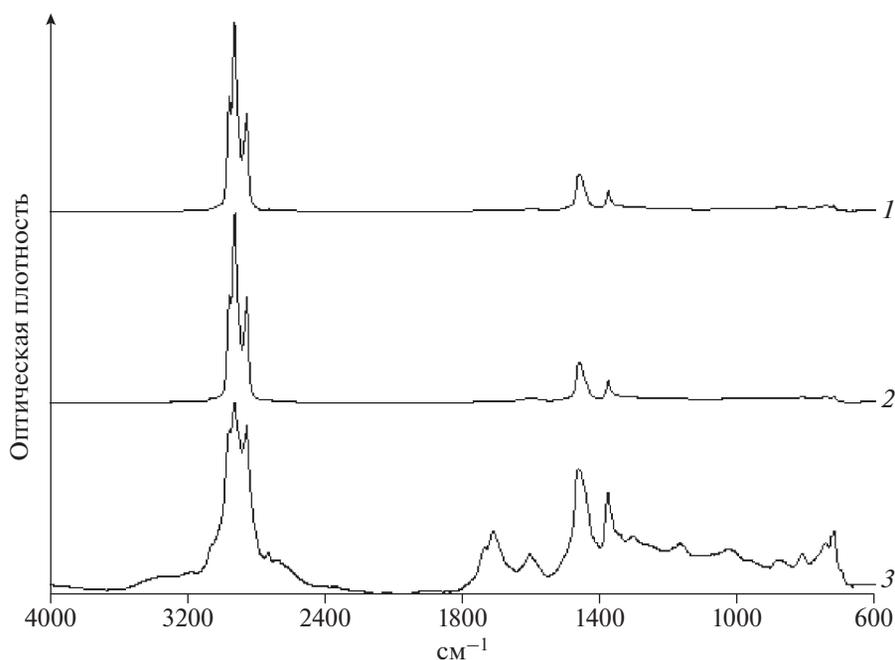


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходной нефти (1), экстракта из свежезагрязненного образца почвы ПВ (2) и экстракта из образца деградированного нефтяного загрязнения ПВД2 (3).

компонентов из образцов загрязненной почвы проявляются некоторые общие закономерности взаимодействия нефтяной системы с почвенной и особенности аналитического контроля нефтяного почвенного загрязнения.

В определяемую как нефтепродукты часть почвенного нефтяного загрязнения в большинстве методик попадают наименее полярные фракции нефти, в состав которых входят два класса веществ: парафины и нафтены. В составе нефти большинства нефтяных месторождений преобладают парафины, характеризующиеся минимальной устойчивостью к воздействию природно-климатических факторов. Нафтены более устойчивы. Поэтому результаты измерения массовой концентрации нефтепродуктов не всегда могут служить надежной оценкой экологического состояния почвы – в зависимости от соотношения содержаний парафинов и нафтен в загрязняющей нефти при одних и тех же концентрациях обнаруженных нефтепродуктов экологические последствия и нанесенный ущерб будут различаться и определяться в основном длительностью сохранения в почве нафтен.

Более полярные фракции нефти: смолы, асфальтены и часть ароматических веществ, попадающих в почву при ее загрязнении сырой нефтью – практически не обнаруживаются и не регистрируются большинством аттестованных для природоохранного контроля методик измерения массовой концентрации нефтепродуктов. Несмотря на то, что из-за длительности процессов деструкции под действием природно-клима-

тических факторов этих фракций сырой нефти, их попадание в почву представляет несомненную экологическую опасность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты анализа суммарного содержания загрязняющих нефтяных фракций и относительных содержаний углеводородов нефти в образцах аллювиальной почвы непосредственно после однократного контакта почвы с загрязняющей нефтью при модельном загрязнении проб и после экспозиции в лабораторных условиях (до 60 сут).

Моделирование процесса загрязнения нефтью образца аллювиальной почвы в лабораторных условиях показало, что при твердожидкостной экстракции нефтяных компонентов на количество извлекаемых загрязняющих веществ влияет влажность подвергаемой загрязнению почвы, а доля определяемых нефтепродуктов может составлять менее половины от массы нефти, добавленной в почву. В реальных условиях техногенного загрязнения почвы конкретное значение вклада этой составляющей в суммарную погрешность анализа нефтяного почвенного загрязнения будет зависеть от состава загрязняющей нефти, физико-химических характеристик почвы и времени удаления (выветривания) нефтяного загрязнения под действием природно-климатических факторов.

Процессы экспонирования загрязненных нефтью нестерильных проб аллювиальной поч-

вы в лабораторных условиях в присутствии штаммов аборигенной микрофлоры в течение 60 сут при температуре 23°C приводили к 16% потере массы неполярной фракции нефти. При 4°C заметного уменьшения содержания нефтепродуктов не обнаружено.

Изменения фракционного состава загрязняющей нефти, а также гомологического состава парафинов в почве по полученным данным подчиняются хорошо известным в литературе закономерностям об относительной устойчивости различных фракций нефтяной системы в природной среде. Как в природной среде, так и в условиях лабораторного эксперимента наименее устойчивы и первыми удаляются парафины, основные компоненты фракции неполярных веществ. При этом относительное содержание остальных частей нефти – ароматических соединений, нефтяных смол и асфальтенов – вследствие их большей устойчивости с течением времени в загрязненной нефтью почве увеличивается.

Несмотря на то, что в настоящей работе использована методика с гравиметрическим окончанием, формулируемые выводы носят общеметодологический характер. По-видимому, они могут быть распространены на другие методики, в которых на первых этапах анализа используют твердожидкостную экстракцию из доведенных до воздушно-сухого состояния образцов почвы.

Для получения реальной картины загрязнения почвы сырой нефтью рекомендовано проведение исследований с использованием процедур SARA-анализов битумоида из образцов почвы в совокупности с детальным анализом состава неполярных веществ хроматографическими методами. По сравнению с другими методиками, результаты SARA-анализов в сочетании с детальным хроматографическим анализом состава фракций неполярных веществ дают возможность более адекватно оценивать реальный уровень общего нефтяного загрязнения с учетом повсеместно присутствующего органического фона, и обнаруживать присутствие ошибок первого и второго рода в результатах анализа по ПНД Ф 16.1.41-04.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-29-05213 мк “Механизмы комплексного взаимодействия почв с нефтью, нефтепродуктами и поверхностно-активными веществами в процессах нефтезагрязнения и биоремедиации”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анчугова Е.М., Мелехина Е.Н., Маркарова М.Ю., Щемелинина Т.Н.* Подходы к оценке методов рекультивации нефтезагрязненных почв // Почвоведение. 2016. № 2. С. 257–260. <https://doi.org/10.7868/S0032180X16020027>
2. *Бродский Е.С., Савчук С.А.* Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 12. С. 1238–1251.
3. *Булуктаев А.А.* Изменение солевого состава почв черных земель при нефтяном загрязнении // Юг России: экология, развитие. 2018. Т. 13. № 2. С. 184–195.
4. *Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Пиковский Ю.И., Смирнова М.А.* Алканы как компоненты углеводородного состояния почв: поведение, индикационное значение // Почвоведение. 2018. № 1. С. 37–47. <https://doi.org/10.7868/S0032180X18010045>
5. *Замотаев И.В., Иванов И.В., Михеев П.В., Никонова А.Н.* Химическое загрязнение и трансформация почв в районах добычи углеводородного сырья (обзор) // Почвоведение. 2015. № 12. С. 1505–1518. <https://doi.org/10.7868/S0032180X1512014X>
6. *Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К.* Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 2. С. 58–72.
7. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
8. *Нарманова Р.А., Аппазов Н.О., Керейтбаева Н.С.* Загрязнение углеводородами нефти почвы в зоне влияния предприятий нефтяной отрасли. // Научный альманах. 2016. Т. 18. № 4–3. С. 425–429. <https://doi.org/10.17117/na.2016.04.03.425>
9. *Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф.* Особенности определения и нормирования нефтепродуктов в почвах // Естественно-гуманитарные исследования. 2013. Т. 1. № 1. С. 12–18.
10. *Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Ковач Р.Г., Хлынина Н.И., Хлынина А.В.* Углеводородное состояние аллювиальных почв на территории Истринского морфоструктурного узла (Московская область) // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1421–1434. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17120085>
11. *Пиковский Ю.И., Коротков Л.А., Смирнова М.А., Ковач Р.Г.* Лабораторно-аналитические методы при определении углеводородного состояния почв (обзор) // Почвоведение. 2017. № 10. С. 1165–1178. <https://doi.org/10.7868/S0032180X17100070>
12. *Пиковский Ю.И., Смирнова М.А., Геннадиев А.Н., Завгородняя Ю.А., Жидкин А.П., Ковач Р.Г., Кошовский Т.С.* Параметры нативного углеводородного состояния почв различных биоклиматических зон // Почвоведение. 2019. № 11. С. 1307–1321. <https://doi.org/10.1134/S0032180X1911008X>
13. ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. М., 2004. 16 с.

14. Руденко Е.Ю., Зимичев А.В. Влияние нефтяного загрязнения на черноземную почву // Экологическая оценка и картографирование. 2011. № 3. С. 74–78.
15. Саксонов М.Н., Абалаков А.Д., Данько Л.В., Бархатова О.А., Балаян А.Э., Стом Д.И. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: уч. пособие. Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. 114 с.
16. Темердашев З.А., Павленко Л.Ф., Корпакова И.Г., Ермакова Я.С., Экилик В.С. О некоторых методических аспектах оценки нефтяного загрязнения водных объектов с учетом деградации нефтепродуктов во времени // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 3. С. 225–235.
<https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.3.006>
17. Abosede E.E. Effect of Crude Oil Pollution on some Soil Physical Properties // J. Agric. Veter. Sci. 2013. V. 6. № 3. P. 14–17.
18. Bray E.E., Evans E.D. Distribution of *n*-paraffins as a clue to recognition of source beds // Geochim. Cosmochim. Acta. 1961. V. 22. № 1. P. 2–15.
19. Devatha C.P., VishnuVisha A., Purna Chandra Rao J. Investigation of physical and chemical characteristics on soil due to crude oil contamination and its remediation // Appl. Water Sci. 2019. V. 9. P. 89.
<https://doi.org/10.1007/s13201-019-0970-4>
20. Gao Y.C., Wang J., Xu J., Kong X., Zhao L., Zeng D.H. Assessing the quality of oil-contaminated saline soil using two composite indices // Ecological Indicators. 2013. V. 24. P. 105–112.
<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.06.005>
21. Gospodarek J., Rusin M., Nadgórska-Socha A. The Long-Term Effect of Petroleum-Derived Substances and Their Bioremediation on the Host Plant (*Vicia faba* L.) and an Herbivore (*Sitona* spp.) // Agronomy. 2020. V. 10. № 9. P. 1066.
<https://doi.org/10.3390/agronomy10081066>
22. Fan Tianguang, Wang Jianxin, Jill S. Buckley. Evaluating Crude Oils by SARA Analysis. Paper presented at the SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 2002.
<https://doi.org/10.2118/75228-MS>
23. Klamerus-Iwan A., Błńska E., Lasota J., Kalandyk A., Waligórski P. Influence of Oil Contamination on Physicochemical and Biological Properties of Forest Soil After Chain-saw Use // Water, Air, Soil Poll. 2015. V. 226. № 11. P. 389.
<https://doi.org/10.1007/s11270-015-2649-2>
24. Neda A., Narjes D., Majida K., Husain A.-A., Samir R. Bioremediation of soils saturated with spilled crude oil // Nature Scientific Reports. 2020. V. 10. P. 1116.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-57224-x>
25. Odukoya J., Lambert R., Sakrabani R. Understanding the Impacts of Crude Oil and its Induced Abiotic Stresses on Agrifood Production: A Review // Horticulturae. 2019. V. 5. № 2. P. 47.
<https://doi.org/10.3390/horticulturae5020047>
26. Pinedo J., Ibáñez R., Lijzen J.P.A., Irabien Á. Assessment of soil pollution based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances // J. Environ. Managem. 2013. V. 130. P. 72–79.
27. Stom D.I., Matveeva O.N., Zhdanova G.O., Ponamoreva O.N., Kupchinsky A.B., Tolstoy M.Yu., Vardanyan N.S., Saksonov M.N., Chesnokova A.N., Wang L., Ge Sh. Transformation of oil and hexadecane in soil by microbial preparations and earthworms // Bioremediation J. 2020.
<https://doi.org/10.1080/10889868.2020.1860894>
28. Wang Ying, Feng Jiang, Lin Qianxin, Lyu Xianguo, Wang Xiaoyu, Wang Guoping. Effects of crude oil contamination on soil physical and chemical properties in Momege Wetland of China // Chinese Geographical Science. 2013. V. 23. № 6. P. 708–715.
<https://doi.org/10.1007/s11769-013-0641-6>
29. Wasen A.-A.A. Biodegradation and phytotoxicity of crude oil hydrocarbons in an agricultural soil // Chilean J. Agric. Res. 2019. V. 79. № 2. P. 266–277.
<https://doi.org/10.4067/S0718-5839201900020266>
30. Yang Wei, Gang Li. Effect of Oil Pollution on Water Characteristics of Loessial Soil // IOP Conf. Series: Earth and Environ. Sci. 2018. V. 170. P. 032154.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/170/3/032154>
31. Zahermand S., Vafaeian M., Bazayr M.H. Analysis of the physical and chemical properties of soil contaminated with oil (petroleum) hydrocarbons // Earth Sc. Res J. 2020. V. 24. № 2. P. 163–168.
<https://doi.org/10.15446/esrj.v24n2.76217>

Study of the Processes of Sorption and Removal of Oil Hydrocarbons in Soil Samples

Yu. P. Turov^{1,*}, M. Yu. Guznyaeva¹, D. A. Lazarev¹, Yu. Yu. Petrova¹,
G. O. Zhdanova², and D. I. Stom^{2,3,4}

¹ Surgut State University, Surgut, 628412 Russia

² Irkutsk State University, Irkutsk, 664003 Russia

³ Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, 664074 Russia

⁴ Baikal Museum of Irkutsk Scientific Center, Listvyanka, 664520 Russia

*e-mail: yuri_tom@rambler.ru

The various analysis techniques are used to assess levels and scales of damage and predict the consequences in the study of oil pollution of soils. The results of analyzes obtained by various methods are quite differ. Thus differences in results achieved to 200–800%. The reason is the wide variation in the composition of oil and oil samples from different sources and therefore the impossibility of creating universal standard samples for calibration techniques. Some sources of uncertainty in the assessment of oiled soil have been studied using

the example of laboratory model pollution of an alluvial soil sample contaminated by crude oil. Research was carried out using gravimetric, chromatography-mass spectrometry and infrared spectrophotometry techniques. It has been shown that less than 50% of the mass of the polluting oil can pass into the analytical form. Moreover, the heavy part of the oil represented by highly polar components – resins and asphaltenes, in general is not registered currently used analytical techniques. But under natural conditions, it is these fractions that require the maximum time for their destruction. Oil pollution removal study under model conditions due to the processes of evaporation of light hydrocarbons and bio oxidation by strains of the aboriginal microflora contained in the alluvial soil sample showed that the total losses of introduced oil reached 17% after a 60-day exposure at a temperature of 23°C. In this case, the relative concentrations of aromatic compounds, resins and asphaltenes increased. Thus, it is recommended to use the organic geochemistry methods for the study of organic matter in rocks and soils to obtain a real picture of oil pollution in the soil.

Keyword: oil pollution of soil, modeling of oil pollution and its removal, uncertainties in oil pollution analysis