

# **ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В КАЧЕСТВЕ ИДЕНТИФИКАЦИОННЫХ ПРИЗНАКОВ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ**

**Ф.А. Дементьев;**

**Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук;**

**А.Л. Акимов.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Проведено исследование бензинов марки АИ95 различных фирм производителей. Показано, что они имеют характерные индивидуальные области флуоресценции, наблюдающиеся для растворов исходных бензинов, экстрактов из них полиароматических углеводородов (ПАУ) и экстрактов ПАУ из остатков после их сгорания. Кроме того, для всех рассмотренных образцов характерен индивидуальный состав, содержащихся ПАУ. Данные характеристики могут применяться в качестве идентификационных признаков нефтяных загрязнений.

*Ключевые слова:* полиароматические углеводороды, бензины, флуоресцентная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография, идентификация, нефтяные загрязнения

## **RESEARCH AROMATIC HYDROCARBONS AS IDENTIFICATION SIGNS OF OIL POLLUTION**

F.A. Dementiev; Y.N. Belshina; A.L. Akimov.

Saint-Petersburg university of the State fire service EMERCOM of Russia

Research of gasolines of mark АИ95 of various firms of manufacturers is conducted. It is shown that they have the characteristic individual areas of fluorescence observed for solutions of initial gasolines, extracts from them polyaromatic hydrocarbons( ПАУ) and extracts of ПАУ from the rests after their combustion, besides, for all considered samples the individual structure is characteristic, containing ПАУ. The given characteristics can be applied as identification signs of oil pollution.

*Key words:* polyaromatic hydrocarbons, gasolines, fluorescent spectroscopy, a highly effective liquid chromatography, identification, oil pollution

В настоящее время вопрос исследования товарных нефтепродуктов стоит перед экспертами особенно остро. Связано это со многими обстоятельствами. Имеет место незаконный товарооборот данным сырьем, а, следовательно, возникает необходимость установления его происхождения или доказывания тождественности нескольких образцов. Нельзя также не учитывать, что товарные нефтепродукты остаются наиболее распространенными средствами, применяемыми злоумышленниками при поджогах, поэтому не снижается актуальность разработки и совершенствования методик пожарно-технической экспертизы, связанных с поиском и обнаружением их следов на месте пожара.

Среди методов исследования компонентов нефти и нефтепродуктов одним из наиболее интересных является метод флуоресцентной спектроскопии. Из всего разнообразия веществ, содержащихся в нефти и нефтепродуктах, он позволяет определять ароматические соединения и полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) [1, 2]. Последние относятся к стойким органическим соединениям, сохраняющимся под воздействием различных внешних факторов, что позволяет говорить о возможности применения их в качестве критериев тождественности образцов при решении задачи идентификации. Методом

количественного определения ПАУ является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) со спектрофлуориметрическим детектированием. Данный метод широко применяется в экологической экспертизе при определении содержания ПАУ в различных объектах окружающей среды.

Необходимость дополнения данных, полученных методом ВЭЖХ, исследованием флуоресцентных характеристик, можно аргументировать их специфичностью для нефти и нефтепродуктов, что обусловлено сложностью механизма флуоресценции. Как известно, на вид получаемых спектров сложных смесей, к которым относятся данные объекты, влияют как другие вещества, способные флуоресцировать в исследуемом диапазоне, так и компоненты, не обладающие данным свойством. Поэтому комплексное использование методов флуоресцентной спектроскопии и ВЭЖХ при исследовании нефти и нефтепродуктов с целью решения задач по идентификации позволяет увеличить количество получаемой информации, и, соответственно, достоверность результатов [3].

Целью данного исследования являлось исследование ПАУ, входящих в компонентный состав нефти и нефтепродуктов, методами ВЭЖХ и флуоресцентной спектроскопии для решения задач идентификации, а также установление возможности использования полученных результатов в пожарно-технической, криминалистической, экологической и других областях экспертных исследований.

В качестве основных объектов исследования были выбраны бензины одинаковой марки различных фирм. Для анализа из них приготавливались 2,5 % об растворы в дихлорметане, а также экстракты содержащихся в них ПАУ. Экстракция ПАУ из образцов проводилась в соответствии со стандартной методикой определения их количественного содержания в объектах окружающей среды.

Поскольку при проведении пожарно-технических экспертиз часто приходится иметь дело с остатками нефтепродуктов после их пламенного горения, то интерес представляет изучение наблюдающегося при этом изменения соотношения количественного содержания в образцах различных ПАУ и их флуоресцентных характеристик. С этой целью в фарфоровые чашки отбиралось 10 мл исследуемых бензинов, где они подвергались сожжению. Остатки бензинов после горения смывались ватным тампоном, вымоченным в дихлорметане, затем тампон заливался 20 мл дихлорметана, далее они экстрагировались на лабораторном встряхивателе в течение 15 минут.

Для съемки 3D-спектров флуоресценции использовали режим двумерного сканирования при условиях: по возбуждению, диапазон длин волн возбуждения 240–460 нм, диапазон длин волн регистрации 270–520 нм, шаг – 5 нм, чувствительность фотоэлектронного умножителя – минимальная. Для возможности сравнения полученных результатов все спектры были нормированы по значениям интенсивности. При исследовании растворов бензинов добивались значения коэффициента пропускания не менее 50 %, о котором судили с помощью фотометрических исследований.

3D-спектры дают намного больше информации, чем линейные – в линейном спектре максимумы флуоресценции отображаются в одной плоскости, объемные спектры напротив, раскрывают более полную картину, показывая расположение максимумов в трехмерном пространстве [3].

На рис. 1 представлены контурные диаграммы 3D-спектров флуоресценции растворов бензинов АИ95 различных фирм. Основная область флуоресценции растворов располагается в диапазоне длин волн возбуждения 285–450 нм и длин волн регистрации 310–490 нм. При этом на спектре раствора бензина фирмы «ЛУКОЙЛ» проявляются две вершины, а спектры флуоресценции растворов бензинов фирм «NESTE» и «SHELL» имеют схожий вид с одной вершиной на пересечении длин волн возбуждения и регистрации, соответственно 310 и 350 нм. Бензины фирмы «ЛУКОЙЛ», с одной стороны, и фирм «NESTE» и «SHELL», с другой, имеют выраженные идентификационные признаки, выявляемые по 3D-спектрам флуоресценции, которые заключаются в наличии второго максимума в спектре

флуоресценции раствора бензина «ЛУКОЙЛ» на пересечении длин волн возбуждения и регистрации, соответственно 360 и 410 нм.

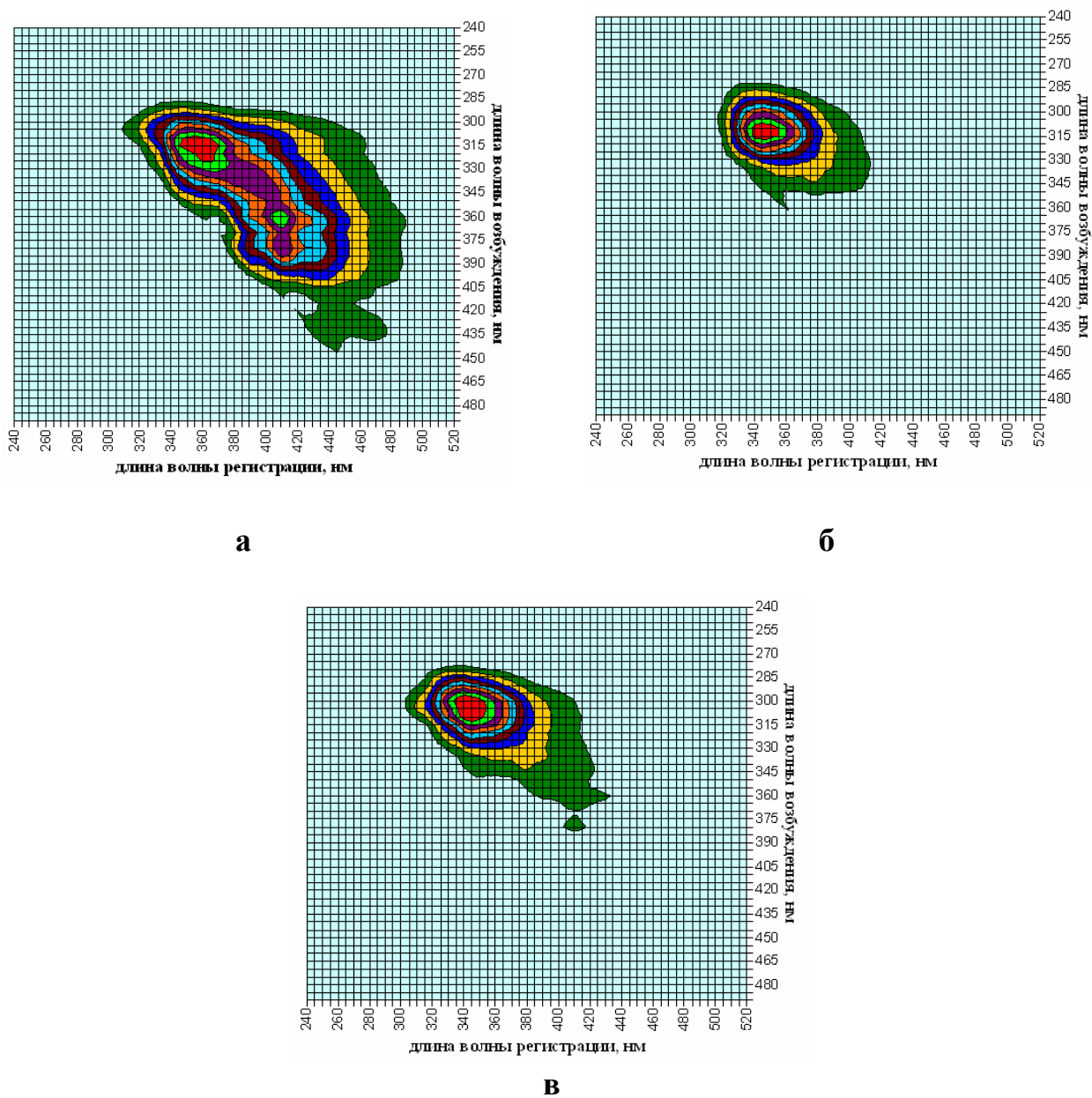


Рис. 1. Контурные диаграммы 3D-спектров флуоресценции растворов бензинов АИ95: а – фирмы «ЛУКОЙЛ»; б – фирмы «NESTE»; в – фирмы «SHELL»

Далее исследовались экстракты ПАУ бензинов. Основная область флуоресценции экстракта ПАУ, полученного из бензина фирмы «ЛУКОЙЛ», располагается в диапазоне длин волн возбуждения 240–400 нм и длин волн регистрации 300–450 нм. На контурной диаграмме (рис. 2) проявляются одна вершина флуоресценции, которая совпадает с основной вершиной на контурной диаграмме раствора данного бензина (рис. 1). Диаграммы экстрактов ПАУ, полученных из бензинов фирм «NESTE» и «SHELL», характеризуются одной вершиной флуоресценции, причем ее положение не совпадает с основной вершиной на контурной диаграмме исходных растворов данных бензинов. Однако и в этом случае их вид схож.

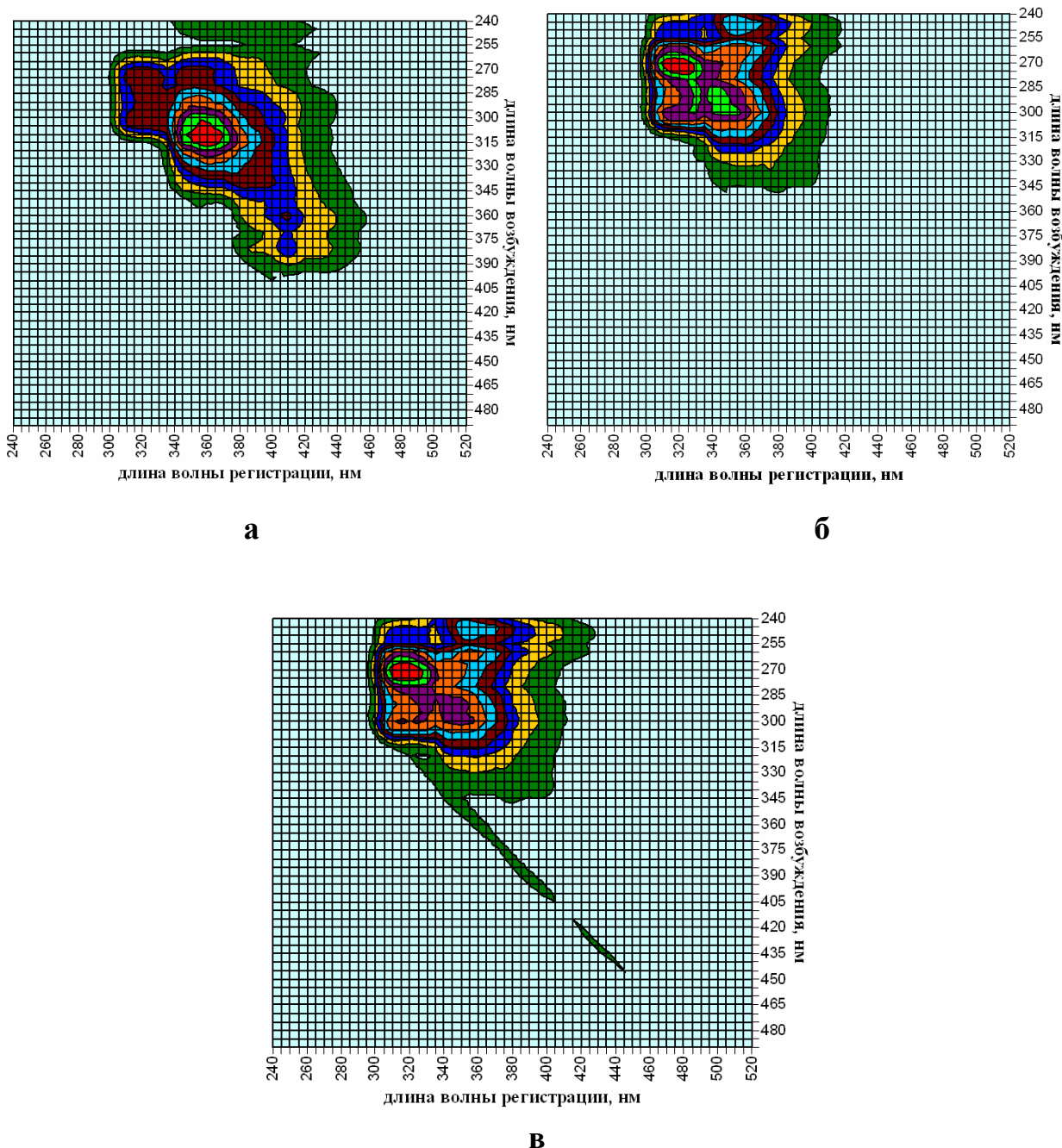


Рис. 2. Контурная диаграмма 3D-спектра флуоресценции экстракта ПАУ из бензина АИ95: а – фирмы «ЛУКОЙЛ»; б – фирмы «NESTE»; в – фирмы «SHELL»

Основное отличие для всех образцов заключается в смещении области флуоресценции экстракта в сторону более коротких длин волн (рис. 2), что свидетельствует о вкладе в общую картину флуоресценции компонентов бензина, не относящихся к ПАУ. Известно, что присутствие определенных веществ, особенно в случае больших концентраций, по отношению к ПАУ, может «тушить» их флуоресценцию и, как следствие, сдвигать область флуоресценции в длинноволновые диапазоны длин волн возбуждения и регистрации [1, 2].

При решении задачи идентификации критериями тождественности образцов являются не только качественные характеристики, но и количественное определение содержания того или иного вещества. В нашем случае в качестве таких критериев было выбрано количественное содержание в экстрактах пяти ПАУ, а именно: нафталина, фенантрена, антрацена, пирена и бенз(а)пирена, которое определялось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [4, 5].

Для наглядности результаты хроматографического исследования экстрактов ПАУ, полученных из бензинов, были представлены в виде гистограммы (рис. 3).

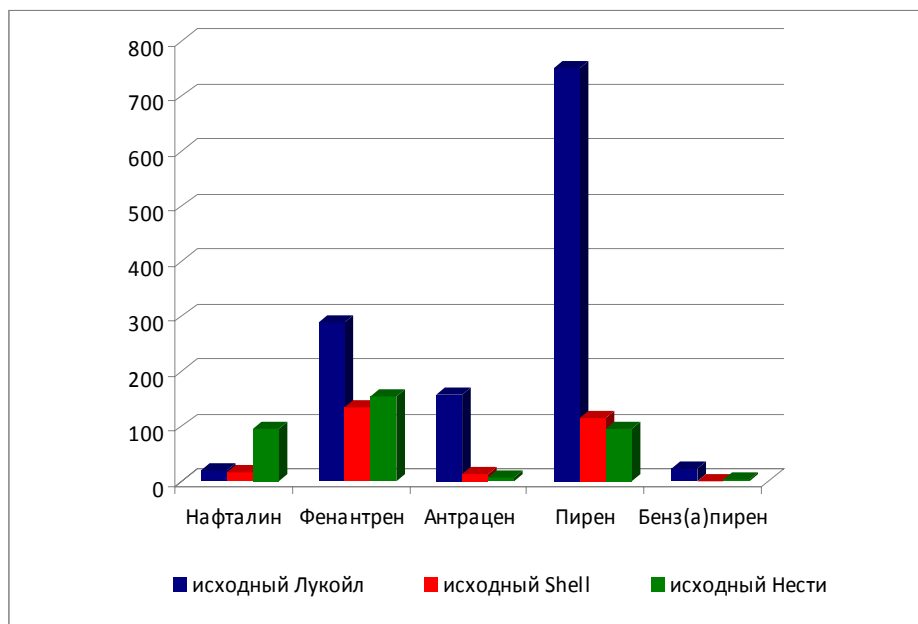


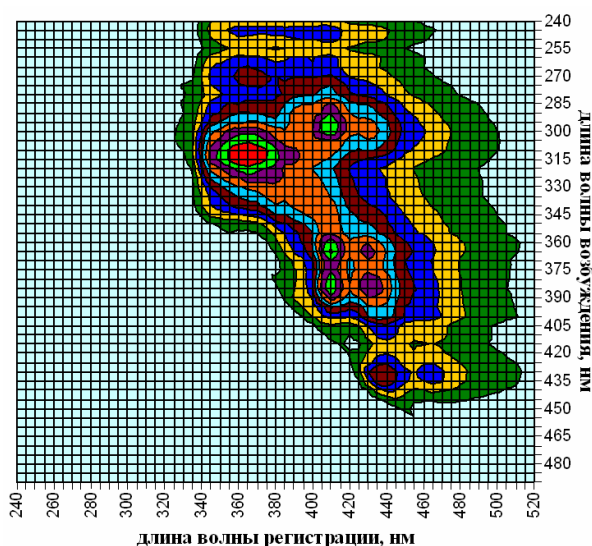
Рис. 3. Сводные результаты хроматографического исследования экстрактов ПАУ из исходных бензинов различных фирм

Как видно из гистограммы, полученной по результатам исследования исходных бензинов различных торговых марок, они существенно различаются по составу содержащихся в них ПАУ. Бензин фирмы «ЛУКОЙЛ» превосходит другие бензины по содержанию фенантрена, антрацена и пирена, что и подтверждается рассмотренными ранее результатами флуоресцентного анализа, где наблюдаются характерные области флуоресценции и основные максимумы флуоресценции для данных компонентов, ранее известные по экспериментальным данным. Бензины марок «NESTE» и «SHELL» схожи по количеству пяти ПАУ, единственным существенным отличием является содержание в них нафталина. На контурных диаграммах 3D-спектров флуоресценции экстрактов данных образцов бензина основной максимум флуоресценции связан с присутствием в них именно этого ПАУ. Несмотря на то, что спектры нормализованы по интенсивности, присутствие на спектрах экстрактов бензина марки «SHELL» характерного гребня, связанного с излучением ксеноновой лампы прибора, позволяет говорить об значительно более низкой интенсивности флуоресценции полученного из него экстракта ПАУ, что подтверждается данными ВЭЖХ [3].

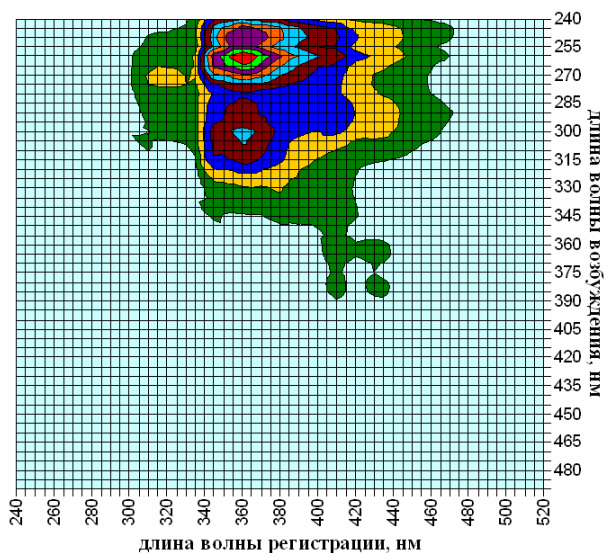
Как известно, при термическом воздействии на товарные нефтепродукты их компонентный состав существенно меняется. С одной стороны, происходит разложение с образованием более простых соединений, с другой, – под воздействием высоких температур могут образовываться более сложные вещества, в том числе полиароматические. В результате таких превращений состав ПАУ, а следовательно, и флуоресцентные характеристики образцов могут кардинально изменяться. Поэтому далее было проведено исследование остатков сгоревших бензинов.

Для всех рассмотренных образцов после горения увеличилась площадь и усложнился характер области флуоресценции (рис. 4).

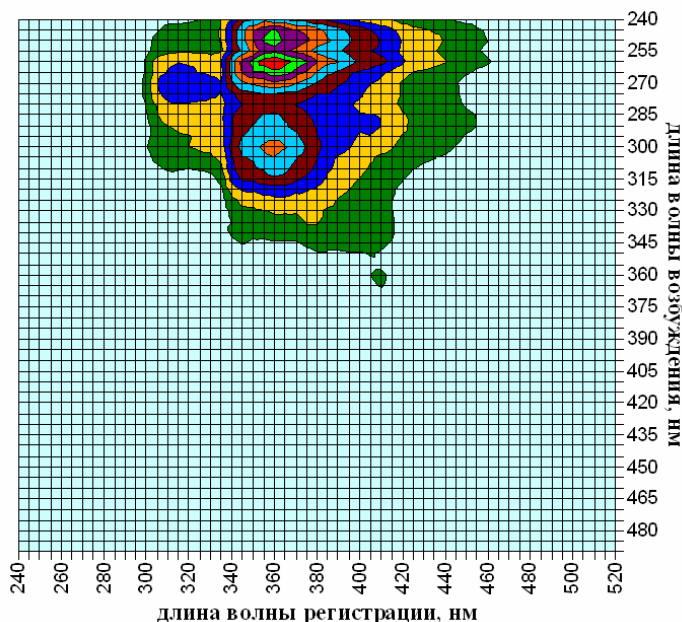
Для экстракта, полученного из остатков после горения бензина АИ95, фирмы «ЛУКОЙЛ» область флуоресценции, по сравнению с предыдущими аналогичными образцами, расширяется до границ 240–460 нм в диапазоне длин волн возбуждения и 320–520 нм в диапазоне длин волн регистрации. Наблюдаются четыре четкие вершины, однако, и в данном случае положение основного максимума остается прежним.



**а**



**б**



**в**

**Рис. 4. Контурная диаграмма 3D-спектра флуоресценции экстракта ПАУ из остатков после горения бензина АИ95: а – фирмы «ЛУКОЙЛ»; б - фирмы «NESTE»; в - фирмы «SHELL»**

Характер флуоресценции остатков после горения образцов бензинов марок «NESTE» и «SHELL» также усложняется (рис. 4), меняется положение основных максимумов, однако схожий характер и расположение основной области флуоресценции в коротковолновом диапазоне сохраняется [3].

Проведенный количественный анализ пяти ПАУ, содержащихся в экстрактах остатков после горения исследуемых бензинов, показал, что происходит относительное уменьшение содержания в них всех рассматриваемых ПАУ, кроме бенз(а)пирена (рис. 5) [5].

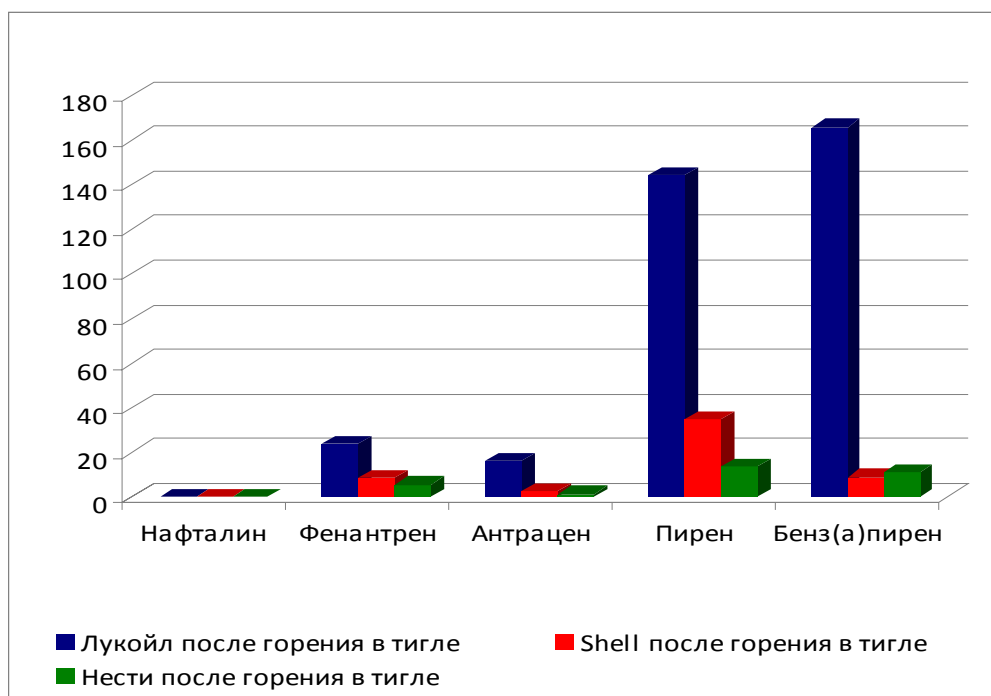


Рис. 5. Сводные результаты хроматографического исследования экстрактов ПАУ, полученных из остатков бензинов разных товарных марок после пламенного горения

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что для бензинов различных товарных марок характерны индивидуальные области флуоресценции, которые наблюдаются при анализе растворов исходных бензинов, экстрактов ПАУ, полученных из них, а также экстрактов ПАУ из остатков после их горения. Полученные результаты показали, что бензины разных торговых марок отличаются между собой и по составу содержащихся в них ПАУ, что можно использовать при решении задач по их идентификации. Однако при пламенном горении состав бензинов по данному показателю существенно меняется и использовать содержание рассматриваемых в работе пяти ПАУ в качестве идентификационных характеристик уже невозможно.

В дальнейшем планируется в рамках данного направления проведение исследований различных товарных нефтепродуктов для выбора на основе данных о флуоресцентных характеристиках и содержании различных ПАУ идентификационных критериев нефтяных загрязнений.

### Литература

1. Галишев М.А. Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций: Монография / под общ. ред. В.С. Артамонова. СПб.: С.-Петербург. ин-т ГПС МЧС России, 2004. 160 с.
2. Расследование пожаров: учебник / под ред. Г.Н. Кирилова, М.А. Галишева, С.А. Кондратьева. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2007. 544 с.
3. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч.1. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
4. Садек П. Растворители для ВЭЖХ: пер. с англ. А.А. Горбатенко, Е.И. Ревинной. М.: БИНОМ. 2006. 704 с.
5. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.39-03 Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в пробах почв, грунтов, твердых отходов, донных отложений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Люмахром». СПб., 2003.