

ОСОБЕННОСТИ ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПОЧВЕННЫХ СУБСТРАТАХ

© 2010 Е.М. Анчугова, М.Ю. Маркарова, Т.Н. Щемелинина, В.В. Володин

Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

Поступила в редакцию 30.04.2010

Проведено исследование по изучению характера миграции отдельных углеводородов из нефти и нефтешлама в глинистом, песчаном и торфяном субстратах. Показано, что характер распределения углеводородов в субстратах из разных источников нефтяного загрязнения зависит как от состава углеводородного загрязнения, так и от таких свойств почвенных субстратов, как сорбционная способность и водопроницаемости субстрата.

Ключевые слова: почва, песок, глина, торф, распределение (миграция), углеводороды

Проблемам загрязнения почв техногенными углеводородами в литературе уделяется большое внимание. В основном это работы, связанные с изучением процессов трансформации нефти и нефтепродуктов в почве, с очисткой и рекультивацией почв, трансформацией химических и биологических свойств почв под влиянием загрязнения, ролью почвенных микроорганизмов в утилизации углеводородов [1]. При попадании нефти в почву происходят существенные, зачастую необратимые изменения химических, физических и микробиологических свойств. Общие закономерности поведения нефти достаточно сложны. Попадая в природную среду углеводороды из-за высокой миграционной способности загрязняют территории, во много раз превышающие площади первоначального сброса [7]. Как и раньше, в практике работ по рекультивации очень часто используется прием заземления, который зачастую сводится к засыпке загрязненного слоя почвы чистым грунтом. Наиболее подвижными фракциями нефти считают алканы и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [2-4, 6]. Миграция углеводородов в почвах является важным фактором их самоочищения. Рассеяние углеводородов происходит в двух направлениях –

латеральном (плоскостной сток) и радиальном (вертикальный сток). Концентрация углеводородов в почвах при этом может существенно уменьшиться, что ускорит их полное разложение [1].

Целью исследования было изучить особенности распределения углеводородов нефти и нефтешлама в разных типах почвенных субстратов в условиях лабораторного опыта.

Объекты и методы исследования. Для оценки характера миграции углеводородов по почве брали нефтешлам из шламонакопителя ДНС №8 и товарную нефть, отобранную на пункте подготовке нефти с Головных сооружений г. Усинска, Республика Коми. В модельном лабораторном эксперименте изучали глубину распределения углеводородных фракций в толще глины, песка и торфа после поверхностного загрязнения их нефтью и нефтешламом при последующем регулярном поливе дистиллированной водой в течение 90 суток. Влажность в сосудах поддерживали для глины на уровне 35%, для песка – 15% и для торфа – 65% от максимального значения влагоемкости. По окончании опыта анализировали соотношение алкановой и полиароматической фракций испытуемого нефтесодержащего субстрата на разной глубине в разных субстратах. Глубину распространения углеводородов определяли визуально.

ПАУ в почвах определяли по методике ПНД Ф 16.1:2:2. 2:3. 39-03 методом ВЭЖХ [5], с использованием анализатора жидкости «Флюорат 02» в качестве флуориметрического детектора. Определение *n*-алканов в гексановых экстрактах из почвы проводили на хромато-масс-спектрометре «Trace DSQ» (Thermo) в режиме селективной регистрации ионов (SIM).

Анчугова Елена Михайловна, аспирантка. E-mail: urosova@gmail.com

Маркарова Мария Юрьевна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник. E-mail: myriam@mail.ru

Щемелинина Татьяна Николаевна, кандидат биологических наук, научный сотрудник. E-mail: markarova@ib.komisc.ru

Володин Владимир Витальевич, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией биохимии и биотехнологии. E-mail: volodin@ib.komisc.ru

Результаты и обсуждение. Исследования распространения углеводородного загрязнения из нефти и нефтешлама важно для понимания роли почвенного субстрата как барьера на пути загрязнения. Потенциальная емкость почв для механического распространения углеводородов определяется двумя противоположными группами факторов. Первая группа включает факторы, способствующие накоплению углеводородов в почве. Вторая группа включает факторы, усиливающие перемещение углеводородов по профилю. Разница в относительной интенсивности этих процессов контролирует возможности миграции углеводородов в почвенных субстратах [1].

В условиях лабораторного эксперимента ключевыми процессами, определяющими миграцию углеводородов, являются сорбция и водопроницаемость субстрата. На стадии первичного загрязнения, когда поллютант существует в виде отдельной фазы, имеет место механическое продвижение вглубь субстрата. В ходе вторичного загрязнения происходит дальнейшее распространение углеводородов, обусловленное постепенным растворением в воде. Часто сообщают, углеводороды нерастворимы, хотя их микроколичества всегда растворяются [10]. Глубину распространения основной массы углеводородного загрязнения можно трактовать как показатель сорбционной способности исследуемых субстратов. Соответственно, чем меньше глубина сильно загрязненного слоя, тем выше сорбционная способность исследуемого субстрата по отношению к данному поллютанту (рис. 1). В слабо загрязненном слое уменьшается как количество, так и молекулярный вес исследуемых веществ.

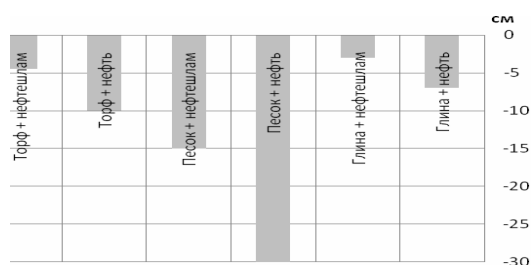
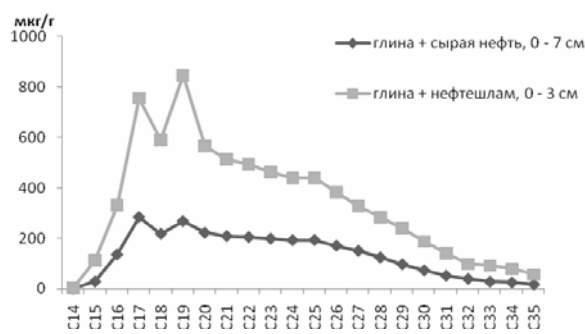


Рис. 1. Глубина проникновения углеводородного загрязнения в разных почвенных субстратах

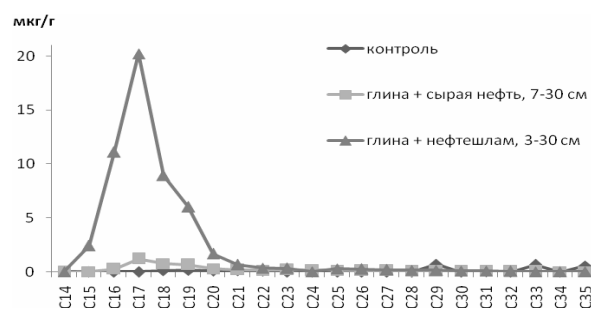
Различия в характере миграции углеводородов сырой нефти и нефтешлама во всех

типах субстрата обусловлены различиями в их углеводородном составе. Из-за испарения из шлама легких фракций, процессов окисления и образования битуминозных соединений, агрегации молекул углеводородов и поступления дополнительных количеств неорганических частиц повышается вязкость [8, 9].

Глинистый субстрат является естественным геохимическим барьером для углеводородов, что обусловлено его высокой удельной поверхностью и, следовательно, высокими сорбционными свойствами [6]. Алкановая фракция испытуемых нефтяных субстратов задерживается в верхнем слое. В слабо загрязненный слой проникают пре легкие парафины с длиной цепи $C_{15} \div C_{20}$ (рис. 2). Характер миграции ПАУ в субстрат изменяется. При загрязнении сырой нефтью выщелачивается до 70% (по сравнению с контролем) этой фракции из слабо загрязненного слоя, что связано с сорбированием высокомолекулярных соединений в верхнем слое. Миграция ПАУ в субстрат из шлама в основном идет менее выражено, чем из нефти (табл. 1).



А)



Б)

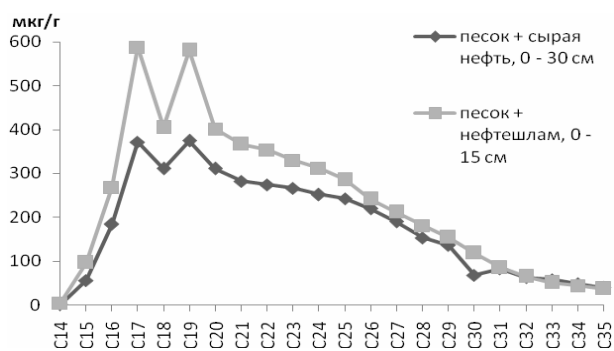
Рис. 2. Распределение н-алкановой фракции нефти и нефтешлама в глинистом субстрате: А – сильно загрязненный слой, Б – слабо загрязненный слой

Таблица 1. Распределение ПАУ (нг/г) в глинистом субстрате, загрязненном нефтью и нефтешламом*

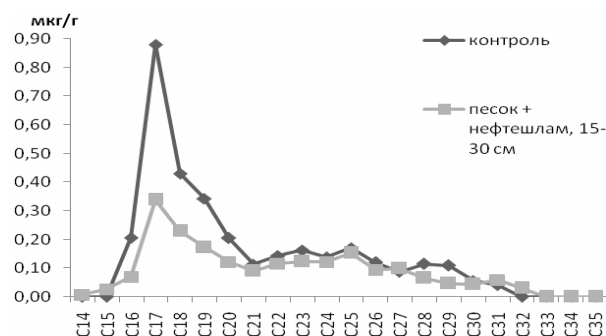
ПАУ	контроль	сырая нефть		нефтешлам	
	0 – 30 см	0 – 7 см	7 – 30 см	0 – 3 см	3 – 30 см
нафталин	11	0	0	0	2,50
флуорен	0,75	111	0	339	1,95
фенантрен	11	2277	4,11	4694	32
антрацен	0,30	37	0,45	136	0,45
флуорантен	12	0	1,33	0	3,70
пирен	7,60	333	0	658	9,23
бенз[а]антрацен	4,82	116	1,57	0	1,58
хризен	6,48	1018	4,41	293	2,33
бенз[б]флуорантен	6,55	0	4,32	0	3,56
бенз[к]флуорантен	3,16	23	1,7	26	1,65
бенз[а]пирен	5,72	33	2,08	134	1,95
дибенз[а,h]антрацен	0,83	0	0	195	1,05
бенз[ghi]перилен	6,25	0	4,71	265	7,58
индено[1,2,3-cd]пирен	0	0	0	0	1,2
Σ ПАУ	76,48	3948	24,68	6470	70,74

* - приведены средние арифметические значения

Как видно из рисунка 1 сырая нефть беспрепятственно проходит сквозь толщу песка, что обусловлено как низкой сорбционной способностью, так и значительной водопроницаемостью. Углеводороды мигрируют с нисходящими токами влаги [4]. Углеводороды из состава нефтешлама, тем не менее, удерживаются песчаной массой, в слабозагрязненном слое имеет место вымывание алканов и ПАУ (рис. 3, табл. 2). Это объясняется тем, что более вязкий по сравнению с сырой нефтью нефтешлам связывает частицы субстрата, приводя к образованию достаточно инертного инфильтрационного тела.



А)



Б)

Рис. 3. Распределение n-алкановой фракции нефти и нефтешлама в песчаном субстрате: А – сильно загрязненный слой, Б – слабо загрязненный слой

В верховом торфе, использованном в эксперименте, высока пористость [6, 11] и крайне ограничено перемещение углеводородов в порах с нисходящими потоками воды. Торф показал наилучшую способность в связывании исследуемых углеводородов. Нами отмечено видоизменение структуры алкановой фракции в сильнозагрязненном слое, что может быть связано с процессами микробного разложения углеводородов и вкладом низколетучих алканов растительного происхождения (рис. 4).

Таблица 2. Распределение ПАУ (нг/г) в песчаном субстрате, загрязненном нефтью и нефтешламом*

ПАУ	контроль	сырая нефть	нефтешлам	
	0 – 30 см	0 – 30 см	0 – 15 см	15 – 30 см
флуорен	0,59	249	185	0
фенантрен	8,30	3751	3582	5,4
антрацен	0	90	0	0
флуорантен	0	271	0	0
пирен	4,65	475	1054	0
хризен	1,34	271	237	2,04
бенз[к]флуорантен	0,67	0	54	0
бенз[а]пирен	1,27	0	76	0
бенз[ghi]перилен	0	0	630	0
Σ ПАУ	16,82	5107	5818	7,38

* - приведены средние арифметические значения.

Таблица 3. Распределение ПАУ (нг/г) в торфяном субстрате, загрязненном нефтью и нефтешламом*

ПАУ	контроль	сырая нефть		торф + нефтешлам	
	0 – 30 см	0-10 см	10 - 30 см	0 – 4,5 см	4,5 - 30 см
флуорен	1643	2493	2189	5841	1779
фенантрен	13261	17732	13849	52436	12168
антрацен	2034	2343	1954	2749	1882
флуорантен	1739	1592	1395	2291	1435
пирен	4831	5090	4322	13109	3648
бенз[а]антрацен	522	389	410	382	441
хризен	2646	1490	1407	2164	1631
бенз[б]флуорантен	136	0	119	0	134
бенз[к]флуорантен	30	38	22	0	23
бенз[а]пирен	129	167	98	1020	103
дибенз[а,h]антрацен	12	281	11	0	9
бенз[ghi]перилен	88	524	102	3564	91
Σ ПАУ	27071	32139	25878	83556	23344

* - приведены средние арифметические значения

Выводы: в слабо загрязненный слой испытанных субстратов мигрируют в основном углеводороды (алканы с длиной цепи $C_{15} \div C_{20}$), близкие по качественному составу к сырой нефти независимо от вида загрязнения. Миграция ПАУ в слабозагрязненный слой происходила, в основном, в виде низкомолекулярных полиароматических соединений (фенантрен, флуорантен, пирен, хризен). Тяжелые ПАУ в пробах присутствовали, но в количествах близким к контрольным. Таким образом, сорбционные способности субстратов по отношению к сырой нефти уменьшаются в ряду глина – торф – песок, а по отношению к нефтешламу в ряду песок – торф –

глина. Вопрос о целесообразности применения торфа, песка и глины в рекультивации земель на стадии работ, где используется прием землевания необходимо рассматривать с позиции состава загрязняющих веществ в исходном загрязнении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Геннадиев, А.Н. Карты устойчивости почв к загрязнению нефтепродуктами и полициклическими ароматическими углеводородами: метод и опыт составления / А.Н. Геннадиев, Ю.И. Пиковский // Почвоведение. – 2007. - №1. – С. 80-92.

2. Геннадиев, А.Н. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / А.Н. Геннадиев и др. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 192 с.
3. Оборин, А.А. Нефтезагрязненные биоценозы (Процесса образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Монография / А.А. Оборин, В.Т. Хмурчик, С.А. Иларионов и др. – Пермь: УрО РАН; Перм. гос. ун-т; Перм. гос. техн. ун-т, 2008. – С. 104-127.
4. Пиковский, Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 208 с.
5. ПНД Ф 16.1:2.2. 2:3. 39-03. МВИ массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, донных отложений и твердых отходов методом ВЭЖХ с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». – М., 2003. – 27 с.
6. Середин, В.В. Оценка геоэкологических условий санации территорий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 1998. – 153 с.
7. Солнцева, Н.П. Моделирование процессов миграции нефти и нефтепродуктов в почвах тундры / Н.П. Солнцева, О.А. Гусева, С.В. Горячкин // Вестник Московского университета, Серия 17. Почвоведение. – 1996. - №2. – С. 10-18.
8. Heath, G.M. Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension / G.M. Heath, R.A. Heath, Z. Dunder // Acta Montanistica Slovaca. – 2004. - № 3. – P. 184-188.
9. Mazlova, E.A. Ecological characteristics of oil sludges / E.A. Mazlova, S.V. Meshcheryakov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 1999. – Vol. 35, No. 1. – P. 49-53.
10. Sikkema, J. Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons / J. Sikkema, J.A.M. de Bont, B. Poolman // Microbiological REVIEWS. – 1995. – Vol. 59, No. 2. – P. 201-222.
11. Trofimov, S.Ya. Migration of oil and its components along the profile of high-moor peat soil under model experimental conditions / S.Ya. Trofimov, A.D. Fokin, A.A. Kupryashkin, E.I. Dorofeeva // Moscow University Soil Science Bulletin. – 2008. – Vol. 63, No. 1. – P. 23-27.

FEATURES OF HYDROCARBONS VERTICAL DISTRIBUTION IN SOILS SUBSTRATA

© 2010 E.M. Anchugova, M.Yu. Markarova, T.N. Shchemelinina, V.V. Volodin

Institute of Biology Komi Scientific Centre UB RAS, Syktyvkar

It is carried out research on studying character of separate hydrocarbons migration from oil and oil slime in clay, sandy and peat substrata. It is shown, that character of hydrocarbons distribution in substrata from different sources of oil contamination depends both on compound of hydrocarbon pollution, and from such properties of soil substrata, as sorption ability and water infiltration of substratum.

Key words: *soil, sand, clay, peat, distribution (migration), hydrocarbons*

Elena Anchugova, Post-graduate Student. E-mail: urosova@gmail.com

Mariya Markarova, Candidate of Biology, Senior Research Fellow. E-mail: myriam@mail.ru

Tatyana Shchemelinina, Candidate of Biology, Research Fellow. E-mail: markarova@ib.komisc.ru

Vladimir Volodin, Doctor of Biology, Professor, Chief of the Biochemistry and Biotechnology Laboratory. E-mail: volodin@ib.komisc.ru