

Ю.А. Игнатъев, Э.Р. Зайнулгабидинов, А.М. Петров

Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, zram2@rambler.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПРОКАЛИВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АЛЛОХТОННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ПОЧВАХ

После четырехлетней условной рекультивации серых лесных почв, с различной начальной концентрацией нефтепродуктов, проведен сравнительный анализ содержания углеводородов нефти ИК-спектрометрическим методом и методом прокаливания почв. Установлено, что между результатами, полученными двумя методами, существует тесная корреляционная зависимость (0.97–0.99). Полученные данные указывают на возможность применения метода прокаливания для определения аллохтонных углеводородов при нефтяном загрязнении почв.

*Ключевые слова:* почвы; нефтяное загрязнение; потери при прокаливании; аллохтонные углеводороды; деградация нефти.

### Введение

При определении в рамках государственного и ведомственного экологического контроля содержания нефтепродуктов (НП) в почвах используется метод ИК-спектроскопии, предусматривающий количественное измерение их содержания после экстракции почвенных образцов неполярным растворителем с последующим отделением экстракта от полярных углеводородов методом колоночной хроматографии (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98). По нашим результатам, данный метод позволяет определить только 25-30% внесенной в почву нефти, т.к. происходит отождествление аналитического понятия НП, состоящих только из неполярных соединений, с суммой всех экстрагируемых углеводородов (УВ).

Известно, что в результате биологических, химических и физических процессов, или выветривания, происходит трансформация УВ, приводящая к изменению соотношения полярных и неполярных соединений (Loeher et al., 2001; Maletic et al., 2009). Например, при биодegradации в нефтях происходит накопление полярных кислородсодержащих продуктов метаболизма (Гэрэлмаа, 2010). Скорость и интенсивность трансформации УВ определяется составом нефти, биологическими и физико-химическими свойствами загрязненных почв (Пиковский, 1993).

При анализе загрязненных нефтью и НП проб, необходим учет всего пула привнесенных в них УВ. Для этой цели может быть использован метод прокаливания, который позволяет определить содержание суммы органического вещества в почве в виде потери веса образца после выдерживания в

муфельной печи при 600°C (Аринушкина, 1961). Следовательно, потери при прокаливании загрязненных нефтью почв, за вычетом аналогичных значений контрольных, незагрязненных образцов, позволяют количественно оценить привнесенное извне или аллохтонное в виде УВ нефти органическое вещество. Данный метод является относительно простым, не требует использования сложного дорогостоящего оборудования, подготовки высококвалифицированных кадров и дает хорошо воспроизводимые результаты.

Целью настоящего исследования явилось сравнение концентрации нефтепродуктов, определенной ИК-методом и по величине потерь при прокаливании почв, содержащих «старое» нефтяное загрязнение.

### Материал и методы исследования

В качестве объектов исследования в работе были использованы 3 типа лесных почв: светло-серая лесная тяжелосуглинистая (ССЛ), серая лесная (СЛ) и темно-серая лесная (ТСЛ) средне-суглинистые (табл. 1).

В рассматриваемые почвы была внесена нефть сернистого, парафинистого, смолистого типа Ямашинского месторождения Республики Татарстан в концентрациях 5%, 10%, 15% и 20% от массы почвы.

Эксперимент по условной лабораторной рекультивации проводили в течение четырех лет при температуре 20-24°C, влажности на уровне 60% от полной влагоёмкости и при периодическом рыхлении почвенных образцов.

Определение нефтепродуктов (неполярные

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых почв

Почва	Гумус, %	pH <sub>вод.</sub>	Гранулометрический состав, %						
			1-0.25	0.25-0.05	0.05-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001	<0.01
ССЛ	6.3	6.2	5.3	23.8	27.7	17.0	13.5	12.6	43.1
СЛ	2.7	5.8	1.0	11.0	53.4	8.5	10.5	15.5	34.6
ТСЛ	4.1	5.6	0.9	14.7	46.2	11.2	10.3	16.7	38.3

УВ) ИК-спектрометрическим методом проводили в соответствии ПНД Ф 16.1:2.2.22-98.

Для определения всего пула остаточного органического вещества нефти методом прокаливания использовалась воздушно-сухая загрязненная почва и контрольные образцы чистой почвы массой по 0.5 г, которые взвешивали на аналитических весах с точностью 0.0001 г в прокаленных до постоянного веса (при t 600°C) фарфоровых тиглях. Образцы помещали в холодную муфельную печь и повышали температуру до 600°C. По достижении заданной температуры нагревание почвы продолжали в течение 1.5 часов. После этого тигли вынимали из муфеля, помещали их в эксикатор до полного остывания. Фиксировали потерю при прокаливании путем взвешивания и снова помещали в нагретый муфель на 30 минут. Затем определяли потерю после вторичного прокаливания. За окончательный результат брали наименьшее значение веса.

Параллельно определяли влажность образцов почв высушиванием при 105°C. Окончательный расчет остаточного содержания углеводов в загрязненных образцах проводили с учетом влажности почвы, за вычетом потерь при прокаливании контрольных образцов.

### Результаты и их обсуждение

В настоящей статье представлены результаты определения содержания органического вещества в почвах, измеренного ИК-спектрометрическим методом и методом прокаливания, через 4 года инкубации после искусственного загрязнения.

Содержание органического вещества в контрольных (незагрязненных) образцах светло-серых, серых и темно-серых лесных почв, полученное методом прокаливания, составило 93.9±5.0, 53.7±1.5 и 59.7±1.5 г/кг, соответственно. Результаты определения остаточного содержания углеводов нефти при разных уровнях начального загрязнения представлены в таблице 2.

На количество определяемых органических веществ оказывают влияние уровень начального загрязнения и физико-химические свойства почв. Более устойчивыми к негативному действию нефти являются почвы с тяжелым гранулометрическим составом (Бондаренко, 2008). Ранее нами было показано, что в загрязненных супесчаных и тяжелосуглинистых дерново-подзолистых почвах интенсивность процессов минерализации определяется почвенными свойствами. При длительном воздействии нефти и продуктов ее трансформации активность микрофлоры в тяжелосуглинистой почве превосходила соответствующие

Таблица 2. Остаточное содержание УВ нефти, полученное методами ИК-спектрометрии (ИКС) и по величине потерь при прокаливании (ППП)

Уровень начального загрязнения	ССЛ		СЛ		ТСЛ	
	ИКС, г/кг	ППП*, г/кг	ИКС, г/кг	ППП*, г/кг	ИКС, г/кг	ППП*, г/кг
5%	3.0 ± 0.7	10.0 ± 0.6	3.2 ± 0.8	28.5 ± 0.8	5.5 ± 1.4	29.2 ± 0.5
10%	7.1 ± 1.8	23.5 ± 1.6	12.7 ± 3.2	46.4 ± 1.3	13.2 ± 3.3	66.9 ± 2.5
15%	11.2 ± 2.8	53.8 ± 3.7	16.6 ± 4.2	76.8 ± 0.8	17.5 ± 4.4	79.3 ± 2.8
20%	18.2 ± 4.6	95.5 ± 14.1	31.5 ± 7.9	100.0 ± 1.2	21.7 ± 5.4	103.7 ± 2.9
Коэффициент корреляции	0.97		0.97		0.99	

\*значения получены после вычитания потерь при прокаливании контрольных образцов

показатели супесчаной почвы, что приводило к более высоким темпам минерализации НП (Вершинин и др., 2013).

Из таблицы 2 видно, что наименьшее содержание аллохтонных органических соединений для всех вариантов по данным обоих методов зарегистрировано для характеризующейся тяжело-суглинистым механическим составом и более высоким содержанием гумуса (табл. 1) светло-серой лесной почвы, что, вероятно, и определяет более интенсивное протекание в ней внутрпочвенных процессов минерализации. Величины потерь при прокаливании показывают, что суммарная остаточная концентрация аллохтонных УВ в варианте ССЛ 5% примерно в 3 раза меньше, чем в аналогичных образцах серых и темно-серых лесных почв. Сравнительный анализ остаточного содержания нефти в образцах с высоким уровнем загрязнения (20%) достоверной разницы не выявил. Погрешность параллельных определений при прокаливании для всех вариантов составила 0.68–14.76 %.

Сопоставление данных анализов, полученных с использованием ИК-спектromетрии (y) и прокаливанием образцов почв (x), выявило наличие между ними достоверной линейной зависимости, которые описывались следующими уравнениями:

- $y = 6.01x - 11.46$  (светло-серая лесная);
- $y = 2.60x + 21.39$  (серая лесная);
- $y = 4.47x + 5.05$  (темно-серая лесная).

Максимальные значения углового коэффициента линейной модели отмечены для светло-серой и темно-серой лесной почв, минимальные – для вариантов серой лесной почвы.

### Заключение

Результаты определения остаточного содержания нефтяных углеводородов в загрязненных серых лесных почвах демонстрируют высокую корреляционную зависимость (0.97–0.99), указывая на возможность применения метода прокаливании для определения суммарного пула аллохтонных углеводородов при нефтяном загрязнении почв.

При анализе «свежих» нефтяных загрязнений методом ИК-спектроскопии, которым определяется только 25-30% от внесенной в почву нефти, знание суммарного содержания привнесенного в почву с нефтяным загрязнением органического

вещества на начальных этапах рекультивационных мероприятий даст дополнительную информацию, позволяющую более объективно оценить динамику его изменения во времени, в т.ч. эффективность проводимых восстановительных работ.

### Список литературы

1. Бондаренко А.Н. Оценка нефтяного загрязнения почв аридных территорий (на примере Астраханской области): Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Астрахань, 2008. 22 с.
2. Вершинин А.А., Петров А.М., Акайкин Д.В., Игнатьев Ю.А. Биологическая активность почв разного гранулометрического состава в условиях нефтяного загрязнения // Наследие И.В.Тюрина в современных исследованиях в почвоведении / Материалы межд. науч. конф. Казань: Отечество, 2013. С. 41-44.
3. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: МГУ, 1961. 492 с.
4. Гэрэлмаа Т. Исследование процессов биодеградации вязких нефтей Монголии для создания методов увеличения нефтеотдачи и рекультивации нефтезагрязненных почв: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2010. 26 с.
5. Пиковский И.Ю. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: МГУ, 1993. 208 с.
6. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органико-минеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектromетрии.
7. Loehrer R.C., Mc Millen S.J., Webster M.T. Predictions of biotreatability and actual results: soils with petroleum hydrocarbons // Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. 2001. № 5. P. 78–87.
8. Maletić S., Dalmacija B., Rončević S., Agbaba J., Petrović O. Degradation kinetics of an aged hydrocarbon-contaminated soil // Water Air Soil Poll. 2009. №202. P. 149–159.

---

Ignatiev Yu.A., Zaynulgabidinov E.R., Petrov A.M. **Application of the loss of ignition method for determining the content of allochthonous hydrocarbons of oil in soils.**

After a four-year conditional remediation of gray forest soils containing different initial oil contents, a comparative analysis of the oil hydrocarbons content by IR spectrometry and the loss of ignition method was carried out. It is established that between the results obtained by the two methods, there is close correlation dependence (0.97-0.99). The obtained data indicate the possibility of applying the loss of ignition method for determination of allochthonous hydrocarbons in soil contaminated by oil.

*Keywords:* soils; oil pollution; the loss of ignition; allochthonous hydrocarbons; oil degradation.

**Информация об авторах**

Игнатьев Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: chromjura@mail.ru.

Зайнулгабидинов Эрик Ренатович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: comp05@mail.ru.

Петров Андрей Михайлович, кандидат биологических наук, зав. лабораторией, Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Россия, 420087, г. Казань, ул. Даурская, 28, E-mail: zpm2@rambler.ru.

**Information about the authors**

Yurii A. Ignatiev, Ph.D. in Chemistry, Senior Research, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Daurская st., Kazan, 420087, Russia, E-mail: chromjura@mail.ru.

Erik R. Zaynulgabidinov, Ph.D. in Biology, Senior Researcher, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Daurская st., Kazan, 420087, Russia, E-mail: comp05@mail.ru.

Andrei M. Petrov, Ph.D. in Biology, Head of Laboratory, Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth Use of Tatarstan Academy of Sciences, 28, Daurская st., Kazan, 420087, Russia, E-mail: zpm2@rambler.ru.