



УДК 631.4.574.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ В НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ**Околелова А.А., Карасева А.С., Куницына И.А.***ГОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет», Волгоград,
e-mail: pebg@vstu.ru.*

Содержание нефтепродуктов в почвах нефтеперерабатывающих предприятий – явление практически повсеместное. Существует несколько, утвержденных ГОСТами методов их определения в почве. В настоящей работе проведена оценка полноты определения нефтепродуктов различными методами, предложен новый способ их расчета. Дана оценка состояния почвенного покрова промышленного предприятия, выявлены источники поступления поллютантов в почвы.

Ключевые слова: нефтепродукты, почвенный покров, методы определения, распределение по профилю, источники поступления, поллютанты

METHODS OF DEFINITION AND CALCULATION ORGANIC POLLUTANTS IN THE PETROPOLLUTED SOILS**Okolelova A.A., Karasyova A.S., Kunitcina I.A.***Volgograd State Technical University (VSTU), Volgograd, e-mail: pebg@vstu.ru*

Content of oil products in petroleum refinery soil is a countrywide occurrence. There are several estimation methods of its identification which approved by State Standards. In this article rating of fullness of oil products identification has been made by different methods and a new calculating method is advised. The estimate of soil cover state of industrial enterprises has been given, sources of pollutants entering soil have been determined.

Keywords: oil products, soil cover, estimation methods, soil profile distribution, entering source, pollutants

Нефтепродукты в почвах промышленных объектов обнаруживают на поверхности, в почвенной толще и в грунте. Источниками загрязнения нефтепродуктами являются всевозможные разрывы, утечки, проливы нефтепродуктов, а также выбросы в атмосферу легких фракций углеводородов из-за разгерметизации, через дыхательные клапаны.

Объектом исследования послужили территория и окрестности нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), расположенного в Волгоградской области. Инженерно-экологические изыскания проводили в месте расположения комбинированной установки электрообессоливания и атмосферно-вакуумной перегонки нефти ЭЛОУ-АВТ-1 тит. 715 на топливном производстве. Было отобрано 16 почвенных образцов с поверхности и заложено 6 почвенных разрезов. Мониторинговые площадки были заложены в 2010 году в окрестностях НПЗ, где было сделано два разреза – около западных проходных, на расстоянии 400 м от коксобитумной установки мощностью 250 тыс. т/год (разрез № 7 и с северной стороны на расстоянии 30 м за оградой, на равном удалении между бензиновой установкой мощностью 385 тыс. т/год и дизельной – мощностью 1,4 млн т сырья в год (разрез № 8).

Отбор проб проводили по ГОСТ 17.4.3.04–85, подготовку почв к анализу – по ГОСТ 17.4.4.02–84. Содержание нефтепродуктов (НП) в почве определяли по ГОСТ

Р 51797–2001 двумя способами: путем экстракции н-гексаном на приборе «Флюорат 02–3М ЛЮМЭКС», в соответствии с ПНД Ф 14.1: 2.5–95, РД 52.2 4.476–95 и методом определения ИК-спектрометрии на приборе АН-2 с использованием четыреххлористого углерода (РД 52.24.476–95). Впервые метод измерения массовой доли нефтепродуктов на приборе АН-2 применен для изучения их содержания в почвах. В связи с этим нами была отработана технология его использования. Содержание органического углерода – по методу И.В. Тюрина (ГОСТ 23740–79).

В методике анализа почв на содержание НП на приборе «Флюорат» с помощью н-гексана оговаривают, что определению мешают «активные вещества, углеводы, аминокислоты, различные пигменты», за которыми в настоящее время закрепился термин «липиды» (с. 547, СанПиН 42-0128-4433–87).

Наиболее быстрым методом определения НП является ИК-фотометрия на приборе АН-2. Определение основано на выделении нефтяных компонентов из почвы их экстракцией четыреххлористым углеводородом (CCl₄). Особенности метода заключаются в следующем: определение ведут после отделения других органических компонентов на колонке с оксидом алюминия. После выделения НП из почвы экстрактом CCl₄, проводят их хроматографическим отделением от соединений других классов на колонке с оксидом алюминия и количественном их определении по интен-



сивности поглощения С–Н связей метиленовых ($-\text{CH}_2-$) и метильных ($-\text{CH}_3$) групп в инфракрасной области спектра (λ 2926 cm^{-1} или 3,42 μm). Учет входящих в состав НП ароматических углеводородов, не поглощающих в этой области, осуществля-

ется с помощью специального искусственного стандарта, содержащего 25% бензола. Химические характеристики экстрагентов приведены в табл. 1 (Справочник химика). Результаты определения концентрации НП двумя способами приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики органических растворителей

Соединение	Формула	Растворимость, г в 100 мл		
		Вода	Этанол	Эфир
Гексан (диопропил)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	0,014 ¹⁵	50 ³⁰	Растворим
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан)	CCl_4	0,08 ²⁵	Бесконечно	бесконечно

Таблица 2

Содержание нефтепродуктов в почвах, мг/кг

Разрез, №	Горизонт	Флюорат	АН-2	Δ
7	A	70	105	35
	B1	737	760	23
	B2	973	3462	2489
8	A (насыпной)	166	310	144
	B1	73	170	97
	B2	23	50	27

Из анализа данных табл. 2 очевидно, что большие результаты получены при определении поллютантов с помощью CCl_4 . Очевидно, что растворимость CCl_4 в воде 8^{10} больше, чем диопропила, а значит, экстракция на приборе АН-2 более полная. В обоих случаях сохраняется зависимость – высокое содержание НП в почвах разреза № 7, особенно в иллювиальном горизонте. Можно предположить две причины полученных результатов:

1. Коксобитумная установка является источником выброса большого числа органического углерода, чем бензиновые и дизельные, тем более мощность первой втрое выше (она одна на все предприятие, а установок – несколько).

2. В почве восьмого разреза сверху – насыпной грунт, который периодически обновляют. Почвенный покров разреза № 7 представлен естественным сложением.

Обращает на себя внимание, что чем больше содержание НП в почве, тем выше расхождение в результатах анализа. Так как мониторинг, особенно импактный, ведут на территориях и объектах, наиболее подверженных риску загрязнения (1, 2), то более точным в данном случае будет метод определения на приборе АН-2.

Результаты анализов на содержание нефтепродуктов (Флюорат) в ходе почвенной съемки верхнего слоя на территории объекта приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание нефтепродуктов в верхнем слое почвы, (0–5 см), мг/кг

№ п/п	НП	№ п/п	НП	№ п/п	НП	№ п/п	НП
1	213	5	144	9	28,1	13	255
2	99,6	6	61,5	10	62,2	14	20,7
3	147	7	19,1	11	398	15	180
4	415	8	71,7	12	277	16	53,3

Загрязнение почвенного покрова нефтепродуктами на территории самого объекта выявило большее содержание в нем нефтепродуктов, чем почвенная съемка верхнего слоя. При почвенной съемке (16 точек отбора) среднее значение составило 152,83 мг/кг. В верхних горизонтах шести почвенных разрезов средняя концентрация НП равна 20060, при диапазоне их изменений от 7000 до 102 мг/кг.

Как правило, содержание нефтепродуктов и других поллютантов в почве дают в одной размерности – мг/кг. Но это не позволяет объективно оценить их содержание по нескольким причинам:

1. Количественные методы анализа определяют фактически не сами нефтепродукты, а содержание углерода.

2. Размерность мг/кг не соответствует международной системе СИ.

3. Невозможно сравнивать полученные результаты с содержанием углерода в незагрязненной почве, которое, как правило, определяют методом И.В. Тюрина, так как эти значения дают в процентах (3, 4).

Для перевода содержания НП, полученных в мг/кг в проценты, необходимо первую величину умножить на 10^{-4} .

Результаты анализов и расчет содержания углерода по методу И.В. Тюрина и на приборе «Флюорат» в почвенном профиле шести разрезов приведены в табл. 4.



Почвы НПЗ подвергаются погребению и перемешиванию с инородными компонентами. Так как естественного почвенного покрова не сохранилось, то можно предположить, что в данном случае органический углерод представлен

поллютантами. Особенно велико накопление органического углерода антропогенного происхождения в почвенном горизонте № 4, достигает значений 5,0 и 4,62 % на глубинах соответственно 20–50 и 50–100 см.

Таблица 4

Загрязнение почвенного покрова нефтепродуктами в почвенном профиле, %

Номер разреза	Глубина, см	Сорг по Тюрину	НП	Номер разреза	Сорг по Тюрину	НП
1	0-20	Не определен	Не определен	4	0,34	0,007
	20-50	2,9	0,24		5,00	0,60
	50-100	0,07	0,12		4,62	0,24
	100-180	0,28	0,56		1,31	0,09
2	0-20	0,69	0,20	5	1,17	0,70
	20-50	1,31	0,13		2,76	0,63
	50-100	0,69	0,15		3,24	0,09
	100-180	1,14	0,09		1,55	0,02
3	0-20	5,31	0,26	6	1,66	0,07
	20-50	1,69	0,07		0,34	0,06
	50-100	1,41	0,01		0,97	0,03
	100-180	1,34	0,01		1,56	0,01

Нижележащие горизонты «повторяют» поверхностный рельеф, существовавший до планировки площадки строительства. В почвенном профиле существуют боковой сток, внутрисочвенная миграция элементов (2). Поэтому возможно внутрисочвенное распространение нефтепродуктов. Большее содержание НП в профиле почв можно объяснить практикой засыпки разливов почвенным слоем.

Выводы

1. При сравнении содержания НП в почвах большее их содержание выявлено при их экстракции четыреххлористым углеродом с определением на приборе АН-2.

2. Для объективного сравнения содержания в почве органического углерода естественного и антропогенного происхождения предлагаем перевод содержания нефтепродуктов из мг/кг в %. Для этого необходимо первую величину умножить на 10^{-4} , что позволяет сравнивать их концентрацию с долей органического углерода незагрязненной почвы. В результате доля органического углерода почвы превышает содержание нефтепродуктов в 50, 100, 1000 и более раз.

3. Периодическое обновление верхнего слоя в техногенных условиях снижает за-

грязнения поверхностного слоя почвенного покрова нефтепродуктами.

Список литературы

1. Околелова А.А. Рекультивация нефтезагрязненных земель Волгоградской области // – Земледелие. – 2004. – № 3. – С. 25-26.
2. Околелова А.А. Фонд почвенно-генетического разнообразия и Красная книга почв Волгоградской области / Почвоведение. – 2006. – № 8. – С. 1012–1018.
3. Околелова А.А. Расчет доли гумуса по результатам определения углерода органических соединений в почве / А.А. Околелова, Н.Г. Кокорина // Земледелие. – 2010. – № 1. – С. 73–74.
4. Околелова А.А. Состояние почвенного покрова нефтеперерабатывающих заводов // А.А. Околелова, И.А. Куницына // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса. – 2010. – № 3. – С. 30–32.
5. Справочник химика. – М.-Л., 1965. – Т. 2. – 1168 с.

Рецензенты:

Рулев А.С., д.с.-х.н., зав. отделом ландшафтного планирования и аэрокосмических методов исследований, г. Волгоград;

Егорова Г.С., д.с.-х.н., зав. кафедрой почвоведения и общей биологии, декан агрономического факультета ГОУ ВПО «Волгоградская государственная сельскохозяйственная академия», г. Волгоград.

Работа поступила в редакцию 26.05.2011.