

Copyright © 2015 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation
International Journal of Environmental Problems
Has been issued since 2015.
ISSN 2410-9339
Vol. 1, Is. 1, pp. 49-58, 2015

DOI: 10.13187/ijep.2015.1.49
www.ejournal33.com



UDC 631.4UDC 631.4

Determination of Oil Products in Soil by Fractions

¹Alla A. Okolelova

²Nadezhda G. Kasterina

³A.S. Merzlyakova

¹Volgograd State Technical University, Russian Federation
Doctor of Biological Sciences, Professor
28 Lenin Avenue, Volgograd, 400005, Russian Federation
E-mail: allaokol@mail.ru

²Volgograd State Technical University, Russian Federation
28 Lenin Avenue, Volgograd, 400005
PhD (Biology), Senior Lecturer
E-mail: kokorinaNG@yandex.ru

³LUKOIL Volgograd Refinery, PLC, Russian Federation
postgraduate
E-mail: denstev@mail.ru

Abstract

Depending on a method for determining oil products and chemical features of an extraction agent, research of the same soil samples has shown different results. The highest values of oil products analyzed using carbon tetrachloride on a concentration meter AN-2 may indicate the most complete determination of gross content. Hexane extraction in determining oil products on spectrofluorimeter «Flyuorat-O2» has shown the lowest values of all three methods.

The proportion of soluble fractions which are in a mobile state or in the dissolved phase (summing up the results of their determination on «Flyuorat-O2») can be called a mobile fraction (OP_m). The high proportion of OP_m (over 50%) in the topsoil can serve as a diagnostic indicator of permanent income of oil products to the soil. As a result of autoclaving at temperatures up to 170 °C and a pressure of 1,5 atm volatile fractions evaporate (OP_v). In uncontaminated virgin soil oil is a fraction of organic compounds of the soil. The oil volatiles have not been defined that may be a diagnostic indicator of the lack of intoxication soils.

Keywords: oil products, light chestnut soil, gross oil products, mobile fraction, volatile oil products, autoclave treatment, IR spectra, industrial area, sanitary protection area, virgin soil, carbon tetrachloride, chloroform, hexane.

Введение

Понятие «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 [1]. 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.

Принятые для оценки воды определения и методы диагностики ограничивают термин «нефтепродукты» только растворимыми углеводородами, наиболее легкой составляющей нефтей. Подобное определение не учитывает присутствие в составе нефтей тяжелых смол, асфальтенов, негативное влияние которых зачастую сильнее, чем легких углеводородов [2].

В качестве эколого-геохимической характеристики основного состава нефтей приняты следующие составляющие: легкие фракции (начало кипения 200 °С), метановые углеводороды, включая твердые парафины, циклические углеводороды, смолы и асфальтены, сернистые соединения [3]. В ее составе обнаруживают свыше 1000 индивидуальных органических веществ. Обычно это парафиновые и ароматические углеводороды, циклоалканы, соотношение которых в нефтяных месторождениях колеблется в широком пределе [4-6]. Нефть – смесь углеводородов и их производных, каждое из которых может рассматриваться как самостоятельный токсикант [5, 7] токсикация нефтезагрязненных почв не возможна без предварительного определения степени их загрязнения.

В связи с нарушением и, нередко, химическим загрязнением, происходит постепенная деградация почв, которая становится одной из основных экологических проблем нефтегазового комплекса.

Объекты и методы

ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» (НПЗ), находится на юге Волгограда, в Красноармейском районе. Исследования проводили на почвах промзоны (разрезы 3, 4), санитарно-защитной зоны (разрезы 1, 2 в 100 м от предприятия) целины, расположенной на удалении 25 км на север от НПЗ.

Почвенный покров города относится к зоне полупустынных степей, подзоне светло-каштановых степей Ергенинской возвышенности и Донской равнины. Непосредственно на НПЗ естественный почвенный покров не сохранился. При первоначальном строительстве был произведен большой объем земляных работ – планировка всей площадки, сооружение наземных объектов и подземных коммуникаций.

Почвенная толща претерпела значительные изменения и представляет собой перемешано-насыщенные культурные отложения тяжелого гранулометрического состава с трансформированным профилем, встречаются антропогенные включения (куски щебня, металлической проволоки, строительный мусор).

Отбор проб проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02-84 методом «конверта» и из генетических горизонтов почвенных разрезов. Характеристика объектов исследования, морфологическое описание почв, нормирование нефтепродуктов в почвах рассмотрены нами ранее [8-12].

Методы определения нефтепродуктов в почвах. Содержание НП в почве определяли по следующим методикам:

1. Экстракция гексаном на люминесцентном фотометрическом анализаторе «Флюорат 02-3М ЛЮМЭКС», в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.5-95, РД 52.24.476-95, ГОСТ Р 51797-2001

2. Экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом на приборе АН-2 (ПНД Ф 14.1.:2.5-95).

3. Гравиметрический метод измерения массовой доли нефти и нефтепродуктов в почвах основан на извлечении растворимых в хлороформе соединений (Методика М9-2011)

4. Измерение летучих углеводородов проводили методом ускоренной экстракцией в субкритических условиях с использованием аппарата Сокслета [13].

ИК-спектроскопию проводили на приборе «Specord-M82». Навеску, равную 10 г, брали из верхних горизонтов светло-каштановых почв двух разрезов, экстрагируя каждую гексаном, хлороформом и четыреххлористый углеродом с последующим снятием спектров.

Особенности применения органических растворителей. В основе описанных выше методов анализа НП в почве – их извлечение органическими растворителями. В любой почве содержится органические соединения, гумус и неспецифические вещества: жиры, углеводы, протеины, белки, аминокислоты, амиды, лигнины, дубильные вещества,

терпены, смолы и т.п. При выборе растворителя необходимо учитывать сложный химический состав, как определяемого вещества – нефтепродукта, так и исследуемого объекта – почвы [14-16].

Нефть и нефтепродукты могут быть извлечены из почвы различными растворителями: петролейным эфиром, гексаном, бензолом, спирт-бензолом, хлороформом, хлористым метиленом, четыреххлористым углеродом. При экстракции углеводородов из почвы используют ацетон, гексан и дихлорметан, последний позволяет выделить, – считают Ю.А. Завгородняя с соавторами, почти все фракции углеводородов. Ученые отмечают, что затруднен перевод в дихлорметан полярных органических соединений гумусового происхождения, «очистка от которых приводит к заметной потере внесенных летучих УВ» [13, с. 32].

Из всех используемых исследователями растворителей гексан наиболее селективный по отношению к неполярным соединениям углеводородного состава, но хуже извлекает из почвы слабополярные полиароматические углеводороды, полицикланы, высокомолекулярные углеводороды, которые в почве чаще всего находятся в сорбированном состоянии и перекрыты пленками смолисто-асфальтеновых веществ и почвенного гумуса [17, 18].

Химические свойства гексана благоприятны для количественного извлечения нефтепродуктов из почвы. Этот растворитель используют для разработки ускоренных вариантов метода оценки степени загрязнения почв нефтью. Он растворяет углеводородную часть НП и низкомолекулярные смолистые соединения. Почвенные компоненты, извлекаемые нейтральным растворителем, в целом составляют малую часть органического вещества почвы и резко отличаются от нефтяных компонентов по соотношению отдельных классов углеводородов и неуглеводородных соединений [1].

Количество экстрагированного соединения зависит от его диссоциации в водной фазе. Недиссоциированные молекулы переходят в органическую фазу, а ионы, которые хорошо гидратированы молекулами воды, остаются в водной фазе. Поэтому сильные электролиты, хорошо диссоциирующие в воде на ионы, не экстрагируются органическими растворителями [19].

В модельных опытах была изучена полнота экстракции нефти гравиметрическим методом после отгонки растворителя. Установлено, что даже в первый день после добавления гексан извлекает всего 60-75 % внесённого количества. Со временем степень извлечения имеет тенденцию к снижению [15, 16].

По результатам хроматографического исследования анализа гексанового экстракта было показано, что гексан не извлекает гуминовые кислоты и другие неспецифические вещества почв. В тоже время он растворяет все группы углеводородов, за исключением асфальтенов и высокомолекулярных смол, содержание которых в нефтепродуктах обычно не превышает 2 % [19].

Обсуждение результатов

Мы определяли нефтепродукты в почве, используя различные органические соединения. Считаем, что существенные различия результатов анализа, в первую очередь, связаны со свойствами экстрагентов (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики органических растворителей

Соединение	Формула	Растворимость, г в 100 мл		
		Вода	Этанол	Эфир
Гексан (диопропил, этил-пропил-метан)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	1,4 ¹³	50 ³⁰	Растворим
Хлороформ (трихлорметан)	CHCl_3	1,0 ¹⁵	∞	∞
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан, ЧХУ)	CCl_4	0,8 ²⁴	∞	∞

Из представленных данных, очевидно, что растворимость CCl_4 в воде в $0,57 \times 10^{11}$ больше, чем диопропила, а хлороформа – в $0,7 \times 10^2$ выше, и в $0,8 \times 10^{11}$ ниже, чем ЧХУ. Предельные углеводороды образованы без нарушения наиболее выгодного пространственного расположения электронных облаков, атомы С и Н соединены ковалентными сигма-связями. Поэтому алканы химически стойки, малореакционноспособны. Они не реагируют с металлами, даже с натрием и калием, на них почти не действуют и такие окислители, как хромовая смесь, перманганат калия. Химические реакции с ними возможны только при высоких температурах, наличии катализаторов [20].

Полигалогенпроизводные, к которым относится трихлорметан, растворители. К пергалогенпроизводным относится тетрахлорметан (ЧХУ, четыреххлористый углерод), это инертный негорючий растворитель для смол, жиров, восков [20].

По силе и активности рассматриваемых реагентов их можно поставить по возрастающей в следующий ряд:



Можно предположить, что ЧХУ и хлороформ в состоянии экстрагировать не только органический углерод нефтепродуктов, но и углерод специфической и неспецифической органической части почвы. Общеизвестно деление гумусовых кислот на свободную фракцию, гуматы и фульваты кальция и органо-минеральные соединения.

Аналогично можно разделить и компоненты неспецифической части почвы и предположить, что такой сильный реагент, как ЧХУ может экстрагировать из почвы все фракции органической части почвы, а гексан – наиболее растворимые (а, значит предельные), подвижные органические компоненты.

Нами были проведены лабораторные опыты по определению содержания нефтепродуктов в одних и тех же образцах почв наиболее распространенными инструментальными методами (табл. 2.).

В почвенном покрове всех исследованных объектов доля НП превышает установленный норматив. Из анализа таблицы 2. очевидна более полная экстракция НП из почвы при их определении на приборе АН-2, используя в качестве экстрагента ЧХУ, наименьшая – на Флюорате. Если принять допущение, что n-гексан извлекает из почвы только растворимые УВ, а на приборе АН-2 мы получаем валовое содержание НП, то становится очевидным следующее.

Разрезы 1 и 2 сделаны в СЗЗ на расстоянии 100 м от границ предприятия, разрез 3 – у коксобитумной установки, разрез 4 – у установки гидроочистки дизельного топлива. Обращает внимание очень высокое содержание НП в разрезе 3, скопление в нижней части профиля в 4,3 раза превышающее их содержание в верхнем слое, соответственно 3462 и 799 мг/кг. В почвах промзоны среднее содержание НП, определенное на приборе АН-2 составляет 264 мг/кг, на Флюорате – 179.

Таблица 2. Фракционный состав нефтепродуктов, полученный различными аналитическими методами, мг/кг

Объект, горизонт	АН-2, ЧХУ	Гравимет- рический, хлороформ	Флюорат, гексан	После автоклавирования, АН-2, 122 °С, 1,5 атм
Разрез 1, А1	146,4	112	75,8	36,1
В1	64,5	59	16,0	62,6
С	215,4	78	39,0	Не опр.
Разрез 2, А1	347,0	80	42,7	300,0
В1	51,1	44	23,0	50,3
Разрез 3, А	799	Не опр	105	Не опр
В1	1760	Не опр	737	Не опр
В2	3462	Не опр	973	Не опр

Разрез 4, А	310	Не опр	166	Не опр
В1	170	Не опр	73	Не опр
В2	50	Не опр	23	Не опр

Наименьшая доля подвижных НП на территории промзоны в почвах реагентного хозяйства (36,04 %) и резервуарного парка маслблока (50,47). Чуть больше половины содержится в составе НП почв у резервуарного парка хранения товарной продукции (57,47), очистных сооружений (59,38 %). Высокая доля НПп (больше 50 %) в верхнем слое почвы может служить диагностическим показателем постоянного поступления нефтепродуктов в почвенный покров.

Наибольшая их доля в почвенном покрове у трубопроводов (93,26) и резервуарного парка топливного блока (91,06 %). Это может свидетельствовать о постоянном поступлении НП в почвенный покров, интенсивной токсикации почв. Подвижные фракции не успевают мигрировать, испариться. Средняя их доля в составе НП составляет на территории промзоны 67,80 %.

Соотношение содержания НП в почвах, полученных разными методами, приведено в табл. 3.

Таблица 3. Соотношение НП в почвах, полученных разными методами

Разрез, горизонт	Гравим./Флюорат	АН-2/Флюорат	АН-2/Гравим.
Разрез 1, А	1,5	1,9	1,3
В1	3,7	4,0	1,1
С	2,0	5,5	2,8
Разрез 2, А	1,9	8,1	4,3
В1	1,9	2,2	1,2

Из анализа таблиц 2 и 3 очевидно, что содержание НП в одном и том же почвенном образце зависит от метода их определения и химических особенностей экстрагента. Гравиметрический метод показывает в 1,5-3,7 раза больше НП, чем при их определении на «Флюорате», и в 1,1-4,3 раза ниже, чем на АН-2. На приборе АН-2 – в 1,9-8,1 раза больше, чем на «Флюорате» (табл. 2, 3).

Необходимо учитывать, что отдельные неспецифические органические соединения почвы и компоненты нефти могут иметь структурные сходства. Практически все реактивы частично растворяют и природные органические соединения. В то же время не всегда происходит их полная экстракция. Для объективного выявления органических соединений ксенобиотической природы необходимо определение в исследуемых образцах содержания неспецифических и специфических соединений [5, 21, 22].

Экстракция гексаном при определении НП на «Флюорате» показала наименьшие значения из всех трех методов. Вероятно, что данный анализ объективен при незначительных концентрациях нефтепродуктов в почвах и преобладании в их составе легкорастворимых фракций, находящихся в почве в парообразном и жидком легко подвижном состоянии или в свободной и растворенной водной или водно-эмульсионной фазе.

Это позволяет предположить, что механизм экстракции состоит из нескольких стадий. В первую очередь n-гексан извлекает из почвы наиболее растворимые органические соединения. Затем происходит разрушение хелатов, органических коллоидов, органо-минеральных соединений [18, 23].

При анализе НП гравиметрическим методом используют такие операции, как многократная экстракция хлороформом, хроматографирование, выпаривание, получение гексанового раствора нефтепродуктов, с последующим испарением гексана. Этим можно объяснить большие значения по сравнению с методом определения НП на «Флюорате» (хлороформ более сильный растворитель, чем гексан), и меньшие – по сравнению с их анализом на АН-2. Больше количество операций, получение конечного результата

взвешиванием, а не в результате реакции, снижают точность определения гравиметрическим методом.

Такой сильный растворитель как ЧХУ способен извлекать НП, находящиеся в сорбированной форме на частицах породы, почвы, гумуса; в поверхностном слое почвы в виде плотной органико-минеральной массы; в свободном неподвижном состоянии, играя роль цементирующего материала частиц и агрегатов почвы.

Наибольшие значения НП при их определении с помощью ЧХУ на приборе АН-2 могут свидетельствовать о наиболее полном извлечении органического углерода не только легких и тяжелых фракций НП, но и из хелатных и органико-минеральных комплексов.

Наше предположение подтверждает анализ ИК-спектров поглощения с использованием различных экстрагентов. Согласно которому очевидно, что в ряду гексан → хлороформ → ЧХУ возрастает содержание ароматических соединений (интенсивность полос поглощения, соответствующая =С-Н и С=С связей) и снижается более растворимых предельных углеводов (полосы поглощения метильных, метиленовых, карбоксильных и гидроксильных групп).

С некоторой долей условности, мы можем полученные результаты представить как общее содержание НП в почве (анализ на АН-2) и доля в их составе легкорастворимых фракций (по результатам их определения на «Флюорате»), которые можно назвать подвижной фракцией нефтепродуктов (НПп).

Автоклавирование при температуре 122 ° С, и давлении 1,5 атм практически аналогично крекингу нефти, в результате летучие фракции (НПл) испаряются. Сущность крекинга заключается в расщеплении тяжелых высококипящих углеводов на легкие молекулы низкокипящих под действием температуры и давления [19, 24].

Содержание НП в исследуемых почвах после автоклавирования снижается (табл. 4).

Наличие «нефтепродуктов» на целине, в светло-каштановой почве на 25 км удаленной от города и крупных автомагистралей, можно, определенно, рассматривать как долю неспецифических и специфических соединений самой почвы. Тогда истинное содержание нефтепродуктов (НП_{ист}) в загрязненной почве будет составлять:

$$\text{НП}_{\text{ист}}, \% = \text{НП}_{\text{антр}} - \text{НП}_{\text{ц}},$$

где НП_{антр} – доля нефтепродуктов в загрязненной почве, их общее содержание, определенное на АН-2; НП_ц – доля органических соединений в незагрязненной почве, определенная на АН-2.

Таблица 4. Фракционный состав нефтепродуктов, %

Объект, горизонт	АН-2	НПп	НПл	НП _{ист}
Целина, гор. А	48,0	Не опр.	48,0	48,0
Гор. В	21,6	Не опр.	21,6	21,6
Разрез 1, А1	146,4	51,8	7,04	98,4
В1	64,5	24,8	2,95	42,9
Разрез 2, А1	347,0	12,3	13,54	299
В1	51,1	45,0	1,57	29,5

Примечание: НПп – НП, определенные на Флюорате (n-гексан) в процентах от их доли, определенной на АН-2 (ЧХУ), НПл – летучие фракции, разница между НП до и после автоклавирования (АН-2).

А.С. Яковлев с соавторами приходят к выводу, что «фоновое содержание нефти в почве представляет собой сумму результатов природных глубинных эмиграций нефти и газа, а также трансформации растительности и органического вещества в верхней части почвенного профиля» [25, с. 237].

Фракционный состав нефтепродуктов, полученный различными аналитическими методами, приведен в табл. 4. Результаты показывают, что подвижные фракции составляют

не больше половины от общего числа НП, изменяются в диапазоне 12,3-51,8 %, доля легколетучих фракций находится в более узком интервале от 1,57 до 13,54 %.

Особый интерес представляют результаты автоклавирования незагрязненной целинной почвы. В ней летучие компоненты не определены. Это может явиться диагностическим показателем отсутствия НП в почве.

К настоящему времени создано множество методик и приборов для экологического мониторинга нефтей и нефтепродуктов. Однако вопрос о разработке наиболее оптимальных методов их определения и идентификации нельзя считать закрытым, поскольку у каждого метода есть свои преимущества и недостатки.

Выводы

1. Содержание нефтепродуктов во всех исследованных почвах превышает установленный норматив, соответствующий 1 мг/кг. Среднее содержание НП в верхнем слое почвы на территории промзоны равно 264 мг/кг.

2. В профиле почвы у коксобитумной установки очень высокое содержание НП, скопление в нижней части профиля в 4,3 раза превышает их содержание в верхнем слое, составляя соответственно 3462 и 799 мг/кг.

3. В одном и том же почвенном образце в зависимости от метода определения НП и химических особенностей экстрагента получены совершенно различные результаты. На приборе АН-2 – в 1,9-8,1 раза больше, чем на «Флюорате» и в 1,1-4,3 раза выше, чем гравиметрическим методом. Наибольшие значения НП при их анализе с помощью четыреххлористого углерода на приборе АН-2 могут свидетельствовать о наиболее полном определении их «валового» содержания.

4. При анализе НП гравиметрическим методом используют такие операции, как многократная экстракция хлороформом, хроматографирование, выпаривание, получение гексанового раствора нефтепродуктов, с последующим испарением п-гексана. Этим можно объяснить большие значения по сравнению с методом определения НП на «Флюорате» (хлороформ более сильный растворитель, чем гексан), и меньшие – по сравнению с их анализом на АН-2. Большее количество операций, получение конечного результата взвешиванием, а не в результате реакции, снижают точность определения гравиметрическим методом.

5. При определении НП на «Флюорате» экстрактом служил п-гексан, который извлекает из почвы наиболее растворимые органические соединения. Экстракция п-гексаном при определении НП на «Флюорате» показала наименьшие значения из всех трех методов. Долю растворимых фракций, находящихся в подвижном состоянии или в растворенной фазе (по результатам их определения на «Флюорате», суммируя, можно назвать подвижной фракцией (НПп)).

Среднее содержание НПп в почве промзоны составляет 67,8 %. Подвижные фракции почв СЗЗ составляют не больше половины от общего числа НП, изменяются в диапазоне 12,3-51,8 %.

Высокая доля НПп (больше 50 %) в верхнем слое почвы может служить диагностическим показателем постоянного поступления нефтепродуктов в почвенный покров.

6. В результате автоклавирования при температуре до 170 °С и давлении в 1,5 атм легколетучие фракции испаряются (НПл). Их содержание в почвах СЗЗ невелико – от 1,57 до 13,54 % от доли НП, определенных на АН-2.

7. В незагрязненной целинной почве доля нефтепродуктов представляет собой органические соединения самой почвы. Летучие компоненты «нефтепродуктов» не определены. Это может явиться диагностическим показателем отсутствия токсикации почв.

Предложения:

1. Использовать в качестве диагностического показателя поступления НП на почвенный покров наличие в их составе более 50 % подвижной фракции (Флюорат).

2. Использовать в качестве диагностического показателя «чистоты» почв отсутствие в составе органических соединений летучих фракций (НПл).

Примечания:

1. Хаустов А.П., Редина М.М. Охрана окружающей среды при добыче нефти. М.: Дело, 2006. 552 с.
2. 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.
3. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. Уч. пособие М.: Высш. Шк., 1988. 328 с.
4. Дмитриев, А.Д., Амбросьева Е.Д. Биохимия: Учебное пособие М.: Издательско-торговая корпорация «Дашков и К», 2009. с. 168.
5. Мажайский Ю.А., Тобратов С.А., Дубенок Н.Н., Пожогин Ю.П. Агроэкология техногеннозагрязненных ландшафтов. Смоленск. 2003. 384 с.
6. Орлов А.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. Ростов н/Д: «Феникс», 2000. 320 с.
7. Вальков, В.Ф. Очерки о плодородии почв / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. Ростов н/Д : Изд-во СКВНЦ ВШ, 2001. 240 с.
8. Околелова А.А. Желтобрюхов, А.С. Мерзлякова. Оценка состояния почвенного покрова в зоне влияния нефтехимических предприятий. // Проблемы региональной экологии. 2012. № 5. с. 59-61.
9. Околелова, А.А. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. / А.А. Околелова, В.Ф. Желтобрюхов. Волгоград. ВолгГТУ. 2013. 132 с.
10. Околелова А.А., Желтобрюхов Особенности определения и нормирования нефтепродуктов в почвах. // Естественно-гуманитарные исследования. 2013. № 1. С.12-18.
11. Околелова А. А. Желтобрюхов, А.С. Мерзлякова. Оценка почвенного покрова в зоне деятельности нефтехимических предприятий. Волгоград. ВолгГТУ. 2014. 132 с.
12. Околелова А. А. Желтобрюхов В.Ф., Егорова Г.С., Кастерина Н.Г., Мерзлякова А.С. Особенности почвенного покрова Волгоградской агломерации. Волгоград. ВГАУ. 2014. 224 с.
13. Завгородняя Ю.А., Бочарова Е.А., Кольцов Г.И. Определение уровня загрязнения почв углеводородами методом автоматизированной ускоренной экстракции в субкритических условиях. Экология и промышленность России. 2012. Февраль. С. 30-33.
14. Вальков, В.Ф. Почвоведение / В.Ф. Вальков, К.Ш. Казеев, С.И. Колесников. М.; Ростов- н/Д : МарТ, 2006. 496 с.
15. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высш. Шк, 2002. 334 с.
16. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв / Под ред. Д.С. Орлова, В.Д. Василевской. М., Изд-во МГУ, 1994. 272 с.
17. Другов Ю.С., Рогов А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб.: 2000. 250 с.
18. Другов, Ю.С., Рогов А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство: 2-е изд., перераб. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. с. 424.
19. Хомченко И. Г. Общая химия. М.: Новая волна. 2008. 464 с.
20. Баркан Я. Г. Органическая химия. М.: Высш. Школа. 1973. 552 с.
21. Опекунов А.Ю. Экологическое нормирование и оценка воздействия на окружающую среду. СПб.: Изд. СПбГУ, 2006. 260 с.
22. Ларина В.М. Проблемы нормирования органических загрязняющих веществ в почвах. Органо-минеральная матрица почв. Материалы Всерос. научн. конф. XIII Докучаевские молодежные чтения. 1-4 марта 2010. СПб. 2010. С. 83-84.
23. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. С. 323. 24.
25. Яковлев А.С., Никулина Ю.Г. Экологическое нормирование допустимого остаточного содержания нефти в почвах земель разного хозяйственного значения. Почвоведение. 2013. 2. С. 234-239.

References:

1. Khaustov A.P., Redina M.M. Environmental Protection in Crude Oil Production. Moscow, Delo Publishing House, 2006, 552 p.

2. Pikovsky Yu.I., Gennadiev A.N., Chernyansky S.S., Sakharov G.N. A Problem of Diagnostics and Regulation of Soil Contamination with Oil and Its Products. *Eurasian Soil Science*, 2003, № 9, pp. 1132-1140.
3. Glazovskaya M.A. *Geochemistry of Natural and Man-Made Landscapes of the USSR*. Moscow, Higher School Publishing House, 1988, 328 p.
4. Dmitriev A.D., Ambrosieva E.D. *Biochemistry*. Moscow, Dashkov & Co Publishing and Trading Corporation, 2009, p. 168.
5. Mazhaisky Yu.A., Tobratov S.A., Dubenok N.N., Pozhogin Yu.P. *Agroecology of technologically contaminated landscapes*. Smolensk, 2003, 384 p.
6. Orlov A.S., Bezuglova O.S. *Biogeochemistry*. Rostov-on-Don, Phoenix Publishing House, 2000, 320 p.
7. Val'kov V.F., Kazeev K.Sh., Kolesnikov S.I. *Essays on Soil Fertility*. Rostov-on-Don, Publishing House of North Caucasian Scientific Center of Higher School, 2001, 240 p.
8. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Merzlyakova A.S. *Of Soil Mantle of an Oil-Refining Enterprise Influence Zone*. *Problems of regional ecology*, 2012, № 5, pp. 59-61.
9. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F. *Oil Products in Soils and Methods for Their Analysis*. Monograph. Volgograd State Technical University Press, 2013, 132 p.
10. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F. *Features of Determination and Regulation of Oil Products in Soils*. *Natural and Humanitarian Studies*, 2013, № 1, pp. 12-18.
11. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Merzlyakova A.S. *Assessment of Soils in the Area of Oil Refineries Activity*. Volgograd State Technical University Press, 2014, 132 p.
12. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Egorova G.S., Kasterina N.G., Merzlyakova A.S. *Features of Volgograd Agglomeration Topsoil*. Volgograd State Agricultural University, 2014, 224 p.
13. Zavgorodnyaya Yu.A., Bocharova E.A., Koltsov G.I. *Soils contaminated with hydrocarbons and Methods for Determination of the Contamination Level by Automated Accelerated Extraction under Subcritical Conditions*. *Ecology and Industry of Russia*, February 2012, pp. 30-33.
14. Val'kov V.F., Kazeev K.Sh., Kolesnikov S.I. *Soil Science*. Moscow, Rostov-on-Don, MarT Publishing House, 2006, 496 p.
15. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N. *Ecology and Conservation of the Biosphere by Chemical Pollution*. Moscow, Higher School, 2002, 334 p.
16. *Soil and Environmental Monitoring and Soil Conservation*. Ed. by Orlov D.S., Vasilevskaya V.D. Moscow State University, 1994, 272 p.
17. Drugov Yu.S., Rogov A.A. *Environmental analysis for spilled oil and its products*, Saint-Petersburg, 2000, 250 p.
18. Drugov Yu.S., Rogov A.A. *Analysis of contaminated soil and hazardous waste. Practical guide, 2nd enlarged and revised ed.* Moscow, The BKL Publishers, 2007, p. 424.
19. Khomchenko I.G. *General chemistry*. Moscow, New Wave Publishing House, 2008, 464 p.
20. Barkan Ya.G. *Organic Chemistry*. Moscow, Higher School Publishing House, 1973, 552 p.
21. Opekunov A.Yu. *Ecological standardization and environmental impact evaluation*. St. Petersburg State University Press, 2006, 260 p.
22. Larina V.M. *Problems of organic pollutant normalization in soils. Organomineral soil matrix*. *Proceedings of XIII All-Russian Scientific Conference «Dokuchaev Youth Reading»*, 1-4 March 2010, St. Petersburg, 2010, pp. 83-84.
23. Maystrenko V.N., Klyuev N.A. *Ecological and Analytical Monitoring of Persistent Organic Pollutants*. Moscow, The BKL Publishers, 2004, p. 323.
24. *Neutralization of Contaminated Soils*. Monograph. Ed. by Yu.A. Mazhaisky. Ryazan, 2008, 528 p.
25. Pavlov B.A., Terentiev A.P. *The Course of Organic Chemistry*. Moscow, Chemistry Publishing House, 1972, 648 p.
26. Yakovlev A.S., Nikulina Yu.G. *Ecological Standardization of Permissible Oil Residual in the Soils of Different Economic Land Value*. *Eurasian Soil Science*, 2013, № 2, pp. 234-239.

УДК 631.4UDC 631.4

Определение нефтепродуктов в почве по фракциям

¹ Алла Ароновна Околелова

² Надежда Геннадьевна Кастерина

³ А.С. Мерзлякова

¹ Волгоградский государственный технический университет, Российская Федерация
40005, Волгоград, пр. Ленина, 28
доктор биол. наук, профессор
E-mail: allaokol@mail.ru

² Волгоградский государственный технический университет, Российская Федерация
400131, Волгоград, пр. Ленина, 28
Старший преподаватель, кандидат биологических наук
E-mail: kokorinaNG@yandex.ru

³ ЛукойлВолгоград нефтепереработка, Российская Федерация
аспирант
E-mail: denstev@mail.ru

Аннотация. В одном и том же почвенном образце в зависимости от метода определения НП и химических особенностей экстрагента получены совершенно различные результаты. Наибольшие значения НП при их анализе с помощью четыреххлористого углерода на приборе АН-2 могут свидетельствовать о наиболее полном определении их «валового» содержания. Экстракция гексаном при определении НП на «Флюорате» показала наименьшие значения из всех трех методов. Долю растворимых фракций, находящихся в подвижном состоянии или в растворенной фазе (по результатам их определения на «Флюорате», суммируя, можно назвать подвижной фракцией (НПп). Высокая доля НПп (больше 50 %) в верхнем слое почвы может служить диагностическим показателем постоянного поступления нефтепродуктов в почвенный покров. В результате автоклавирования при температуре до 170 °С и давлении в 1,5 атм легколетучие фракции испаряются (НПл). В незагрязненной целинной почве доля нефтепродуктов представляет собой органические соединения самой почвы. Летучие компоненты «нефтепродуктов» не определены. Это может явиться диагностическим показателем отсутствия токсикации почв.

Ключевые слова: нефтепродукты, светло-каштановая почва, валовое содержание нефтепродуктов, подвижна фракция, летучие компоненты нефтепродуктов, автоклавирование, инфракрасные спектры, промзона, санитарно-защитная зона, целина, четыреххлористый углерод, хлороформ, гексан.