

УДК 631.4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ
ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ И ИК-СПЕКТРАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ****Околелова А.А., Рахимова Н.А., Мерзлякова А.С.,
Авилова В.С., Нгуен Тьен Чунг***Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: allajrjk@mail.ru*

Исследовано содержание нефтепродуктов в светло-каштановой почве инструментальными методами с использованием различных экстрагентов (n-гексан, хлороформ и четыреххлористый углерод), сняты инфракрасные спектры поглощения полученных экстрагентов. Научная новизна проявляется в том, что авторами проведено сравнение эффективности анализа почв перечисленными инструментальными методами. Результаты определения на анализаторе АН-2 в 2–8 раз выше, чем на люминесцентном фотометрическом анализаторе Флюорате и в 1,1–4,3 раза – чем гравиметрически. Анализ нефтепродуктов гравиметрическим методом дает результаты в 1,5–3,7 раза выше, чем на люминесцентном фотометрическом анализаторе Флюорате. Одна из основных причин, по нашему мнению, различная природа экстрагентов. Для подтверждения полученных результатов авторами были получены ИК-спектры почв, экстрагируемых гексаном, хлороформом и ЧХУ и произведена их дешифровка. В ИК-спектрах экстрактов почвы различными растворителями присутствуют полосы поглощения, характерные для карбонильной группы в структуре карбоновых кислот.

Ключевые слова: нефтепродукты, ИК-спектроскопия, экстракция, почвы**DETERMINATION OF OIL CONTENT IN SOIL INSTRUMENTAL
AND IR SPECTROSCOPIC TECHNIQUES****Okolelova A.A., Rakhimova N.A., Merzlyakova A.S., Avilova V.S., Nguen Tien Chung***Volgograd State Technical University, Volgograd, e-mail: allajrjk@mail.ru*

The oil content of the light – brown soil by instrumental methods using different extractants (n-hexane, chloroform and carbon tetrachloride) was investigated, the infrared absorption spectra of obtained extractants were removed. Scientific novelty is manifested in the fact that the effectiveness of soil analysis by listed instrumental methods the authors compared. Determination results on the analyzer AN-2 2–8 times higher than in fluorescent photometric analyzer Flyuorat 1,1–4,3 times then the gravimetrically. Analysis of oil gravimetrically gives results in 1,5–3,7-fold higher than fluorescent photometric analyzer Flyuorat. One of the main reasons, in our opinion, is the different nature of the extractants. To confirm the results obtained by the authors were obtained IR spectra of soil extracted with hexane, chloroform, and FCC and their decryption were made. The IR spectra of various solvents extracts of soil absorption bands characteristic for the carbonyl groups in the structure of carboxylic acids presents.

Keywords: oil, IR spectroscopy, extraction, soil

Для выявления органических соединений ксенобиотической природы (в данном случае нефтепродуктов) необходимо определение в исследуемых образцах содержания неспецифических и специфических соединений [4, 6, 8, 11]. На загрязненных нефтью почвах повышается содержание органического углерода, что вполне логично, так как нефть представляет собой сложную смесь углеводородов, содержащую в среднем 83–87% углерода. Характеристика объекта и светло-каштановой почвы описаны ранее [3, 7–10].

Целью данного исследования является определение содержания нефтепродуктов в почве несколькими методами.

Нами проведено определение НП в почве тремя стандартными методами с различными экстрагентами [8–10].

Результаты определения на АН-2 в 2–8 раз выше, чем на Флюорате и в 1,1–4,3 раза – чем гравиметрически. Анализ НП гравиметрическим методом дает результаты в 1,5–3,7 раза выше, чем на Флюорате (табл. 1). Одна из основных причин, по нашему мнению, различная природа экстрагентов (табл. 2).

Экстракция n-гексаном при определении НП на «Флюорате» показала наименьшие значения из всех трех методов. Вероятно, что данный анализ объективен при незначительных концентрациях нефтепродуктов в почвах и преобладании в их составе легкорастворимых фракций (в парообразном и жидком легко подвижном состоянии или в свободной и растворенной водной или водно-эмульсионной фазе). В первую очередь n-гексан извлекает из почвы наиболее растворимые органические соединения, затем происходит разрушение хелатов, органических коллоидов, органо-минеральных соединений [1, 5].

При анализе содержания НП гравиметрическим методом используют такие операции, как многократная экстракция хлороформом, хроматографирование, выпаривание, получение гексанового раствора нефтепродуктов, с последующим испарением n-гексана. Получение конечного результата взвешиванием, а не в результате реакции снижает точность определения гравиметрическим методом.

Таблица 1

Содержание нефтепродуктов в почвах, полученное разными аналитическими методами, мг/кг

| Номер разреза, горизонт | Флюорат | АН-2 | Гравиметрический | Доля НПп, % от общего |
|-------------------------|---------|-------|------------------|-----------------------|
| Разрез 1, А | 75,8 | 146,4 | 112 | 51,78 |
| В1 | 16,0 | 64,5 | 59 | 24,81 |
| С | 39,0 | 215,4 | 78 | 18,11 |
| Разрез 2, А | 42,7 | 347,0 | 80 | 12,31 |
| В1 | 23,0 | 51,1 | 44 | 45,01 |

Таблица 2

Наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК-спектрах экстрагентов почвы.

| Экстрагент | $\nu_{C=O}$ | ν_{OH} | ν_{C-H} |
|------------|-------------|------------|-------------|
| Хлороформ | 1688 | 3266 | 3050 |
| n-гексан | 1700 | 3342 | 3000 |
| ЧХУ | 1700 | 3400 | 2950 |

Наибольшие значения НП при их определении с помощью четыреххлористого углерода (ЧХУ) на приборе АН-2 могут свидетельствовать о наиболее полном извлечении органического углерода не только легких и тяжелых фракций НП, но и из хелатных и органо-минеральных комплексов. Такой сильный растворитель как ЧХУ способен извлекать НП, находящиеся в сорбированной форме на частицах породы, почвы, гумуса; в поверхностном слое почвы в виде плотной органо-минеральной массы; в свободном неподвижном состоянии, играя роль цементирующего материала частиц и агрегатов почвы.

С некоторой долей условности мы можем полученные результаты представить как общее содержание НП в почве (анализ на АН-2 с ЧХУ) и доля в их составе легкорастворимых фракций, НП в легко подвижном состоянии или в растворенной фазе (по результатам их определения на «Флюорате» (экстракция n-гексаном), которые, суммируя, можно назвать подвижной фракцией нефтепродуктов (НПп). Соотношение доли подвижных НПп (Флюорат) от их общего содержания (АН-2) представлены в табл. 1.

Разрез № 2 сделан напротив коксобитумной установки, которая является источником выброса большого числа органических поллютантов, что является причиной больших величин НП.

Для подтверждения полученных результатов были получены ИК-спектры почв, экстрагируемых гексаном, хлороформом и ЧХУ и произведена их дешифровка [2]. В ИК-спектрах экстрактов почвы различными растворителями присутствуют по-

лосы поглощения, характерные для карбонильной группы в структуре карбоновых кислот. Природа растворителя (экстрагента из почвы) влияет на спектры поглощения растворенных соединений (табл. 3).

Полоса поглощения, соответствующая группе COOH, смещается в n-гексане и в ЧХУ в сторону более высоких волновых чисел за счет разрушения ассоциатов в неполярной среде по сравнению с более полярным хлороформом, что свидетельствует об образовании карбоновых кислот в процессе окисления углеводов в почве.

Наибольшие изменения в спектрах происходят при растворении полярного соединения в полярном растворителе из-за сильных дипольных взаимодействий. В протонных растворителях образуются водородные связи, что сильно изменяет характер спектра [2]. У n-гексана, как представителя класса предельных углеводов, химические реакции могут происходить только за счет разрыва связи C-H (реакция замещения водорода или разрыва связи C-C (реакция расщепления молекулы). Галогенпроизводные углеводороды растворяются в органических растворителях и сами являются растворителями [5].

В ИК-спектрах поглощения (табл. 3) выявлены полосы поглощения в коротковолновой (3000–1800 см⁻¹) и длинноволновой областях спектра (1500–400 см⁻¹). Выделены диапазоны 3100–3000, 1700–1500, 1300–1200 см⁻¹, где каждая из полос имеет четко выраженные отдельные максимумы.

Небольшие уступы в областях 3400–3266, 2300 см⁻¹ проявляются во всех спектрах и соответствуют наличию гидроксильных групп. Сравнительно узкие полосы в диапазоне 1300 см⁻¹, соответствуют свободным гидроксилам воды, хорошо разрешены во всех спектрах, их интенсивность снижается в ряду от n-гексана к хлороформу и ЧХУ. Деформационные колебания C-H в CH₂ (1450–1440 см⁻¹), вторичных и первичных спиртов (1150–1100, 1050 см⁻¹). Валентные колебания метильных и метиленовых групп проявляются в области 2950–2900 см⁻¹.

В интервалах 1720–1700, 1250–1230 см⁻¹ находятся полосы поглощения, обусловленные карбонильной группой С=О, частично ОН, входящих в состав карбоксильных групп. Максимумы поглощения в интервале 1720–1700 см⁻¹ соответствуют карбонильной группе, которая может быть представлена альдегидами, кетонами, карбоновыми кислотами, углеводами, белками, пептидами.

Сопряженные С=С связи ароматических ядер идентифицированы по наличию полос поглощения в областях 1610 и 1510 см⁻¹. В спектрах экстрактов хлороформа и четыреххлористого углерода отчетливо прослеживается полоса поглощения связи С–Сl

в области 690–600 см⁻¹. Анализ ИК-спектров поглощения позволил выявить, что природа растворителя влияет на исследуемые спектры поглощения растворенного соединения следующим образом (табл. 3).

Характер ИК-спектров позволяет установить наличие в экстрактах ароматических соединений. Отчетливый максимум в области 1610 см⁻¹ вызван присутствием С=С связи бензольных структур, частично карбонил. Полосы поглощения в этой области спектра могут свидетельствовать о наличии бензольных колец с высоким (более трех) числом заместителей [2, 6].

Таблица 3

Интенсивность полос поглощения ИК-спектров различных экстрагентов

| Группы и их колебания | Волновое число, ν, см ⁻¹ | Интенсивность |
|-----------------------|-------------------------------------|---|
| С–Сl | 600-690 | Только в спектрах хлороформа и ЧХУ |
| ОН | 1300 | Максимальна в хлороформе по сравнению с гексаном, в спектрах ЧХУ не проявляется |
| С–Н | 3100 | Очень резко снижается в ряду гексан → хлороформ → ЧХУ |
| С–Н в СН ₂ | 1450–1400 | Снижается в ряду гексан → хлороформ → ЧХУ |
| С–Н в СН ₂ | 1200 | Выше в экстрактах ЧХУ |
| С=О в СООН | 1688–1700 | Смещается в сторону более высоких волновых чисел, соответственно с 1688 к 1700 см ⁻¹ в экстрактах гексана по сравнению с хлороформом и ЧХУ |
| С=С | 1610 | Интенсивность полосы поглощения ¹ в экстрактах ЧХУ в 7 раз выше, чем в экстрактах гексана, и в 4 раза, чем в экстрактах хлороформа. |
| =С–Н | 3030 | Очень четкая в спектре гексана и отсутствует в спектрах ЧХУ. |

Полоса поглощения спиртовых гидроксидов (ОН) смещается с 3400 до 3342 и 3266 см⁻¹ в ряду n-гексан → хлороформ → ЧХУ, их интенсивность снижается. Полоса поглощения в области 2300 см⁻¹ (ОН) выражена слабо, но наиболее четкая полоса поглощения в спектре хлороформа. Интенсивность поглощения ОН группы в области 1300 см⁻¹ выше в хлороформе, чем в n-гексане. В спектрах с ЧХУ эта полоса поглощения не проявляется. Снижение доли спиртовых гидроксидов может быть вызвано процессами дегидратации и свидетельствует об их большем извлечении экстрактом ЧХУ.

Интенсивность полосы поглощения, соответствующая С–Н (3100 см⁻¹), снижается в исследуемом ряду экстрагентов. Это свидетельствует о преобладании в экстрактах гексана более растворимых предельных углеводородов. Деформационным колебаниям С–Н в СН₂ соответствует полоса в области 1450–1400 см⁻¹. Ее интенсивность отчетливо снижается в ряду n-гексан → хлороформ → ЧХУ. В области

1200 см⁻¹ полоса поглощения С–Н в группах СН₂ менее выражена, но ее интенсивность ниже в экстрактах ЧХУ. Известно, что ее интенсивность возрастает линейно с увеличением метиленовых групп. А если они присоединены непосредственно к карбоксильной, то частота колебаний смещается с 1465 до 1420 см⁻¹ [2].

Полоса поглощения, соответствующая карбоксильной группе, экстрагируемой n-гексаном, незначительно смещается в сторону более высоких волновых чисел, соответственно с 1688 к 1700 см⁻¹ за счет разрушения ассоциатов в неполярной среде по сравнению с более полярными хлороформом и ЧХУ, что свидетельствует о большем экстрагировании карбоновых кислот из полученных водных вытяжек почв.

Содержание ароматических соединений в исследуемых экстрактах по интенсивности полосы поглощения С=С связи ароматических ядер (1610, 1510 см⁻¹) выше в экстрактах ЧХУ. Полоса поглощения =С–Н связи в области 3030 см⁻¹ очень четкая в спектре n-гексана и отсутствует

в спектрах ЧХУ, это свидетельствует о замещении атомов водорода в бензольном ядре при их экстракции ЧХУ и о большей экстракции этим соединением специфических органических соединений почв.

Плечо в области 1510 см^{-1} , соответствующее ароматическим $\text{C}=\text{C}$ связям, подтверждает их наличие в экстрактах. В исследуемых спектрах не проявляются полосы поглощения моно-, ди- и тризамещенных бензольных колец в области $2000\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, тем самым подтверждается предположение о том, что ароматическая часть специфических органических соединений почвы представлена четырехзамещенными (и выше) бензольными кольцами, характерными для молекул гуминовых кислот [7].

Выводы

1. Результаты определения на АН-2 в 2–8 раз выше, чем на Флюорате и в 1,1–4,3 раза – чем гравиметрически. Анализ НП гравиметрическим методом дает результаты в 1,5–3,7 раза выше, чем на Флюорате.

2. ИК-спектры поглощения характеризуются одинаковым набором атомных групп, типов связей, элементов строения. Различное их соотношение подтверждается неодинаковой степенью извлечения органических соединений и природой растворителя.

3. Анализ ИК-спектров поглощения с использованием различных экстрагентов выявил, что в ряду n -гексан \rightarrow хлороформ \rightarrow ЧХУ возрастает содержание ароматических соединений (полосы поглощения, соответствующая $\text{C}=\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей) и снижается более растворимых предельных углеводов (полосы поглощения метильных, метиленовых, карбоксильных и гидроксильных групп).

Список литературы

1. Другов Ю.С., Рогов А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – С. 424.
2. Казицына Л.А. и [др.]. Применение УФ-, ИК, ЯРМ- и масс-спектрологии в органической химии: учебное пособие для хим. спец. ун-тов / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – 240 с.
3. Куницына И.А., Околелова А.А. Эффективность инженерно-экологических изысканий на объектах нефтегазодобывающей отрасли // Известия ВГТУ. Сер. Реология. – 2010. – Вып. 4. – С. 30–33.
4. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении – М.: Высшая школа, 1998. – С. 287.
5. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнений – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. – С. 323.
6. Мажайский Ю.А., Желязко В.И. Экологическое обоснование технологий реабилитации загрязненных земель // Земледелие. – 2003. – № 2. – С. 6–9.

7. Околелова А.А. Фонд почвенно-генетического разнообразия и Красная книга почв Волгоградской области. Почвоведение. – 2006. – № 8. – С. 1012–1018.

8. Околелова А.А., Карасева А.С., Куницына И.А. Методы определения и расчета органических поллютантов в нефтезагрязненных почвах // Фундаментальные исследования. – 2011. – Ч. 3, № 8. – С. 687–689.

9. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Мерзлякова А.С. Оценка состояния почвенного покрова в зоне влияния нефтехимических предприятий // Проблемы региональной экологии. – 2012. – № 5. – С. 59–61.

10. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. – Волгоград: ВолгГТУ, 2013. – 132 с.

11. Опекунов А.Ю. Экологическое нормирование и оценка воздействия на окружающую среду. – СПб.: Изд. СПбГУ, 2006. – 260 с.

References

1. Drugov Ju.S., Rogov A.A. Analiz zagriznennoj pochvy i opasnyh othodov: prakticheskoe rukovodstvo: 2-e izd., pererab. i dop. M.: BINOM. Laboratorija znaniy, 2007. pp. 424.
2. Kazicyna L.A. i [dr.]. Primenenie UF-, IK, JaRM i mass-spektroskopii v organicheskoy himii: Uchebnoe posobie dlja him.spec.un-tov / L.A. Kazicyna, N.B. Kupletskaja. 2-e izd., pererab. i dop. M.: Izd-vo MGU, 1979. 240 p.
3. Kunicyna I.A., Okolelova A.A. Jefferektivnost' inzhenerno-jekologicheskikh izyskanij na obektah neftegazodobyvashushej otrasli. Izvestija VGTU. Ser. Reologija. 2010. Vyp. 4. pp. 30–33.
4. Lozanovskaja I.N., Orlov D.S., Sadovnikova L.K. Jekologija i ohrana biosfery pri himicheskom zagriznenii M.: Vysshaja shkola, 1998. pp. 287.
5. Majstrenko V.N., Kljuev N.A. Jekologo-analiticheskij monitoring stojkih organicheskikh zagriznenij M.: BINOM. Laboratorija znaniy, 2004. pp. 323.
6. Mazhajskij Ju.A., Zheljzko V.I. Jekologicheskoe obosnovanie tehnologij rehabilitacii zagriznenykh zemel' // Zemledelie. 2003. no. 2. pp. 6–9.
7. Okolelova A.A. Fond pochvenno-geneticheskogo raznobrazija i Krasnaja kniga pochv Volgogradskoj oblasti. Pochvovedenie. 2006. no. 8. pp. 1012–1018.
8. Okolelova A.A., Karaseva A.S., Kunicyna I.A. Metody opredelenija i rascheta organicheskikh polljutantov v neftezagriznenykh pochvah. / Fundamental'nye issledovanija. 2011. Ch. 3., no. 8. pp. 687–689.
9. Okolelova A.A., Zheltobryuhov V.F., Merzljakova A.S. Ocenka sostojanija pochvennogo pokrova v zone vlijanija neftehimicheskikh predpriyatij. / Problemy regional'noj jekologii. 2012. no. 5. pp. 59–61.
10. Okolelova A.A., Zheltobryuhov V.F. Neфтепродукты в почвах и методы их анализа. Volgograd. VolgGTU. 2013. 132 p.
11. Opekunov A.Ju. Jekologicheskoe normirovanie i ocenka vozdeystvija na okruzhajushhujuju sredu. SPb.: Izd. SPbGU, 2006. 260 p.

Рецензенты:

Рахимов А.И., д.х.н., профессор, заслуженный деятель науки и техники РФ, директор института химических проблем экологии РАЕН, г. Волгоград;

Егорова Г.С., д.с.-х.н., профессор, зав. кафедрой почвоведения и общей биологии, декан агрономического факультета Волгоградского государственного аграрного университета, г. Волгоград.

Работа поступила в редакцию 26.02.2014.