

СОДЕРЖАНИЕ ЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ЛАНДШАФТАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Ю.А. Завгородняя, Д.С. Соколова
МГУ им. М.В. Ломоносова

Важное место среди веществ нефтяного происхождения, загрязняющих природные объекты, занимают летучие компоненты нефти (вещества с температурой кипения до 200 °С). Доля этих соединений в составе нефти весьма существенна (20–30%), и именно они являются основными компонентами многих широко используемых нефтепродуктов (бензина, дизельного топлива и др.). Эти соединения отличаются высокой токсичностью и относительной устойчивостью к биодegradации, считаются более миграционноспособными в пределах ландшафта по сравнению с другими углеводородами нефти. Однако для широкого спектра индивидуальных летучих органических веществ нефти остаются слабо исследованными механизмы их перераспределения в экосистемах. Значения ПДК и миграционного водного показателя разработаны только для ряда приоритетных (по данным ЕС) загрязнителей нефтяного происхождения – ароматических углеводородов.

Считается, что скорость самоочистки почв от летучих углеводородов (ЛУВ) за счет физического испарения достаточно высокая, и должного внимания их исследованию, как правило, не уделяется. Большинство широко распространенных методов оценки нефтяного загрязнения не предполагают определение состава и содержания летучих компонентов, так как включают такие аналитические операции, как высушивание почвы и отгонка растворителя после экстракции нефтепродуктов (Бродский, Савчук, 1998; Другов, Родин, 2000). Данных по составу и содержанию легких компонентов нефти в почвах и сопредельных средах на настоящий момент недостаточно.

Известно, что более 80% всех нефтяных месторождений России находится в Западной Сибири, где огромные территории заняты торфяными почвами, которые преимущественно относятся к грядово-мочажинным комплексам (Лисс и др., 2001). Содержание ЛУВ в торфяных почвах определяется рядом процессов, таких как физическое испарение, радиальная и вертикальная миграция, биодegradация, и может быть связано с различием условий перераспределения и трансформации (нефтеемкость торфа, гидрологический режим) летучих углеводородов на различных элементах мезорельефа. Высокая подвижность летучих нефтепродуктов может повышать опасность

вторичного загрязнения водоемов за счет выноса с поверхностными и почвенными водами с прилегающих территорий. Попадая в реки и озера, нефтепродукты способны концентрироваться на границе раздела фаз вода – донные отложения и в донных осадках. Высокое содержание растворимых и трудноокисляемых нефтяных углеводородов в воде может вследствие этого поддерживаться в течение длительного времени за счет поступления из донных отложений.

Целью данной работы было изучение распределения летучих углеводородов в почвах сопряженных ландшафтов Западной Сибири, подвергшихся нефтяному загрязнению.

Объекты исследования. Для анализа были отобраны образцы почв, донных отложений и почвенных вод в районе Самотлорского нефтяного месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ). Были выбраны четыре участка, расположенные на разных элементах рельефа (рис. 1). На каждом участке было заложено несколько точек (3–5), соответствующих различным элементам мезорельефа – грядовым повышениям и расположенным между ними котловинам (мочажинам), для которых с глубин 0–10 и 10–20 см отбирались образцы почв. Одновременно производился отбор свободно стекающей

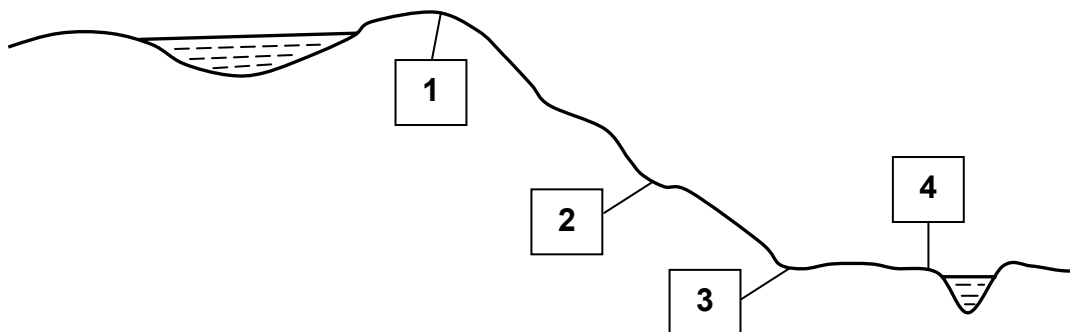


Рис. 1. Схема расположения участков отбора проб:

1 – водораздел, олиготрофное сосново-кустарничково-сфагновое вторично эвтрофизированное болото (рям), почва болотная олиготрофно-торфяная;

2 – склон, вторичное осоково-пушицевое мезотрофное болото на месте олиготрофного болота; почва болотная олиготрофно-торфяная;

3 – притеррасное понижение поймы, пойменное лесное эвтрофное болото (согра), почва аллювиальная болотная торфяная;

4 – низкая пойма, береговая полоса реки, сложенная песчаными аллювиальными отложениями, почва аллювиальная глеевая

(гравитационной) почвенной воды. Образцы донных отложений отбирались с использованием донного пробоотборника с различных глубин озер Самотлор и Ленинградское, расположенных на водораздельной части склона, и р. Ватинский Еган с глубин 0–20 и 20–40 см. Все образцы отбирались в стеклянную, герметично закрывающуюся тару и до момента анализа хранились при температуре не выше 10 °С.

Загрязнение на исследованной территории площадное, т.е. достаточно однородное по величине и исходному составу загрязняющей нефти (тип А¹). Основными источниками загрязнения являются: трубопроводы, шламовые амбары, скважины, пункты сбора и подготовки нефти, кустовые насосные станции. Все выбранные участки пробоотбора находились в непосредственной близости от локального источника загрязнения. В течение двух лет на исследованной территории проводились рекультивационные мероприятия по очистке и восстановлению загрязненных почв, которые заключались в сборе и транспортировке нефти с сильнозагрязненных участков, в фрезеровании почвы, внесении удобрений, раскислителя и бактериальных препаратов, а также в посеве семян овса и многолетних трав.

Методы исследования. Определение содержания летучих органических соединений в растворах и твердых образцах проводили методом парафазного анализа в сочетании с капиллярной газовой хроматографией (Brillante et al., 1995; Serrano, Gallego, 2006; EPA Method 5021, 2000). Условия парафазного анализа и подготовки проб были частично изменены для оптимизации работы с исследуемыми образцами и повышения выхода целевых компонентов.

По 5 мл водных образцов вносили в виалы объемом 20 мл, содержащие 1 г безводного сульфата натрия, и запечатывали при помощи тефлоновых прокладок и алюминиевых крышек. Содержимое перемешивали до растворения сульфата натрия. По 2–5 г образцов почв и донных отложений в состоянии естественной влажности помещали в виалы с 1 г Na₂SO₄, к образцам добавляли по 5 мл дистиллированной воды, виалы запечатывали и встряхивали 10–15 мин на шейкере. Отдельно отбирали пробу для определения влажности анализируемого образца.

Количественное определение летучих органических соединений проводили на газовом хроматографе Agilent 6890N с парафазным пробоотборником Agilent HS7694 и пламенно-ионизационным детектором. В качестве стандарта использовали смесь летучих углеводородов в метаноле. Калибровку проводили по трем уровням, отклонения от

линейности не превышали 15%. Параметры парофазного пробоотборника: температура термостата – 90 °С; температура петли – 100 °С; температура интерфейса – 115 °С; время достижения равновесия – 40 мин; режим встряхивания – интенсивное; размер петли – 1 мл; избыточное давление в виале – 100 КРа; время приложения избыточного давления – 0.2 мин; время наполнения петли – 0.2 мин; время ввода пробы – 0.5 мин. Параметры газохроматографического процесса: инжектор – испаритель; температура инжектора – 250 °С; колонка – DB1-ms 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий; скорость потока газа-носителя – 1мл/мин; температурная программа термостата – 2мин при 40 °С, подъем температуры – 10°/мин до 220 °С, выдержка – 2 мин.

Качественную идентификацию компонентов проводили методом хроматомасс-спектрометрического анализа с использованием квадрупольного масс-селективного детектора MSD5973N. Параметры масс-спектрометра: режим – полный ионный ток; ионизирующее напряжение – 70 эВ; скорость сканирования – 2.17 спектр/сек; диапазон регистрируемых масс – 10–700.

Результаты и обсуждение. В отобранных пробах грунтов и растворов было определено суммарное содержание летучих органических соединений, занимающих область на хроматограммах от 2-метилпентана до ундекана. Среди них было идентифицировано около 100 летучих неполярных углеводородов, которые были разделены на 4 группы: *n*-алканы, *изо*-алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды (АУВ).

Нормальные алканы представлены углеводородами с длиной углеродной цепи от C₆ до C₁₁. Среди разветвленных структур чаще встречаются изомеры октанов (C₈), нонанов (C₉), деканов (C₁₀). Также были идентифицированы углеводороды с количеством углеродных атомов C₆, C₇, C₁₁, но их относительное содержание намного ниже. Практически во всех группах изомеров преобладают диметилзамещенные алканы. Так, в группе углеводородов C₉ преобладают диметилзамещенные структуры, в частности 2,3-диметилгептан и 2,6-диметилгептан, которые относятся к соединениям реликтового типа, сохранившим фрагменты исходных нефтематеринских веществ (Петров, 1984). Триметилзамещенные структуры встречаются редко, такие изомеры были определены в рядах октана, нонана и декана.

Группа циклоалканов представлена в основном моноциклическими углеводородами состава C₉–C₁₁. Из бициклических углеводородов, обнаруженных в

исследуемых образцах, можно назвать только октагидропентален, октагидроинден и декагидронафталин. Моноциклические углеводороды этой группы представлены в основном пяти- и шестичленными циклами. Причем относительные концентрации шестичленных структур выше. Очень редко встречаются семичленные структуры, но они считаются неустойчивыми. Пятичленные циклы являются в основном дизамещенными. Для циклогексанов содержание тризамещенных структур значительно выше. Обнаружены представители углеводородов реликтового происхождения – 1,1,3-триметилциклогексан и 1,1,2,3-тетраметилциклогексан.

В группе АУВ были обнаружены гомологи бензола (алкилбензолы), в основном триметилбензолы и диметилэтилбензолы. Были идентифицированы также два изомера цимола, а также углеводороды смешанного типа (индан).

Среднее суммарное содержание всех определенных летучих углеводородов нефти в изученных почвах увеличивалось вниз по склону от 1-го участка к 3-му, где достигало максимального значения (рис. 2а). На 4-м участке в почве на аллювиальных отложениях концентрация углеводородов резко падала. В болотных биоценозах, расположенных в пониженных элементах ландшафта, повышенное содержание летучих нефтяных углеводородов может быть связано как с высокой способностью почв удерживать эти компоненты, так и с дополнительным сносом ЛУВ с более высоких участков. Песчаная почва береговой полосы реки отличается от других типов почв низкой сорбционной емкостью и, будучи расположена в непосредственной близости от ложбины стока, находится в зоне интенсивного выноса, в том числе и механического, нефтяных компонентов в расположенную рядом реку.

Содержание ЛУВ в верхних 10 см болотных почв характеризовалось высокой пестротой из-за механического нарушения верхнего слоя торфа при проведении на исследуемой территории рекультивационных мероприятий. Концентрация углеводородов в верхнем слое нефтезагрязненных почв часто оказывалась на уровне фоновых, тогда как в более глубоких слоях она была достаточно высокой и соответствовала общему уровню загрязнения данного участка. Это связано с проводимым запахиванием загрязненного торфа на 20-сантиметровую глубину при фрезеровании.

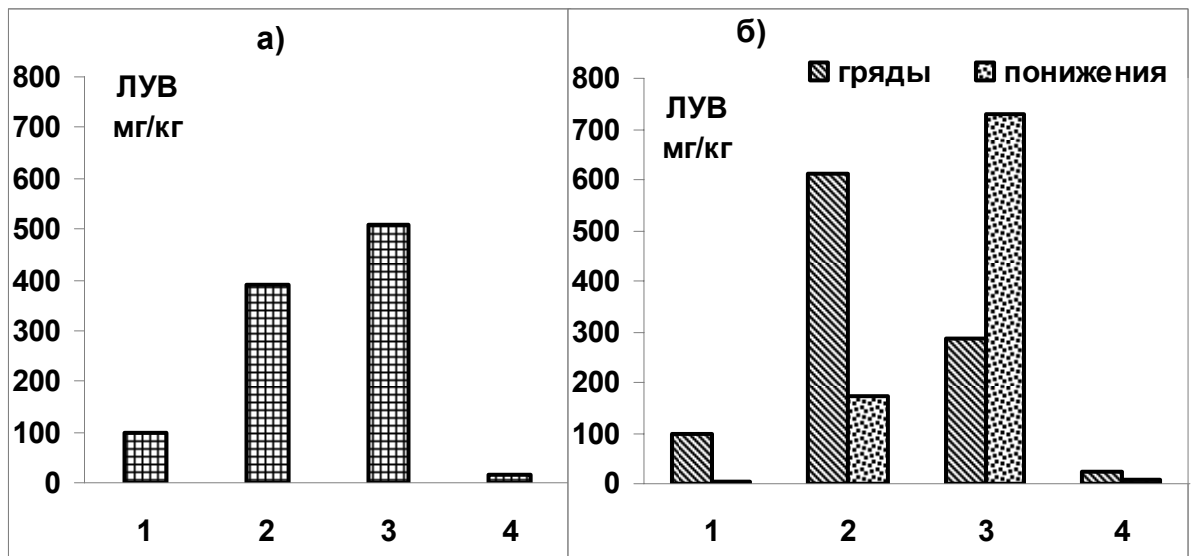


Рис. 2. Суммарное содержание летучих углеводородов в почвах исследованных участков: а) в среднем по участку; б) по элементам мезорельефа

В пределах каждого участка наблюдалась дифференциация по содержанию летучих углеводородов в зависимости от расположения точки отбора на грядовом повышении или в мочажине (рис. 2б). В распределение ЛУВ нефти по элементам мезорельефа на исследованных участках четких закономерностей выявлено не было, что может быть связано как с локальным гидрологическим режимом, так и с разными свойствами почв понижений и повышений, обуславливающими разную скорость разрушения нефти.

Распределение по рельефу суммарного содержания ЛУВ в почвенных водах соответствует их распределению в дренируемых почвах. Максимальное содержание ЛУВ в растворе было зафиксировано в низинных торфяных почвах (рис. 3а). При этом качественный состав углеводородов в вытекающих растворах был идентичен определенному для почв. Подавляющее большинство идентифицированных соединений в растворах из загрязненных почв являются веществами нерастворимыми или слабо растворимыми в воде, поэтому в анализируемых растворах они могут находиться не только в виде истинных растворов, но и в составе нефтяных микропленок и эмульсий.

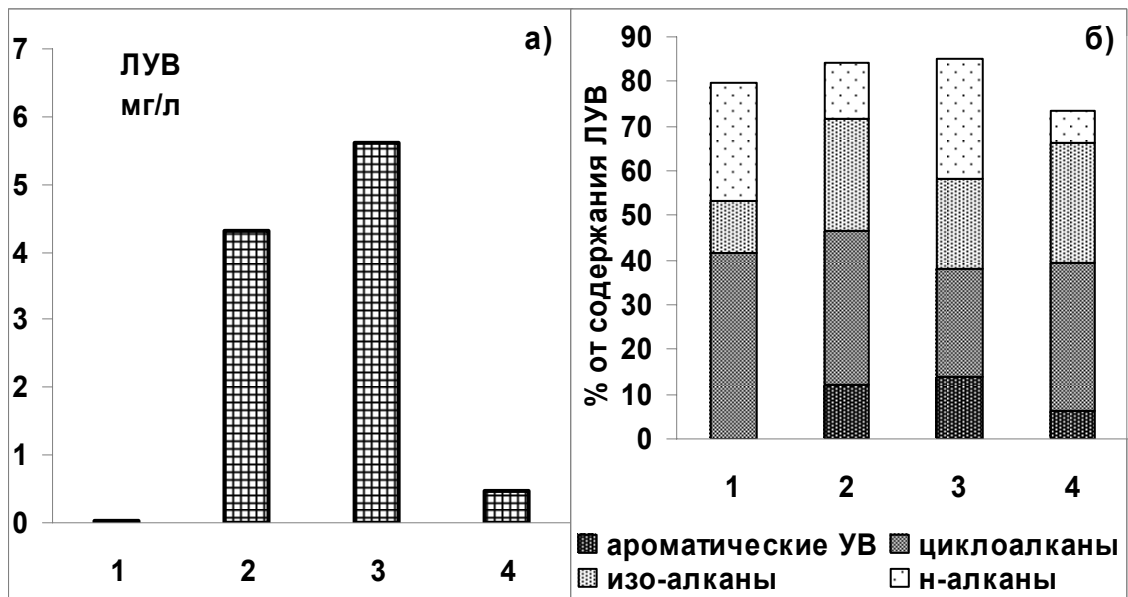


Рис. 3. Летучие углеводороды в почвенных растворах, отобранных на исследованных участках: а) суммарное содержание; б) групповой состав

Содержание различных групп нефтяных ЛУВ заметно различается для исследованных участков (рис. 4а). Самое сильное варьирование отмечено для относительного содержания *n*-алканов и циклоалканов. Содержание циклоалканов особенно высокое в болотной мезотрофной и пойменных почвах, при одновременном понижении в них содержания *n*-алканов. Известно, что нефтены, в отличие от нормальных алканов, являются достаточно устойчивой к биodeградации фракцией нефти и могут относительно накапливаться при отсутствии их интенсивного выноса в сорбированном состоянии с частицами почвы. Высокое содержание нефтенов в почвенном растворе болотной верховой почвы 1-го участка, при пониженном содержании в торфяной массе, указывает на возможность их выноса с данной территории.

Повышенное содержание *изо*-алканов в болотных почвах по сравнению с песчаной пойменной указывает на их способность закрепляться в торфяной массе (рис. 4а). На это также указывает тот факт, что относительное содержание *изо*-алканов в растворах, вытекающих из болотных почв, было ниже, чем в самих почвах, а для пойменной почвы фракционный состав ЛУВ почвенного раствора соответствовал составу углеводородов в твердой фазе (рис. 3б).

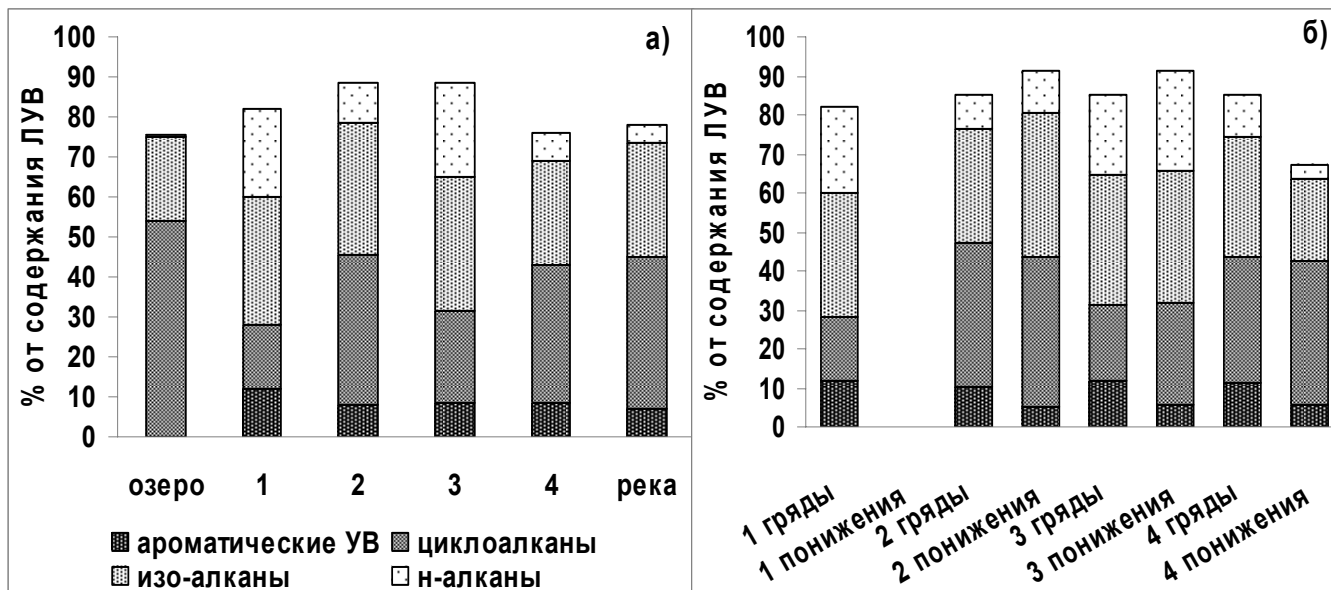


Рис. 4. Содержание групп летучих углеводородов в почвах и донных отложениях исследованных участков: а) в среднем по участку; б) по элементам мезорельефа

Для болотной олиготрофной почвы (участок 1) характерно более высокое, по сравнению с остальными болотными почвами, относительное содержание ароматических углеводородов, при их полном отсутствии в почвенном растворе (рис. 4). При этом содержание летучих ароматических углеводородов в водных растворах из других торфяных почв несколько выше, чем в твердой массе (рис. 3б). Повышение миграционной способности АУВ в низинных торфяных почвах может быть связано, в частности, с высоким содержанием водорастворимых органических веществ (в том числе и гуминовой природы), которые, связывая молекулы индивидуальных ароматических компонентов нефти, способствуют их легкому переходу в водную фазу почвы (Васильконов и др., 2008).

Для каждого из исследованных участков наблюдалось изменение во фракционном составе по элементам мезорельефа (рис. 4б). Общим для всех участков было более высокое (в два раза) относительное содержание АУВ в почвах грядовых повышений, где в условиях периодического осушения сорбция ароматических молекул на матрице торфа может происходить более интенсивно, по сравнению с мочажинами, находящимися в режиме большего увлажнения.

Суммарное содержание ЛУВ в донных осадках водоемов было значительно ниже, чем в дренируемых почвах, и в верховом озере быстро падало при удалении от прибрежной зоны. Основная часть ЛУВ в озере приурочена к верхнему (илистому) слою

донных отложений, аккумулируясь, таким образом, на границе раздела фаз (рис. 5). В реке эти закономерности распределения выражены слабее из-за ее меньшей ширины, сложности русла и наличия постоянного течения. Загрязнение в реке имеет более однородный характер, меньше зависит от глубины и, по-видимому, связано с локальными гидрологическими условиями.

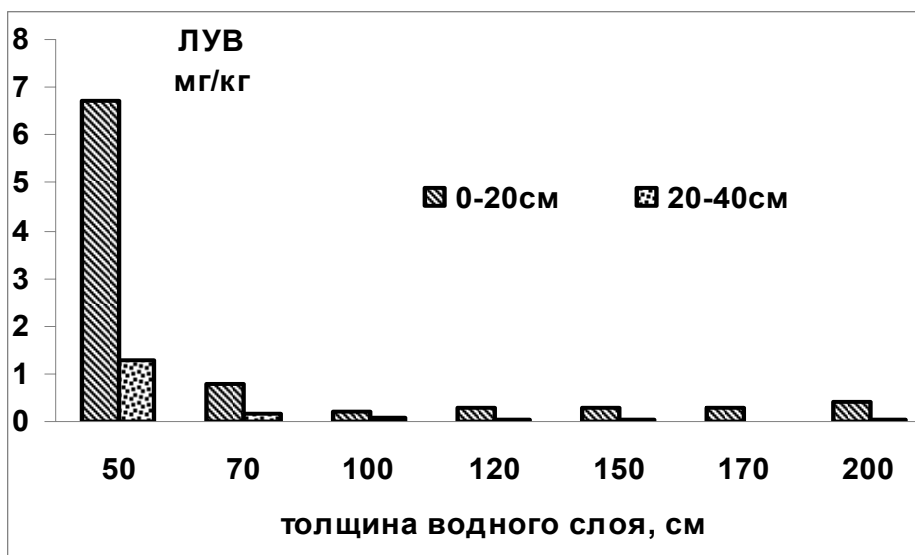


Рис. 5. Содержание летучих углеводородов в донных отложениях оз. Самотлор

Состав ЛУВ речных осадков был весьма сходен с составом ЛУВ береговой почвы. Для озерных отложений характерно низкое содержание *n*-алканов, наименее устойчивых к деструкции донной биотой, а также отсутствие ароматических УВ (рис. 4а). Примечательно, что АУВ отсутствуют и в почвенном растворе из олиготрофного болота, расположенного в непосредственной близости от озера (рис. 3б).

Заключение. Результаты работы по определению состава и содержания летучих углеводородов нефти в верхних горизонтах почв района Самотлорского нефтяного месторождения показали, что в пониженных элементах ландшафта (эуτροφное болото) наблюдается накопление легкой фракции нефти, при этом происходит изменение фракционного состава летучих углеводородов в зависимости от положения почвы в рельефе, связанное с различной сорбционной способностью верховых и пойменных почв, а также почв низинных болот.

Было установлено, что в пределах одного ландшафта в почвах с одинаковым уровнем и сроком загрязнения содержание и состав компонентов летучей фракции нефти

может существенно меняться для грядовых повышений и пониженных мочажинных участков. Происходит повышенное относительное накопление ароматических углеводородов в грядовых элементах рельефа. Фракционный состав летучих углеводородов пойменной почвы сходен с фракционным составом речных донных отложений. Таким образом, различные условия увлажнения ведут к неравномерности загрязнения почвенного покрова, «пятнистости загрязнения».

Проведение мероприятий по рекультивации, заключающихся в засыпке загрязненных почв чистым торфом и вспашке с оборотом пласта, не способствует удалению летучих углеводородов, а наоборот, приводит к заметной консервации наиболее токсичных легких компонентов нефти в почвенном профиле.

ЛИТЕРАТУРА

- Бродский Е.С., Савчук С.А.* Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 12. С. 1238–1251.
- Васильконов Е.С., Завгородняя Ю.А., Демин В.В., Трофимов С.Я.* Взаимодействие нафталина и нафтола с органической матрицей почв // Вестн. МГУ. Сер. 17, Почвоведение. 2008. №1. С. 18–23.
- Другов Ю.С., Родин А.А.* Экологические анализы при разливе нефти и нефтепродуктов. СПб.: Анатолия, 2000.
- Болотные системы Западной Сибири и их природоохранное значение / О.А. Лисс, Л.И. Абрамова, Н.А. Аветова и др. М.: МГУ, 2001.
- Петров А.А.* Углеводороды нефти. М: Наука, 1984.
- Brillante S.M., Firor R.L., Wylie P.L. et al.* Headspace analysis of organic volatile impurities in bulk pharmaceutical chemicals according USA Pharmacopeia // Hewlett-Packard Company. Application Note 228–255. Publ. N (23) 5963–7109E. 1995.
- EPA Methods. Method 5021. Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis. Revision 3. 2000.
- Serrano A., Gallego M.* Sorption study of 25 volatile organic compounds in several Mediterranean soils using headspace-gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2006. Vol. 1118, N 2. P. 261–270.