

УДК 631.41

Нефтепродукты в почве. Терминология и проблемы учета

Околелова А. А., Безуглова О. С., Кастерина Н. Г.

Термин «нефтепродукты» трактуют как в техническом, так и в аналитическом значении. С технической точки зрения нефтепродукты (НП) — это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле и продукты переработки нефти. Принятые для оценки воды определения и методы диагностики ограничивают термин «нефтепродукты» только растворимыми углеводородами. Терминологически органический углерод токсикантов предлагаем назвать как «органический углерод антропогенного происхождения», а сами соединения — поллютанты органического происхождения или ксенобиотики. Практически содержание нефтепродуктов в почвах предложено рассчитывать по вкладу антропогенного углерода в почвенные запасы этого элемента. Для объективной оценки содержания НП в почвах предложен коэффициент накопления (K_n) нефтепродуктов в почве с учетом их качественного состава.

Ключевые слова: *нефть, нефтепродукты, поллютанты, органический углерод антропогенного и естественного происхождения.*

Petrol Products In Soil. Terminology And Definition Of the Problem

Okolelova A. A., Bezuglova O. S., Kasterina N. G.

The term “oil products” can be defined both in technical and analytical ways. From a technical point of view, oil products (OP) are raw oils after the initial processing at the excavation facilities. Methods and definitions of water diagnostic limit the term “oil products” to soluble hydrocarbons. We propose to replace

the term “organic carbon of oil toxicants” with “organic carbon of antropogenic origin”. We furthermore suggest considering oil compounds as “organic pollutants” or xenobiotics. In the research it is suggested to calculate the oil content of the soils by the quantity of anthropogenic carbon. Additionally, the oil products accumulation factor (K_n) is suggested to use for an impartial assessment of the oil content in soils including the quality of their compounds.

Keywords: oil, petrol products, organic pollutants, oil products accumulation factor.

Введение

Поллютанты органического происхождения — нефтепродукты и бенз(а)пирен общепризнанные токсиканты территорий нефтедобывающих и перерабатывающих предприятий. К самым многочисленным из них относят продукты неполного сгорания, среди которых выделяют группу «макроциклические углеводороды ароматические» — (МУА). Самыми опасными, по определению Американского агентства охраны среды, признаны шестнадцать соединений, из которых в Европе чаще всего встречается шесть: бенз(а)пирен, флуорантен, бензофлуорантены (b, k, g, h, i), индено (1, 2, 3, c, d) пирен (Мажайский, 2005). В научной и учебной литературе существует определенный терминологический разнобой, поэтому считаем необходимым остановиться на этом вопросе.

Терминология

Начнем с того, что термина «нефтепродукты» нет в БСЭ и в экологических словарях-справочниках (БСЭ, Реймерс, Брайон и др.). Но, конечно, есть определение нефти. Исторически нефть происходит от персидского «нефт» и арабского «нафта», что означает «вытекать».

Нефть — горючая маслянистая жидкость, распространенная в осадочной оболочке Земли (БСЭ, С. 803).

Химики дают схожее определение нефти:

- маслянистая темно-коричневая жидкость, которая по химическому составу представляет собой смесь углеводородов (Павлов и др., 1972).
- бурая, темно-коричневая или зеленоватая вязкая маслянистая жидкость с характерным запахом (Баркан, 1973, с. 147).

Нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и жидкие углеводороды). Обычно это парафиновые и ароматические углеводороды, циклоалканы, соотношение которых в нефтяных месторождениях колеблется в широком пределе (Дмитриев и др., 2009; Мажайский, 2008; Безуглова, Орлов, 2000).

С точки зрения химиков, нефть по химическому составу — смесь различных углеводородов (алканов, алкенов, циклоалканов, аренов) с примесью кислород-, серо-, азотсодержащих органических соединений, иногда и некоторых других (Баркан, 1973, с. 147).

В ее составе обнаруживают свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83—87 % углерода, 12—14 % водорода, 0,5—0,6 % серы, 0,02—1,7 % азота, 0,005—3,6 % кислорода и незначительную примесь минеральных соединений. Зольность нефти не превышает 0,1 %. С точки зрения экологов, нефть — смесь углеводородов и их производных, каждое из которых может рассматриваться как самостоятельный токсикант (Вальков и др., 2001; Мажайский, 2008).

Г. В. Мотузова и О. С. Безуглова (2007, с. 76) приводят следующее определение: «Нефть — жидкое горючее полезное ископаемое. Нефтепродукты — это товарная нефть, прошедшая первичную переработку на промысле, и продукты их переработки, используемые в разных видах хозяйственной деятельности».

Как видим, в приведенной выше трактовке понятие «нефтепродукты» имеет два значения. Но какое отношение к почве имеет факт ее переработки и дальнейшего использования?

Ответил на этот вопрос Д. С. Орлов с соавторами: «Трансформация нефти начинается сразу после ее попадания в почву. Общие черты процесса трансформации: разложение метаново-нафтеновой фракции, снижение содержания полициклических углеводородов и нафтено-ароматической фракции, относительное увеличение доли смолистых веществ в нефти, переход нефтяных компонентов в нерастворимые в органических растворителях формы» (1991, с. 268).

Следует полагать, что в почве речь идет не о нефтепродуктах в их прямом толковании, а о продуктах их трансформации.

Термин «нефтепродукты» трактуют как в техническом, так и в аналитическом значении. С технической точки зрения нефтепродукты (НП) — это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле и продукты переработки нефти (Хаустов и др., 2006).

К ним относят все виды авиационного и автомобильного бензина, реактивные, тракторные, осветительные керосины, дизельное и котельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы, парафин, нефтяной кокс, просадки, нефтяные кислоты.

Согласно ГОСТу 17.1.4.-01.-80 при анализе воды нефтепродуктами называют неполярные и малополярные соединения, экстрагируемые гексаном или петролейным эфиром. Под аналитическое определение попадают практически все растворители и смазочные масла, топливо.

Представители основных классов неспецифических соединений схожи с нефтепродуктами по химическому строению и отношению к растворителям (н-гексан, четыреххлористый углерод), с помощью которых нефтепродукты извлекают из почвы. Состав нефти приведен в таблице 1.

Таблица 1 — Состав нефти (Лозановская и др., 1998)

Фракции	Массовая доля сырой нефти, %
Парафины, C ₆ —C ₁₂	0,1—20
Парафины, C ₁₃ —C ₂₅	0—10
Циклопарафины, C ₆ —C ₁₂	5—30
Циклопарафины, C ₁₃ —C ₂₃	5—30
Моно- и дициклические ароматические углеводороды, C ₆ —C ₁₁	0—5
Полициклические углеводороды, C ₁₂ —C ₁₈	0—5
Нафтено-ароматические углеводороды, C ₉ —C ₂₅	5—30
Остатки	10—70

Принятые для оценки воды определения и методы диагностики ограничивают термин «нефтепродукты» только растворимыми углеводородами — наиболее легкой составляющей нефтей. А как называть буровые растворы, содержащие нефть, смесь бенз(а)пирена и других органических токсикантов?

При таком определении не учитывают присутствие в составе нефтей тяжелых смол, асфальтенов, негативное влияние которых зачастую сильнее, чем легких углеводородов. Поэтому актуален поиск корректных методов диагностики углеводородов и выработка экологических нормативов безопасности уровня загрязнения почв, определяемого на основе этих методов (Пиковский и др., 2003).

Ю. А. Мажайский (2008) называет подобные токсиканты нефтепроизводными соединениями (2008, с. 149) и нефтяными углеводородами (с. 153).

Предлагаем органический углерод токсикантов назвать как «органический углерод антропогенного происхождения», а сами соединения — поллютанты органического происхождения или ксенобиотики.

Методы

При использовании прямых методов определения органического углерода в почве, результаты получают, независимо от того, каким путем (естественным в ходе почвообразования или антропогенным) попал он в почву. Поэтому для вычленения органических соединений ксенобиотической природы необходимо наличие данных о содержании $C_{орг}$ в эталонной незагрязненной (фоновой) почве. Терминологически органический углерод токсикантов можно назвать как «органический углерод антропогенного происхождения», а сами соединения — «поллютанты органического происхождения» или ксенобиотики (Околелова и др., 2013). По разнице между значениями, полученными в загрязненной почве и эталоне можно определить углерод антропогенного происхождения:

$$C_{антп} = C_{общ} - C_{орг}, \text{ где:}$$

$C_{антп}$ — углерод антропогенного происхождения (в данном случае нефтепродуктов),

$C_{общ}$ — углерод в загрязненной почве,

$C_{орг}$ — углерод в эталонной почве (в данном случае это углерод гумуса).

Результаты и обсуждение

На основании полученных данных мы определили долю нефтепродуктов в почвах обследованных объектов и их окрестностях (Кокорина и др., 2012). Было определено фоновое содержание $C_{орг}$ в светло-каштановой глинистой и песчаной почвах, равное соответственно 1,53 и 1,28 %. Так же было установлено содержание $C_{орг}$ на территории АЗС и на расстоянии 10 м от нее. Исходя из полученных данных, мы рассчитали содержание углерода антропогенного происхождения.

Существуют способы, по которым долю нефтепродуктов в почве определяют по содержанию в ней органического углерода. Но сами нефтепродукты содержат не только углерод. Значит, их концентрация будет больше. Предлагаем для учета количества нефтепродуктов ввести поправочный коэффициент накопления (K_n) нефтепродуктов в почве и формулу его определения:

$$K_n = \frac{100}{n}, \quad (5.1)$$

где n — суммарная доля углерода всех индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефти, %; 100 — общая доля нефтепродуктов.

Суммарную долю нефтепродуктов рассчитываем следующим образом:

$$n = \sum X_{(ОБЩ)} = X_{(C_2H_6)} + X_{(C_3H_8)} + X_{(C_4H_{10})}, \quad (5.2)$$

где $\sum X_{(ОБЩ)}$ — общая сумма углерода всех соединений, входящих в состав нефти; $X_{(C_2H_6)}$ — этана; $X_{(C_3H_8)}$ — пропана; $X_{(C_4H_{10})}$ — бутана (н-бутана и изобутана) в составе нефти, %.

Расчет суммарной доли углерода представлен на примере качественного состава нефти Коробковского месторождения Волгоградской области: этана (C_2H_6) — 2,30 % массовые, пропана (C_3H_8) — 19,60, изобутана (C_4H_{10}) — 21,00, н-бутана (C_4H_{10}) — 57,10 (Радченко и др., 1983).

Долю углерода в молекуле этана рассчитывали по формуле:

$$\omega_{C(C_2H_6)} = \frac{24}{32} \cdot 100 = 75,0\% ,$$

где $\omega_{C(C_2H_6)}$ — доля углерода в молекуле этана; 24 — атомный вес двух атомов углерода, 32 — атомный вес этана.

Для определения процентного содержания этана в составе нефти (x) составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 2,30 - 100 \% \\ x - 75 \% , \end{array}$$

тогда получим:

$$X = C_{(C_2H_6)} = 1,73$$

Аналогично рассчитываем долю углерода в молекуле пропана:

$$\omega_{C(C_3H_8)} = \frac{36}{44} \cdot 100 = 81,82\% ,$$

где $\omega_{C(C_3H_8)}$ — доля углерода в молекуле пропана; 36 — атомный вес углерода; 44 — атомный вес пропана.

Для определения процентного содержания пропана в составе нефти (x) составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 19,60 &- 100 \% \\ x &- 81,82 \%, \end{aligned}$$

из пропорции получим: $X = C_{(C_3H_8)} = 16,04$ г

Суммарная доля n-бутана и изо-бутана составляет 16,04 %, а значит, доля углерода в молекуле бутана будет равна:

$$\omega_{C(C_4H_{10})} = \frac{48}{58} \cdot 100 = 82,76\%$$

где $\omega_{C(C_4H_{10})}$ — доля углерода в молекуле бутана; 48 — атомный вес четырех молекул углерода, 58 — атомный вес молекулы бутана.

Подставляем полученное значение в пропорцию:

$$\begin{aligned} 78,10 &- 100 \% \\ x &- 82,76, \end{aligned}$$

получим: $X = C_{(C_4H_{10})} = 64,71$ г

Складываем долю $C_{орг}$ в составе нефти:

$$n = 1,73 + 16,8 + 64,71 = 82,48 \text{ г}$$

После этого находим коэффициент накопления:

$$K_n = \frac{100}{n} = \frac{100}{82,48} = 1,21$$

Используя данные о качественном составе нефтей, расположенных в различных географических регионах Российской Федерации, опубликованные в Информационный банк данных (Радченко и др., 1983), мы просчитали коэффициент накопления для 106 нефтяных месторождений 15 регионов (табл. 2).

Таблица 2 — Состав нефтей и значения коэффициента накопления, K_n

Регион	Качественный состав, %			$\sum X_{(общ)}$, %	K_n
	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		
Республика Башкирия	2,66	22,34	56,57	81,57	1,23
Республика Коми	2,09	23,86	57,63	83,57	1,20
Республика Татарстан	3,69	31,41	48,72	83,99	1,19
Республика Удмуртия	8,51	20,61	54,36	83,48	1,20
Республики Чечня, Ингушетия	9,84	19,09	54,44	83,37	1,20
Восточная Сибирь	4,45	29,14	49,49	83,08	1,20
Западная Сибирь	1,43	9,11	67,93	83,48	1,20
о. Сахалин	3,50	14,16	66,36	84,02	1,19
Краснодарский край	5,6	22,2	27,8	83,39	1,20
Ставропольский край	11,54	13,81	64,58	83,21	1,20
Волгоградская область	1,89	19,6	64,71	83,4	1,20
Оренбургская область	1,73	20,48	61,34	83,55	1,20
Пермская область	6,18	12,9	64,10	83,17	1,21
Самарская область	2,58	25,77	55,28	83,63	1,20
Саратовская область	0,66	9,34	73,08	83,08	1,20

Примечание: $\sum X_{(общ)}$ — общая доля $C_{орг}$ в составе компонентов нефтепродуктов.

При наличии более детальных данных о качественном составе нефти, значение коэффициента накопления будет уточняться.

Нами показана возможность определения коэффициента накопления нефтепродуктов в почве для основных регионов России. Коэффициент накопления изменяется в узком диапазоне, равном 1,19—1,21. Для определения доли нефти или нефтепродуктов в почве по содержанию органического углерода

антропогенного происхождения, предлагаем его значение умножить на коэффициент накопления, который в среднем, как показано выше, равен 1,2.

Для определения доли нефти или нефтепродуктов в почве предлагаем воспользоваться формулой:

$$НП = C_{\text{ант}} K_n$$

где НП — содержание нефтепродуктов, %; K_n — коэффициент накопления.

Результаты использования данного подхода для конкретного объекта даны в табл. 3.

Таблица 3 — Содержание органического углерода и НП в почвах территории объектов, %

Объект	Горизонт	$C_{\text{орг}}$	$C_{\text{ант}}$	НП
<i>Отсутствует антропогенная нагрузка</i>				
УНПЦ «Горная поляна», светло-каштановая легкосуглинистая	B1	2,26	0,73	0,88
<i>Допустимая антропогенная нагрузка</i>				
УНПЦ «Горная поляна», светло-каштановая легкосуглинистая	A1	2,72	1,45	1,73
Санитарно-защитная зона «Химпром», светло-каштановая супесчаная	A1	2,45	1,18	1,41
	B1	2,65	1,38	1,65
АЗС № 1, светло-каштановая глинистая	A1	5,20	3,67	4,40
<i>Сильная антропогенная нагрузка</i>				
Заброшенная АЗС, светло-каштановая песчаная	A1	66,16	64,89	77,86
<i>Очень сильная антропогенная нагрузка</i>				
АЗС № 2, аллювиальная песчаная	A1	69,67	68,22	81,86
АЗС № 3, светло-каштановая песчаная	A1	69,00	67,73	81,27

На основе анализа полученные данные, предлагаем градацию степени загрязнения почв нефтепродуктами (табл. 4). Согласно предложенной градации целинная почва УНПЦ «Горная поляна» и окрестности исследуемых АЗС

практически не загрязнены нефтепродуктами, допустимое их содержание в санитарно-защитной зоне ОАО «Химпром» и на территории АЗС № 1 (срок ее работы — один год). Почвенный покров самих АЗС оценивается как сильно и очень сильно загрязненный. Сравнив содержания в почве нефтепродуктов на объекте и в его окрестностях, установили, что почвы УНПЦ «Горная поляна» и СЗЗ «Химпром» на территории объектов и в окрестностях испытывают практически одинаковую антропогенную нагрузку.

Таблица 4 — Градация степени загрязнения почв нефтепродуктами

Градация	Незначительная	Допустимая	Умеренная	Средняя	Сильная	Очень сильная
Концентрация нефтепродуктов в почвах, %	≤ 1	1—20	20—40	40—60	60—80	≥ 80

Согласно предложенной градации целинная почва УНПЦ «Горная поляна» и окрестности исследуемых АЗС практически не загрязнены нефтепродуктами. Допустимое их содержание и в санитарно-защитной зоне ОАО «Химпром», и на территории АЗС № 1 (срок ее работы один год). Почвенный покров самих АЗС оценивается как сильно и очень сильно загрязненный.

Выявлено очень сильное и сильное загрязнение почв АЗС (77,9—81,8 %), допустимое — в их окрестностях, СЗЗ ОАО «Химпром», на целине УНПЦ «Горная поляна».

Анализируя данные, представленные в таблицах 1 и 2, нами были установлены высокие различия в антропогенных нагрузках на светло-каштановых песчаных почвах: величины варьируют от 77,86 (АЗС не эксплуатируется семь лет) до 81,27 (АЗС № 3) и 81,86 (АЗС № 2).

Заключение

Для объективной оценки содержания НП в почвах предложен коэффициент накопления (K_n) нефтепродуктов в почве с учетом их качественного сос-

тава. Содержание нефтепродуктов в почвах предложено рассчитывать по вкладу антропогенного углерода в почвенные запасы этого элемента. Установлено на примере ряда нефтяных месторождений России, что K_n изменяется в узком диапазоне от 1,19 до 1,21. Для определения доли нефти или нефтепродуктов в почве по содержанию органического углерода антропогенного происхождения, предлагаем его значение умножать на коэффициент накопления, который в среднем равен 1,2.

На основе предложенной градации содержания НП проведена оценка накопления НП в исследуемых почвах. Выявлено очень сильное и сильное загрязнение почв АЗС нефтепродуктами (77,9—81,9 %), допустимое — на расстоянии 10 метров от АЗС, а также в СЗЗ ОАО «Химпром» и целинной почве УНПЦ «Горная поляна».

Список литературы

1. Баркан Я. Г. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1973. — 552 с.
2. Безуглова О. С., Орлов Д. С. Биогеохимия. Ростов-на-Дону: Феникс, 2000. — 320 с.
3. Вальков В. Ф., Казеев К. Ш., Колесников С. И. Очерки о плодородии почв. Ростов-на-Дону: Изд-во СКНЦ ВШ, 2001. — 240 с.
4. Дмитриев Е. А., Амбросьева Е. Д. Биохимия: учебное пособие. М.: Дашков, 2009. — 168 с.
5. Кокорина Н. Г., Околелова А. А., Голованчиков А. Б. Детоксикация нефтезагрязненных почв хитозаном. Волгоград: Изд-во Волг. ГТУ, 2012. — 204 с.
6. Лозановская И. Н., Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 1998. — 287 с.
7. Мотузова Г. В., Безуглова О. С. Экологический мониторинг почв. М.: Гаудеамус — Акад. Проект, 2007. — 238 с.
8. Нейтрализация загрязненных почв. / Под ред. Ю. А. Мажайского. Рязань: Изд-во Мещерского ВНИИГиМ, 2008. — 528 с.
9. Новый энциклопедический словарь. БСЭ. М.: РИПОЛ, 2005. — 1456 с.

- 10.Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф., Егорова Г.С. Экологическое почвоведение. Волгоград: Изд-во Волг. ГТУ, 2013. — 208 с.
- 11.Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. Волгоград: Изд-во Волг. ГТУ, 2013. — 132 с.
- 12.Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по биохимии гумуса. М: Изд-во МГУ им. М.В.Ломоносова, 1991. — 280 с.
- 13.Павлов Б. А., Терентьев А. П. Курс органической химии. М.: Химия, 1972. — 532 с.
- 14.Пиковский Ю. И., Геннадиев А. Н., Чернянский С. С., Сахаров Г. Н. Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами // Почвоведение. — № 9, 2003. — С.1132—1140.
- 15.Радченко Е. Д., Каминский Э. Ф., Дриадская З. В., Мхчян М. А., Терешина И. В. Информационная база данных по качеству нефтей СССР и нефтепродуктов. Каталог-справочник. — М.: Изд-во ЦНИИИТЭ Нефтехим, 1983. ч.1. — 197 с.
- 16.Сытник К. М., Брайон А. В., Гордецкий А. В., Брайон А. П. Словарь-справочник по экологии. Киев: Наукова думка, 2004. — 666 с.
- 17.Реймерс Н. Ф. Природопользование. Словарь-справочник. М.: Мысль. 1990. — 538 с.
- 18.Хаустов А. П., Редина М. М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006. — 552 с.
- 19.Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. / Д. С. Орлов, М. С. Малинина, Г. В. Мотузова и др., 1991. — 303 с.