

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

**Э.А. Ожегов.**

**Уральский институт ГПС МЧС России.**

**В.А. Гадышев, доктор технических наук, профессор;**

**О.В. Щербаков, доктор технических наук, профессор,  
заслуженный работник высшей школы РФ.**

**Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Показано применение полиароматических углеводородов (ПАУ) в качестве идентификаторов нефтяного загрязнения почвы. Определены идентификационные критерии нефтяных загрязнений. Приведены результаты изучения возможности использования полиароматических соединений в качестве идентификационных характеристик нефти и нефтяных загрязнений. Приведены способ экстракции тринадцати ПАУ и результаты исследования ПАУ в нефти.

*Ключевые слова:* хроматография, нефть, нефтяные загрязнения, идентификация, полициклические ароматические углеводороды

## STUDYING OF POSSIBILITY OF USE OF POLYAROMATIC HYDROCARBONS OF OIL FOR IDENTIFICATION OF OIL POLLUTION

E. A. Ozhegov. Ural institute of State fire service of EMERCOM of Russia.

V.A. Gadyshhev; O.V. Shcherbakov.

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

Application of polyaromatic hydrocarbons (PH) as the Identifier of oil pollution of soil is shown. Identification criteria of oil pollution are defined. Studying of possibility of use of polyaromatic compounds as identification characteristics of oil and oil pollution are resulted. A way of extraction of thirteen polyaromatic hydrocarbons (PH) and results of research PH in oil are shown.

*Keywords:* chromatography, oil, oil pollution, identification, polycyclic aromatic hydrocarbons

Проблема изучения возникновения и динамики загрязнения объектов окружающей среды находится в состоянии постоянного усовершенствования и разработки новых подходов. Основные направления развития в данной области заключаются в увеличении достоверности получаемых результатов при сокращении времени анализа. При этом особое внимание уделяется простоте применяемых методов получения и обработки информации. На сегодняшний день остается актуальной проблема изучения загрязнения нефтью и нефтепродуктами (НиНП), которым принадлежит одно из первых мест среди вредных веществ, в том числе антропогенного происхождения, попадающими в почву [1].

Обычно под понятием «нефтепродукты» понимают главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки – неполярные и малополярные углеводороды. Однако содержащиеся в нефти изначально в незначительном количестве более сложные соединения, такие как полиароматические углеводороды, могут не только свидетельствовать

о присутствии нефтяного загрязнения, но и при определенных условиях выступать в качестве реперных точек, позволяющих решать идентификационные задачи, судить о типе загрязнения, об условиях его возникновения и динамики.

Для контроля над содержанием ННП разработано множество стандартных методик. Учитывая, что как в экологической, так и в пожарно-технической экспертизе чаще всего приходится иметь дело с образцами, подвергнутыми влиянию внешних воздействий, при проведении исследований необходимо в первую очередь опираться на компоненты, которые сохраняются в течении длительного времени и позволяют говорить, как о природе нефтепродукта, так и решать идентификационные задачи. К таким соединениям относятся тяжелые углеводороды, в частности полиароматические соединения, а также их окисленные формы. В литературе все чаще встречаются методики исследования нефтяных загрязнений и привнесений товарных нефтепродуктов, основанные на исследовании именно этих соединений [2, 3].

Целью данного исследования явилось изучение возможности использования полиароматических соединений в качестве идентификационных характеристик нефти и нефтяных загрязнений.

Поскольку нефть и нефтепродукты являются сложными многокомпонентными смесями, содержащими различные типы углеводородов, то отделить фракцию ПАУ от всех мешающих компонентов очень сложно. Выбираемый способ пробоподготовки должен обеспечивать максимальную степень извлечения исследуемой группы компонентов и дальнейшую ее очистку от всех мешающих веществ. В данном исследовании для отделения ПАУ применялся способ жидкостной колоночной хроматографии, состоящий из двух стадий: очистки нефти от тяжелых компонентов на силикагеле и осаждении ПАУ на окиси алюминия с последующим элюированием сложным растворителем. Компоненты, отделяемые при данном способе пробоподготовки, сами по себе могут служить источниками аналитической информации, применяемой для характеристики нефти и нефтяных загрязнений. В качестве объектов исследования выбраны образцы нефти из г. Сургута Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции (НГП) с нефтеперерабатывающего завода «Кириши» и нефти из Башкирии Волго-Уральской НГП. Помимо исследования образцов нефти, было проведено исследование экстрактов загрязненной в лабораторных условиях почвы.

Для разделения на колонках навеску нефти массой, примерно 0,001 мг растворяли в гексане и переносили на колонку с силикагелем. В качестве элюента на данном этапе применялся гексан. Затем, полученный очищенный от тяжелых компонентов нефти раствор наносили на окись алюминия второй степени активности по Брокману. Далее через колонку пропускали дополнительный объем гексана, которым элюировали насыщенные алифатические углеводороды и моноароматические соединения, мешающие при анализе ПАУ. Данный смыв исследовался методом люминесцентного спектрального анализа. Сорбированные на окиси алюминия ПАУ смывались 20 % смесью дихлорметана с гексаном. Следующей стадией пробоподготовки была замена растворителя на ацетонитрил, который является компонентом подвижной фазы, применяемой при дальнейшем количественном исследовании образцов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Задержанные на силикагеле тяжелые фракции нефти смывались 10 мл дихлорметана и исследовались методом люминесцентной спектроскопии. Аналогичным образом проводилось разделение экстрактов нефтяного загрязнения почвы, который приготавливался путем его экстракции из 1 г почвы 10 мл гексана и упариванием полученного раствора до объема 1 мл.

Для количественного определения при исследовании экстрактов ПАУ из нефти и нефтепродуктов применяли ВЭЖХ со спектрофлуориметрическим детектированием. За основу была взята методика количественного определения ПАУ в объектах окружающей среды. Исследования проводили в изократическом режиме. Для разделения применялась хроматографическая колонка, заполненная обращенно-фазовым сорбентом Кромасил С18,

длиной 150 мм. В качестве подвижной фазы применяли смесь ацетонитрил (вода в соотношении 3:1).

Градуировку прибора проводили по растворам тринадцати ПАУ известной концентрации (табл. 1). С помощью этих же растворов была оценена воспроизводимость результатов количественного анализа.

Таблица 1. Содержание 13 ПАУ в калибровочных растворах

№ п/п	Наименование углеводорода	Концентрация ПАУ в растворе, нг/см <sup>3</sup>	
		№ 1	№ 2
1	нафталин	200	50
2	фенантрен	20	5
3	антрацен	20	5
4	флуорантен	40	10
5	пирен	20	5
6	бенз(а)антрацен	20	5
7	хризен	20	5
8	бенз(б)флуорантен	40	10
9	бенз(к)флуорантен	20	5
10	бенз(а)пирен	20	5
11	дибенз(а, h)антрацен	40	10
12	бенз(г, h, i)перилен	40	10
13	индено(1, 2, 3-с, d)пирен	20	5

Выбор длин волн регистрации и возбуждения проводили по полученным ранее экспериментальным данным о флуоресценции индивидуальных ПАУ (табл. 2). Полученная в данных условиях хроматограмма калибровочного раствора № 1 приведена на рис. 1.

Таблица 2. Условия регистрации хроматограммы

№ этапа	Определяемые вещества	Продолжительность этапа		λ возб	λ рег
		от	до		
1	нафталин	0	6,2	270	330
2	фенантрен, антрацен	6,2	9,7	250	372
3	флуорантен	9,7	11,2	285	450
4	пирен	11,2	13	240	390
5	хризен	13	15,9	260	360
6	бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен	15,9	22,75	245	440
7	бенз(а)пирен, дибенз(а, h)антрацен	22,75	29,9	292	405
8	бенз(г, h, i)перилен	29,9	36	300	420

Хроматограммы экстрактов ПАУ, полученных по методике, описанной выше, для образцов нефти, представлены на рис. 2, 3, обобщенные результаты анализа представлены в табл. 3.

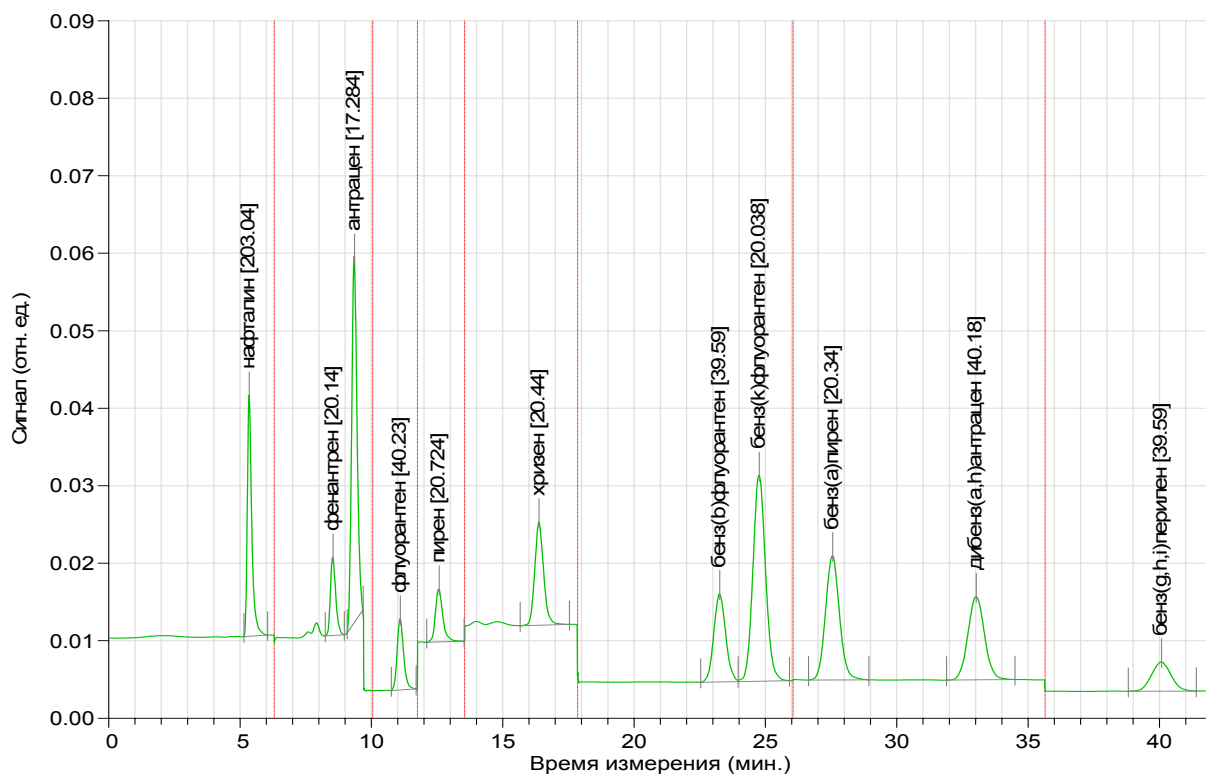


Рис. 1. Хроматограмма калибровочного раствора № 1

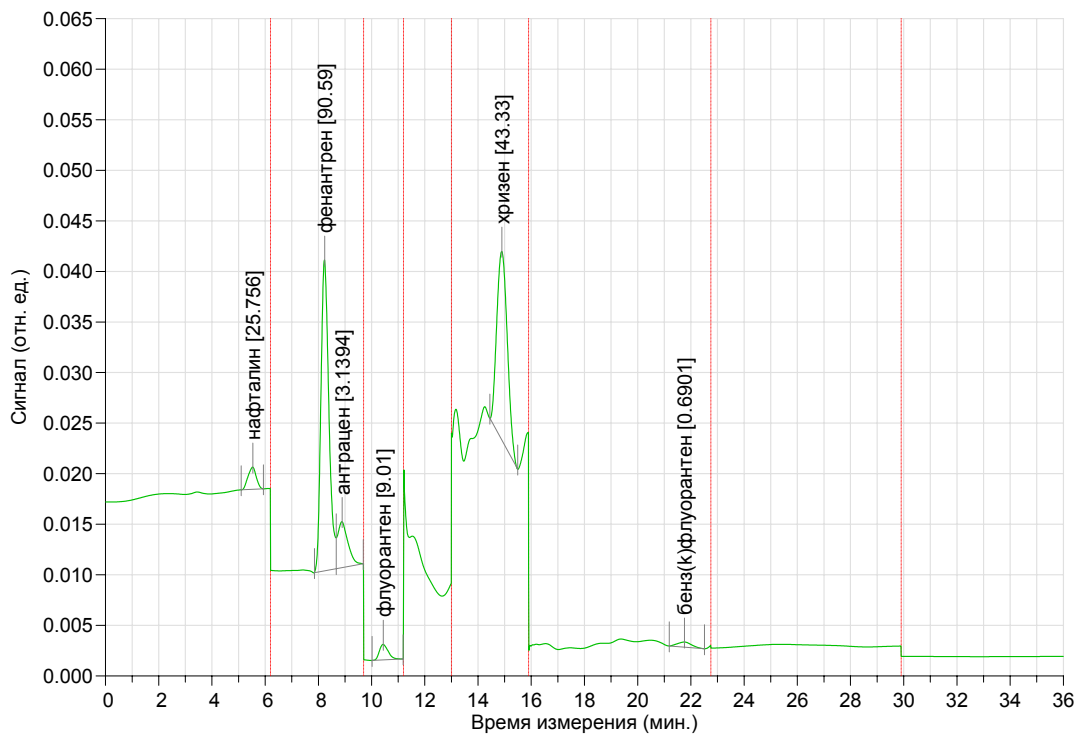


Рис. 2. Хроматограмма экстракта ПАУ из нефти Западно-Сибирской НП

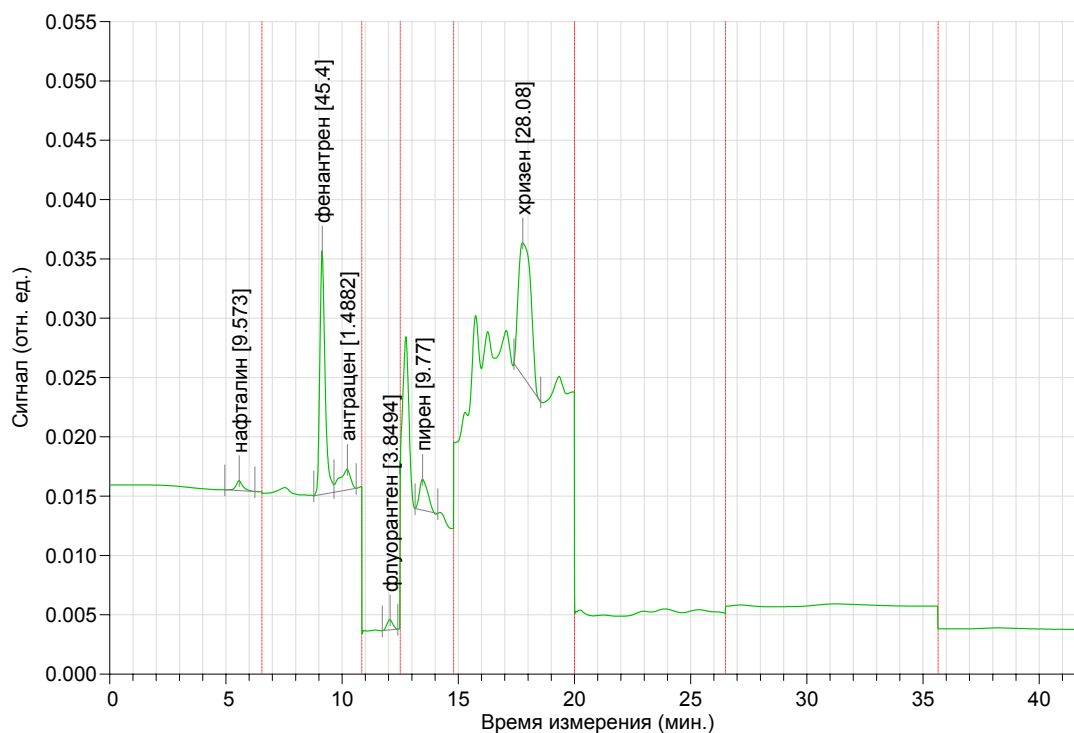


Рис. 3. Хроматограмма экстракта ПАУ из нефти Волго-Уральской НГП

Таблица 3. Результаты определения количественного содержания ПАУ в образцах нефти

№ п/п	Наименование углеводорода	Концентрация ПАУ в экстракте, мкг/г	
		экстракта ПАУ из нефти Западно-Сибирской НГП	экстракта ПАУ Волго-Уральской НГП
1	нафталин	87±7	47±5
2	фенантрен	301±15	227±10
3	антрацен	11±3	7±2
4	флуорантен	30±5	19±5
5	пирен	менее 0,1	48±8
6	бенз(а)антрацен	менее 0,1	менее 0,1
7	хризен	144±27	144±12
8	бенз(б)флуорантен	менее 0,1	менее 0,1
9	бенз(к)флуорантен	2±1	менее 0,1
10	бенз(а)пирен	менее 0,1	менее 0,1
11	дибенз(а, h)антрацен	менее 0,1	менее 0,1
12	бенз(g, h, i)перилен	менее 0,1	менее 0,1
13	индено(1, 2, 3-с, d)пирен	менее 0,1	менее 0,1

Исследования, проводимые ранее, показали, что в случае точного количественного измерения навески нефти или нефтепродукта при решении диагностических задач можно использовать простой способ обработки полученных хроматограмм без проведения количественных определений. При этом в качестве исходных данных можно использовать либо высоту, либо площадь пиков различных ПАУ. При идентификации нефти и товарных нефтепродуктов методом ВЭЖХ жидкостные хроматограммы характеризуют [1, 4, 5]:

- контуром;
- числом пиков («веществ»);

- временами выхода (объемами удерживания) «веществ»;
- отношением высот пиков.

При совпадении двух первых характеристик и соизмеримости в пределах  $\pm 10\text{--}15\%$  средних арифметических значений 3, 4-го параметров считают, что сравниваемые НП соответствуют друг другу по типу. При несовпадении параметров НП полагают несоответствующими.

Однако при исследовании нефтяных загрязнений говорить об известной массе нефти, содержащейся в экстракте, невозможно, поэтому сравнение экстрактов без использования количества определяемых ПАУ не может считаться достаточным. Это связано еще и с тем, что люминесцентные характеристики различных ПАУ, а именно зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации, существенно отличаются, поэтому хроматограммы одного и того же образца при разнице в концентрации на порядок, даже при их нормировании по максимальной интенсивности, будут не совпадать более чем на 15 %.

Для сравнения образцов нефти по результатам ВЭЖХ используется суммарное количество ПАУ определяемых в пределах, выбранных для анализа восьми этапов хроматографического определения. Для возможности сравнения различных образцов целесообразно использовать не численные значения концентраций, а долю отдельных ПАУ от их валового количества в образцах, поскольку общее содержание нефтяного загрязнения в образце-носителе различно. При этом идентификационным критерием нефтяного загрязнения будет являться именно соотношение отдельных ПАУ, а не количественное содержание каждого из них. Для наглядности и удобства сравнения эти данные можно представить в виде графических построений. В случае исследованных образцов нефти данные графические построения будут иметь вид, представленный на рис. 4.

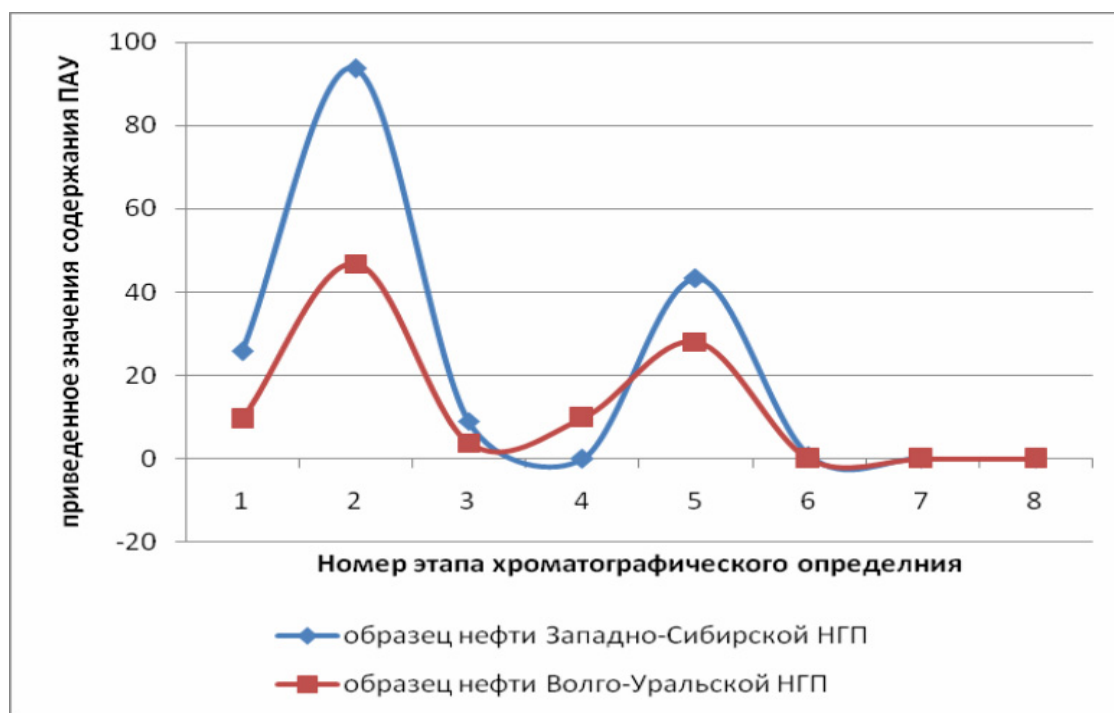


Рис. 4. Графическое представление результатов хроматографического исследования образцов нефти по содержащимся в них ПАУ для различных образцов нефти

Как видно из рис. 4, рассматриваемые образцы нефти отличаются вкладом в общую картину отдельных ПАУ, определяемых на разных этапах. Для количественного определения степени совпадения образцов можно применить расчет евклидова расстояния, модуль разности или другие способы оценки тождественности графических построений. Изучение влияния количества исходной нефти на использование данного способа сравнения показало,

что для одного и того же образца нефти различие полученных графических построений находятся в пределах погрешности метода. Процентное совпадение графических построений полученных для образцов нефти варьировалось в диапазоне 72–68 %. Аналогичным образом было проведено сравнение образцов нефти и экстрактов из загрязненных ими почв. Результаты показали, что графические построения для экстрактов загрязнений из почв совпадают с результатами анализа исходных образцов нефти на 86–94 %, что позволяет предположить эффективность выбранного метода для решения идентификационных задач при исследовании нефтяных загрязнений. Однако для образцов почв искусственно загрязненных в лабораторных условиях результаты не учитывают влияние на компонентный состав временных параметров, то есть испарения части компонентов, а также их изменения вследствие микробиологической и химической деградации, кроме того, в лабораторных условиях трудно учесть влияние на состав загрязнения перераспределения компонентов нефти в почве, поэтому для отработки предложенного метода требуется проведение большого количества полевых испытаний.

### **Литература**

1. Другов Ю.С. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик: практ. руководство. М.: БИНОМ, 2009. 893 с.
2. Дементьев Ф.А., Бельшина Ю.Н., Акимов А.Л. Способы обработки результатов хроматографического определения ПАУ в нефти для целей идентификации // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2011. № 3. С. 51–56.
3. Дементьев Ф.А., Бельшина Ю.Н., Акимов А.Л. Исследование ароматических углеводородов в качестве идентификационных признаков нефтяного загрязнения // Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России. 2011. № 3. С. 31–37.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологический анализ при разливе нефти и нефтепродуктов. М: БИНОМ, 2009. 270 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: Теза, 2001. 624 с.