

Министерство образования и науки Республики Калмыкия  
МОБУ «Троицкая средняя общеобразовательная школа»

Всероссийский конкурс юных исследователей окружающей среды  
имени Б.В. Всесвятского

Номинация: **Ландшафтная экология и геохимия**

Тема: «Влияние АЗС. Определение содержания нефтепродуктов в почве  
различными методами»

Автор:

Бакшудаева Екатерина Арсланговна  
учащаяся 10 «б» класса  
МОБУ «Троицкая СОШ»  
359180 с. Троицкое, ул.Победы, 75,75а

Руководитель:

Очирова Екатерина Георгиевна,  
учитель химии  
МОБУ «Троицкая СОШ»  
т. 89615446347, ochirova-eg@yandex.ru

с. Троицкое, 2025 год

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1 Литературный обзор	3
1.1. Понятие нефть и нефтепродукты	3
1.2. Влияние нефти и нефтепродуктов на почвенные экосистемы	4
1.3 Принцип работы автозаправочных станций, их влияние на окружающую среду	6
1.4 Методы определения нефтепродуктов в почве	9
2 Объекты и методы исследования	12
2.1. Объекты исследования	12
2.2. Методы исследования	13
2.2.1 Методы исследования почвогрунтов	13
3 Результаты исследований	17
3.1. Результаты анализа почв АЗС села Троицкое	17
Выводы	19
Список использованной литературы	20
Приложения	22

## **ВВЕДЕНИЕ**

Одним из источников поступления нефтепродуктов в окружающую среду является автотранспорт. В последние годы автомобильный парк России значительно увеличивается. В связи с этим, увеличилось число автозаправочных станций (АЗС). Как правило, расположение и их использование выполняется в отсутствии учета социально-природоохранных следствий и технико-экономического сопоставления вариантов, по этой причине они причиняют огромный ущерб окружающей среде.

Исследований почв в районе АЗС мало. Такое частично объясняется тем, что засорение почв нефтепродуктами в нашей стране никак не нормируется. Необходимо принимать во внимание, то, что в составе нефтепродуктов содержатся такие опасные вещества, как бензол, стирол, толуол, ксилол и бензапирен.

Основными методами количественного химического анализа, используемыми в наше время при нахождении нефтепродуктов являются гравиметрический, газохроматографический, ИК-спектроскопии и флуориметрический.

Цель работы – изучить влияние АЗС на загрязнение почвогрунтов прилегающих территорий к автозаправочным станциям села Троицкое различными методами. Для решения поставленной цели следует решить следующие задачи:

- 1) определить содержание нефтепродуктов в почве в районе АЗС;
- 2) определить содержание бенз(а)пирена в образцах почв;
- 3) провести анализ почвенной вытяжки на содержание солей.

## **ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

### **1.1. Понятие нефть и нефтепродукты**

В настоящее время смещение в худшую сторону экологической обстановки обусловлено засорением находящейся вокруг среды из-за утрат нефти при ее добыче, перевозке и переработке. Деятельность автомобильного транспорта и компаний нефтеперерабатывающей и нефтехимической индустрии, газообразные выбросы и сточные воды промышленных компаний, множественные разливы нефти и нефтепродуктов, вследствие аварий трубопроводов и нефтеналивных судов, аварий и пожарах в нефтеперегонных заводах, приводят к засорению воздуха, воды и почвы несравнимыми количествами сырой нефти и продуктов ее переработки, формируя значительную опасность экологии регионов России [24].

Нефть - ценное сырье, без которого невозможна прогрессивная цивилизация. Но процессы добычи, транспортировки, сохранения и переработки нефти и нефтепродуктов часто становятся источниками

загрязнения окружающей среды, что может привести к катастрофическим масштабам [4].

Под нефтепродуктами условно понимают основную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки – неполярные и малополярные углеводороды, не сорбирующиеся на оксиде алюминия. Установлено, что термин "нефтепродукты" имеет техническое и аналитическое значение. В техническом смысле нефтепродукты (НП) – это товарные сырые нефти, применяемые в разных типах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные и осветительные керосины, дизельное горючее, мазуты.

В России ПДК углеводородов нефти в воздухе рабочей зоны промышленных предприятий равна 10 мг/м<sup>3</sup>, в воде 0,3 мг/л. В почве и атмосферном воздухе населенных районов содержания нефтепродуктов не нормированы, однако имеются ПДК для определенных ароматических углеводородов и бензапирена в почве, а также ПДК для углеводородов разных классов в атмосферном воздухе и воздухе рабочей зоны [23].

В почвах нефть и нефтепродукты находятся в различных формах: в пористой среде; в парообразном и жидком легкоподвижном состоянии, в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе; в сорбированном состоянии, связанном на частицах горной породы или почвы, в том числе – гумусовой составляющей почв; в поверхностном слое почвы или грунта в виде плотной органоминеральной массы [6].

## **1.2. Влияние нефти и НП на почвенные экосистемы**

Смачивание нефтью и НП почвы изменяет химический состав, свойства и структуру почвы. В первую очередь это влияет на гумусовый горизонт, увеличивается концентрация углерода, усугубляется качество почв как питательного субстрата для растений. Гидрофобные концы нефти и НП усложняют приток влаги к корням растений, что приводит к физиологическим переменам последних. Продукты модификации нефти сильно меняют структуру почвенного гумуса, происходит повышение физической активности гумусовых компонентов и микроэлементов [9].

Совокупность почвенных бактерий дает ответ на нефтяное загрязнение уже после временного ингибирования повышением численности и усилением активности. По мере распада нефти и НП в почве всеобщее число бактерий близится к фоновым значениям, однако число нефтеокисляющих бактерий существенно превосходит те же группы в экологически чистых почвах [6].

В разных почвенно-климатических зонах концентрация нефти и НП в почве находится в зависимости от природных условий, возможностей этого вида почв к самоочищению, а в связи с огромным многообразием видов почв, не может быть единого признака загрязнения почв для всей территории

России, это взаимодействие с бактериями возможно определить только экспериментально.

Признаки почв, загрязненные нефтью и НП: изменяются водно-физические свойства и структура почв; наблюдается угнетение или деградация растительного покрова; происходит вымывание нефти и НП из почв в подземные или поверхностные воды; падает продуктивность сельскохозяйственных земель; нарушается природное равновесие в почвенном биоценозе; происходит вытеснение одним-двумя бурно произрастающими видами растительности остальных видов, ингибируется деятельность микроорганизмов; заметно увеличивается доля углерода нефти и НП в некарбонатном (органическом) углероде почв (до 10% и более от всего органического углерода).

Наименьшая степень содержания нефти и НП в почвах, выше которого начинается осложнение качества природной среды, возможно охарактеризовать нижним допустимым уровнем концентрации [23].

Уровень, когда процессы самоочищения сильно задерживаются и почва самостоятельно не может преодолеть загрязнение и деградирует, можно назвать верхним допустимым уровнем, или пределом потенциала самоочищения[9].

Приблизительным допустимым уровнем содержания нефти и нефтепродуктов в почвах предлагается считать нижний допустимый уровень загрязнения, при котором в данных природных условиях почва в течение одного года восстанавливает свою продуктивность. Для почв черноземного центра России нижняя граница слабого загрязнения нефтью – 3000 мг/кг может считаться допустимым уровнем. В то же время, по данным, полученным для России, специальные мероприятия по санации и восстановлению почв, загрязнённых нефтью, требуются, начиная с уровня 10 000 мг/кг.

**Бензпирен**, или бенз(а)пирен (БП) — ароматическое соединение полициклических углеводородов, элемент первого класса опасности [19]. Он образуется при сгорании углеводородного жидкого, твёрдого и газообразного горючего (в меньшей степени при сгорании газообразного). В окружающей среде скапливается в большей степени в почве, меньше в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает своё перемещение дальше в трофической цепи, при этом на каждой её ступени содержание БП в природных объектах возрастает на порядок.

Контролируется этот загрязнитель в природных объектах с помощью метода жидкостной хроматографии. Из-за мощной люминесценции его можно обнаружить и в малых концентрациях до 0,01 миллиардных долей люминесцентными методами в видимой части диапазона (в концентрированной серной кислоте — А 521 нм (470 нм); F 548 нм (493 нм)).

Бенз(а)пирен хорошо растворяется в неполярных органических растворителях, бензоле, толуоле, ксилоле, ограниченно растворяется в

полярных, практически нерастворим в воде. Структурная формула довольно проста: пять сочлененных в определенной последовательности бензольных колец (рис.1).

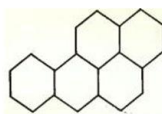


Рисунок 1. Структурная формула бензапирена

### Рис.1 структура бенз(а)пирена

ПДК для бенз(а)пирена определены для всех компонентов природной среды: почва - 0,02 мг/кг, атмосферный воздух - 0,1 мкг/100м<sup>3</sup>, поверхностные воды - 5 нг/дм<sup>3</sup>, донные отложения - 0,02 мг/кг. В нефтях содержание БП колеблется в очень широких пределах (от 250 до 8050 мкг/кг). Существует определенная оценка степени загрязнения почв БП:

- умеренная - до 20-30 нг/г,
- значительная - 31-100 нг/г,
- высокая - свыше 100 нг/г.

Продолжительность самовосстановления почвы при среднем уровне загрязнения оценивается периодом от 10 до 15 лет. Эти ПДК строго регламентированы [6]. При попадании бенз(а)пирена в почву меняются все ее свойства. В загрязненных почвах снижается кислотность почвенного раствора, сильно изменяется насыщенность окислительно-восстановительных ферментативных реакций [9].

### 1.3. Принцип работы АЗС, их влияние на окружающую среду

Автозаправочная станция – сооружение для снабжения (заправки) автомобилей, мотоциклов и других самоходных машин жидким топливом, маслом, водой и воздухом, а также для продажи фасованных нефтепродуктов, автопринадлежностей и запасных частей[3].

#### Виды автозаправочных станций:

Автозаправочные станции (АЗС) и пункты заправки техники (ПЗТ) делятся на несколько видов по назначению, конструктивному исполнению и особенностям использования. Основой всех видов заправочных пунктов являются небольшие мини-АЗС, включающие:

- резервуар емкостью до 30 м<sup>3</sup>,
- насосный агрегат для перекачки топлива или ТРК,
- трубопроводное оборудование,
- необходимые контрольно-измерительные приборы.

На этой основе возможно создание самых разных пунктов заправки – стационарных, модульных, контейнерных, мобильных.

### **По конструктивному исполнению АЗС бывают:**

1. Стационарные – классические АЗС с подземным расположением резервуаров для хранения топлива с пространственным разнесением резервуаров и топливораздаточных колонок (ТРК).

2. Блочные – АЗС с подземным расположением резервуаров для хранения топлива, технологическая система которых характеризуется установкой блока ТРК над блоком хранения топлива.

3. Контейнерные – АЗС с надземным расположением резервуаров для хранения топлива. Они характеризуются отдельным размещением ТРК и резервуара с технологическим оборудованием в контейнерах, выполненных как отдельные заводские изделия.

4. Модульные – АЗС с надземным расположением резервуаров для хранения топлива с пространственным разнесением ТРК и контейнера с топливом, выполненных в виде отдельных модулей: заправочного модуля и модуля хранения топлива.

5. Мобильные – АЗС с надземным расположением резервуаров для хранения топлива, технологическая система которых характеризуется размещением резервуара, ТРК и технологического оборудования на одном основании или в контейнере в виде единого заводского изделия.

6. Передвижные – это, как правило, мобильные АЗС, технологическое оборудование которых установлено на платформе транспортного средства и выполнено как единое заводское изделие.

По способу размещения резервуаров все заправочные пункты можно разделить на три категории: с подземным расположением (традиционные – классические и блочные АЗС); с наземным расположением (контейнерные и модульные АЗС); с расположением на транспортном средстве (передвижные АЗС).

Наконец, по уровню автоматизации существуют:

Автоматические АЗС – это такие автозаправки, где во всем процессе участвует только водитель без обслуживающего персонала, данные по персональному и количественному учету поступают в единый центр (например, через систему ГЛОНАСС) и обрабатываются.

Полуавтоматические АЗС – это пункты, где процесс заправки (слива) отличается от предыдущего тем, что данные по персональному и количественному учету фиксируются непосредственно на АЗС (например, в диспетчерской) [1].

### **Резервуары и оборудование.**

Конструкция резервуара и технология его эксплуатации должны быть герметичными в течении 10 и более лет. Для этого, резервуар оборудуется специальными системами, позволяющими своевременно обнаружить утечку и принять меры. Обычные АЗС имеют в своем наборе три четыре вида бензина и дизельное топливо. Дизельное топлива (ДТ) – жидкий продукт, используется как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания, а

также и в газодизелях. Обычно под этим термином понимают топливо из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти [7]. Бензин – горючая смесь легких УВ с температурой кипения от 30 до 200 °С.

### **Влияние АЗС на окружающую среду.**

Экологический ущерб производственной деятельности проявляется непосредственно во многих явлениях: загрязнение почвы, воды, атмосферы, что ведет к значительному ухудшению здоровья, способствует снижению качества и сокращению жизни населения. Ежегодно, из-за воздействия вредных веществ загрязняющих воздух наблюдается 1700-2700 разновидностей рака. В последние годы наблюдается тенденция роста раковых заболеваний, лейкемии, болезни органов дыхания, астмы, различных видов аллергии, сердечно-сосудистых заболеваний, болезни печени, желчного пузыря, органов чувств. Особенно тревожный показатель – младенческая смертность [2].

Значительная часть вредных компонентов накапливается на территориях резервуарных парков АЗС и полотное дороги и прилегающих территориях на высоте до полутора метров. Именно до этой отметки поднимаются тяжелые токсичные фракции, которыми дышат люди.

Важно также то, что преимущественное количество АЗС размещается в населенных пунктах с высокой плотностью застройки и значительной концентрацией автотранспорта [2].

Основными отрицательными экологическими аспектами эксплуатации АЗС являются: загрязнение воздуха, привносимое за счет испарения топлива; загрязнение воды, привносимое за счет пролива топлива, и его смыв за счет атмосферных осадков, а также стоков, образующихся после мойки оборудования и территории АЗС.

Основные причины утечек нефтепродуктов на АЗС: переполнение резервуаров при сливе нефтепродуктов из автоцистерн; разъединение соединений в технологических обвязках и поломки в напорно-всасывающих трубопроводах резервуаров; переполнение топливных баков при заправке автомобилей; аварии на трубопроводах и обвязках колонок в результате старения металла; неисправности раздаточных кранов и повреждения напорных рукавов; износ оборудования по мере выработки нормативного ресурса; недостаточный уровень технической подготовки и дисциплины обслуживающего персонала; недостаточный надзор за соблюдением правил эксплуатации АЗС и оборудования [1]. Наибольшая масса выбросов паров бензина приходится на процесс слива бензина в емкости АЗС и заправку автомобилей [8].

В соответствии с действующей нормативной документацией выбросы паров реализуемого топлива (углеводородов) для АЗС России нормируются по следующим ингредиентам:

– дизельное топливо: сероводород и углеводороды предельные С12-С19;

– неэтилированный бензин: смесь углеводородов С1-С5, смесь углеводородов С6-С10, амилены, бензол, ксилол, толуол и этилбензол.

Как показали проведенные расчеты выбросов и анализ результатов инструментальных замеров на источниках загрязнения атмосферы на действующих АЗС на территории г. Вологды и Вологодской области, наиболее значимые загрязнители, которые необходимо учитывать при оценке воздействия выбросов действующих автозаправочных станций на атмосферный воздух: амилены, бензол, толуол и этилбензол; остальные 5 нормируемых веществ, присутствующих в выбросах, согласно действующим нормативным документам АЗС ООО «ЛУКОЙЛ-Волганефтепродукт», не являются источником воздействия на среду обитания и здоровье человека (по химическим факторам загрязнения атмосферного воздуха), поскольку уровни создаваемого загрязнения за пределами промплощадки не превышают 0,1 ПДК [8].

#### **1.4. Методы определения НП в почве и в воде**

В настоящее время существуют новые российские методики определения НП в почве, утвержденные на федеральном уровне и включенные в Государственный реестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды, допущенных для государственного экологического контроля и мониторинга. По согласованию с Госстандартом (Комитет по техническому регулированию - Росстандарт) России реестр ведет Госкомэкология (Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды) России [22].

Необходимо отметить, что применение официальных методик, основанных на ИК-спектроскопии, может стать проблематичным, поскольку по Распоряжению Правительства РФ от 26.11.99 г. №1980-р на территории России с 01.07.2000 г. были разработаны неотложные мероприятия по поэтапному сокращению производства и потребления четыреххлористого углерода, как озоноразрушающего вещества.

#### **Методика определения суммарного содержания нефтепродуктов в почве, внесенная в Государственный реестр.**

Данная методика предусматривает флюориметрическое определение суммарного содержания нефтепродуктов в почве на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М». Диапазон измеряемых концентраций 0,005-20 мг/г [17].

Основные этапы работы при использовании «Флюорат 02-3М»: подготовка реактивов, необходимых для анализа, проверка их чистоты и оценка их пригодности к работе; подготовка лабораторной посуды, которую также необходимо проверить на качество промывки; качество промывки; экстракция определяемого компонента органическим растворителем или связывание его с реагентом; в некоторых случаях: реэкстракция в водные растворы; проверка работы анализатора при помощи градуировочных растворов; измерение интенсивности флуоресценции и получение значений

концентрации в аликвоте; обработка полученных данных, расчет погрешности.

Характерными особенностями флуоресцентных методов являются: сокращение времени, затраченного на анализ; сокращение расходов; низкие пределы определения; высокая селективность, обеспечиваемая набором светофильтров; широкая номенклатура показателей; многофункциональность прибора. Для метода флуоресценции отбирается 100 мл пробы и в качестве экстрагента 10 миллилитров гексана.

Анализатор жидкости «Флюорат 02-3М» относится к категории современных приборов, для которых после проведения процесса градуировки прибора нет необходимости в построении калибровочного графика. Это связано с тем, что установленная в анализаторе программа после измерения интенсивности флуоресценции растворов с заданной концентрацией просчитывает калибровочную кривую и вводит ее в память прибора. Показатели прибора после применения расчетных формул переводятся в окончательный результат, обозначающий содержание искомого компонента в единице объема или массы.

**Хроматографические методы определения НП в почве.** Анализ загрязненных почв на содержание НП хроматографическими методами (ГХ, ВЭЖХ, ТСХ) является самым информативным и позволяет не только определить суммарное содержание этих приоритетных загрязнителей, но и идентифицировать индивидуальные органические соединения в сложных смесях углеводородов нефтяного происхождения [21].

**Газовая хроматография.** Традиционные газохроматографические методики определения НП в почве сводятся к следующему. Пробу почвы высушивают на воздухе до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, после чего отсеивают фракцию с диаметром частиц 1 мм и образец в количестве 1 – 2 г экстрагируют 150 мл н-гексана в течение одного часа. Полученный экстракт очищают на стеклянной колонке для жидкостной хроматографии с оттянутым нижним концом, заполненной оксидом алюминия [22].

После пропускания экстракта через колонку с оксидом алюминия его сушат безводным сульфатом натрия и удаляют избыток растворителя упариванием экстракта в фарфоровой чашке при комнатной температуре до объема 5 – 10 мл, а затем в тех же условиях выпаривают гексановый экстракт до объема 1 мл. Аликвотную часть полученного экстракта ( 3 – 5 мкл) анализируют методом ГХ в тех же условиях, что и при определении НП в воде методом газовой хроматографии .

Эта методика дает возможность не только с достаточной степенью надежности определять в почве сумму нефтяных углеводородов, но и точно идентифицировать типы (виды) различных нефтепродуктов (бензин, керосин, дизельное топливо, моторные масла, мазут.

**Жидкостная хроматография.** Достоинство подобных методик на основе ВЭЖХ в том, что нет необходимости предварительно отделять полярные соединения на колонке с  $Al_2O_3$ , так как все полярные органические соединения пробы отделяются от неполярных углеводородов (которые и являются собственно нефтепродуктами) в процессе хроматографирования на аналитической колонке жидкостного хроматографа [21].

Как правило, для разделения целевых компонентов в ВЭЖХ используются различные сорбенты на основе силикагеля. Это позволяет осуществлять групповую идентификацию нефтяных углеводородов и устанавливать тип НП. С помощью ВЭЖХ определяют углеводороды  $C_5 - C_{10}$  (парафины и изопарафины) в почвах вблизи предприятий нефтеперерабатывающего комплекса [19]. Экспериментами доказано, что для легких и тяжелых нефтепродуктов лучше всего подходит в качестве экстрагента – н-гексан.

**Методика ИК спектрометрического определения нефтепродуктов в почве.** Общими принципами всех методов являются извлечение суммы неполярных и малополярных углеводородов из почвенного образца органическим растворителем и определение их концентрации в растворе с предварительной очисткой элюатов или без нее.

Предварительную очистку выделенных нефтепродуктов от примесей, мешающих определению соединений, проводят хроматографическими методами (в тонком слое, на бумаге, в колонке). Наиболее точными и универсальными методами являются газожидкостная хроматография или инфракрасная спектроскопия. В табл. 1 приведены соответствующие цвета люминесценции в зависимости от вида нефтепродукта.

Таблица 1

Цвет люминесценции капиллярных вытяжек нефти и различных нефтепродуктов

Цвет люминесценции капиллярной зоны	Нефтепродукты
Синий, голубой (яркий)	Дизельное масло, дизельное топливо, легкая нефть
Голубовато-серый (тусклый)	Нефтепродукты на начальной стадии окисления
Светло-желтый, желтый	Дизельное масло, отработанное, моторное топливо, нефть малосмолистая
Светло-коричневый, коричневый	Мазут топливный, нефть смолистая
Темно-коричневый	Битум, асфальт

Данный метод определения нефтепродуктов в почве основан на экстракции нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеродом с одновременной очисткой элюатов на окиси алюминия в колонке. Концентрации углеводородов в пробе определяются ИК спектрометрическим методом (ИКС).

ИКС метод основан на измерении интенсивности С-Н-связей: метиленовых -  $\text{CH}_2$  и метильных -  $\text{CH}_3$  групп в области с длиной волны 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ . Количественное определение нефтепродуктов проводят по калибровочным графикам, полученным на основании искусственной смеси углеводородов.

Для определения содержания битуминозных веществ в объектах окружающей среды используется люминесцентный метод, который базируется на пропорциональной зависимости между концентрацией люминесцирующего вещества и интенсивностью люминесценции в области малых концентраций. Чувствительность ИКС метода определения нефтепродуктов в почве составляет 0,02 г/кг воздушно-сухой навески.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами нашего исследования были выбраны 3 АЗС, расположенных на территории села Троицкое. Все АЗС по уровню автоматизации относятся к обычным АЗС, по конструктивному исполнению - контейнерные АЗС. За день в среднем на АЗС обслуживается от 50 до 200 машин. Все перечисленные АЗС в качестве горючего используют бензин и дизельное топливо (рис.2.).

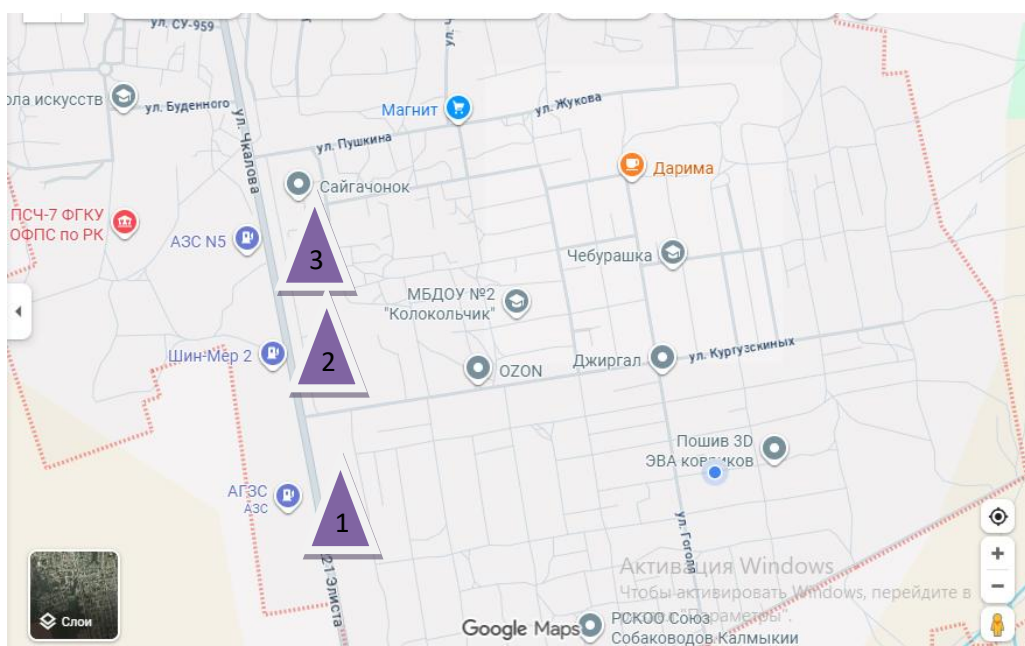


Рис. 2. Схема расположения АЗС с.Троицкое

1 – АЗС «Вибойл», 2-АЗС "Шин-Мер", 3-АЗС "Альянс".

На территории АЗС были отобраны пробы светло-каштановых почвогрунтов на глубине 0-20 см. Три автозаправочных станций расположены в черте села Троицкое, справа от трассы Р-22 "Волгоград-Элиста".

Таблица 2

### Расположение АЗС

№	Название АЗС	Расположение
1	"Вибойл"	Село Троицкое, улица Пушкина,4, а/д "Волгоград-Элиста"(Р-22),справа
2	"Шин-Мер"	Село Троицкое, территория Южная промзона ,1 а/д "Волгоград-Элиста"(Р-22),справа
3	"Альянс"	Село Троицкое, ул 50лет Победы,АЗС№1 а/д "Волгоград-Элиста"(Р-22),справа

В пробах почв были определены содержания нефтепродуктов и бензапирена, а также проведен анализ водной вытяжки из почвы.

## 2.2. Методы исследования

### 2.2.1. Методы исследования почвогрунтов

Определение содержания нефтепродуктов в пробах почв проводилось флюориметрическим и гравиметрическим методами. Определение бензапирена методом ВЭЖХ.

#### **Флюориметрический метод определения нефтепродуктов в почве**

**Сущность метода:** метод основан на экстракции нефтепродуктов гексаном и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости Флюорат – 02-3 М.

#### **Перечень необходимых материалов, оборудования, реактивов.**

Анализатор жидкости «Флюорат – 02-3 М».Конические колбы со шлифом.

Колбы мерные на 25, 50 см<sup>3</sup> для приготовления градуировочных растворов. Цилиндры мерные на 50, 100 см<sup>3</sup>. Гексан х.ч.; ос.ч. Вода дистиллированная. Государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (С = 1 мг/см<sup>3</sup>) – для градуировки анализатора. Воронка химическая. Фильтры обеззоленные «красная лента». Пипетки градуированные 10 см<sup>3</sup>. Пробирки со шлифом 25 см<sup>3</sup>. Аппарат универсальный для встряхивания проб жидкостей. Весы аналитические.

### Выполнение измерения массовой доли нефтепродуктов в почве

Пробы почв, высушенные до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке. Просеивают через сито с размером ячейки – 1 мм. Величину навески почвы определяют по табл.3.

Таблица 3

#### Определение величины навески почвы

Тип почв	Ожидаемое содержание нефтепродуктов, мг/г	Масса навески, г
Незагрязненные и слабозагрязненные почвы	Менее 0,1	1,0
Почвы, грунты в черте города и возле промышленных объектов	0,1 – 1,0	0,5
Сильнозагрязненные почвы	Более 1,0	0,2

Взвешенные навески почв помещают в сухие конические колбы. К каждой пробе при помощи пипетки добавляют 10 см<sup>3</sup>гексана и экстрагируют в течение 15 минут на встряхивателе. Полученные экстракты отфильтровывают через фильтр «красная лента» в пробирки на 25 см<sup>3</sup>, ополаскивают еще 5 см<sup>3</sup> и промывают им почву на фильтре, объединяя фильтраты. Затем полученные растворы доводят гексаном до метки, перемешивают и измеряют концентрацию нефтепродуктов на приборе. Полученные результаты записывают в рабочий журнал.

#### Обработка результатов измерений

$$X = \frac{(C_{изм} - C_г) \cdot V_г \cdot K_1}{m_{пр}}$$

$X_{пр}$  – содержание нефтепродуктов в пробе почвы, мг/г;

$C_{изм}$  – концентрация нефтепродуктов в гексановом экстракте, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_г$  – концентрация нефтепродуктов в гексане, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_г$  – конечный объем гексанового экстракта, дм<sup>3</sup>;

$m_{пр}$  – масса навески почвы, г;

$K_1$  – коэффициент разбавления экстракта, если экстракт не разбавлен, то  $K_1 = 1$ .

#### Гравиметрический метод определения нефтепродуктов в почве

Метод основан на извлечении нефтепродуктов из проб почв путем экстракции хлороформом, очистке экстракта колоночной хроматографией на оксиде алюминия после замены растворителя на гексан, определении

массовой доли нефтепродуктов в пробе почв взвешиванием после упаривания растворителя.

**Перечень необходимых материалов, реактивов и оборудования.**  
Гексан х.ч. Хлороформ х.ч. Оксид алюминия для хроматографии х.ч. Бумага фильтровальная лабораторная. Вата стеклянная. Фарфоровая ступка. Колонка для хроматографии. Воронка химическая. Коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Сито с диаметром отверстий 1 мм. Баня песочная. Стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Плитка одноконфорочная. Весы.

Выполнение измерения массовой доли нефтепродуктов в почве

Пробы почв, высушенные до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке. Просеивают через сито с размером ячейки – 1 мм.

Отбирают навески массой 10 г и помещают в сухие конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Затем к каждой пробе добавляют по 10 см<sup>3</sup> хлороформа и экстрагируют в течение 30 мин. Процедуру повторяют 4 раза, до получения бесцветного экстракта. Далее экстракт фильтруют, полученный фильтрат ставят на песочную баню для упаривания. Упаривание растворителя прекращают, когда в колбе остается от 20 до 25 см<sup>3</sup> жидкости. Содержимое каждой колбы сливают в пронумерованные стаканчики объемом 50 см<sup>3</sup> соответствующие каждой пробе, колбу ополаскивают порциями хлороформа по 10 см<sup>3</sup>, сливая их в соответствующий стакан. Данные стаканчики ставим в вытяжной шкаф для испарения растворителя.

Затем проводят очистку экстракта. Пронумеровывают стаканчики (1, 2, 3, 4, 5), взвешивают на аналитических весах. Результат взвешивания записывают в рабочий журнал. Взвешенные стаканчики ставят под носик подготовленной хроматографической колонки. Вносят в верхнюю часть колонки от 5 до 10 см<sup>3</sup> гексана для смачивания. Оставшийся остаток после испарения хлороформа растворяют в 20 см<sup>3</sup> гексана и переносят в колонку. Стакан ополаскивают 2 раза порциями гексана по 10 см<sup>3</sup>. Фильтрацию проводят самотеком. Далее проводят измерение массы нефтепродуктов, извлеченных из пробы почв. После завершения фильтрации, пронумерованные стаканчики помещают в вытяжной шкаф. Гексан испаряют при комнатной температуре. После полного испарения гексана, пронумерованные стаканчики взвешивают на аналитических весах, результаты взвешивания записывают в рабочий журнал.

#### **Обработка результатов измерений**

$$X = \frac{M_2 - M_1}{P}$$

X – содержание нефтепродуктов в пробе почвы, мг/кг;

M<sub>2</sub> – масса стакана с остатком после удаления гексана, г;

M<sub>1</sub> – исходная масса стакана, г;

P – масса навески, г.

## **Определение массовой доли бенз(а)пирена в почве методом высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ)**

Метод заключается в экстрагировании хлористым метиленом бенз(а)пирена из проб почв, концентрировании экстракта и его очистке методом колоночной хроматографии с последующим количественным определением бенз(а)пирена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием.

### **Перечень устройств, материалов и реактивов.**

Хроматограф жидкостной «Люмахром». Колбы круглодонные вместимостью 50, 100 см<sup>3</sup>. Хроматографическая колонка. Сито с размером ячейки 1 мм. Бюкс (стаканчик для взвешивания). Воронки химические диаметром 2 и 6 см. Колбы плоскодонные вместимостью 100 см<sup>3</sup> с пришлифованной пробкой. Стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Фарфоровая ступка с пестиком. Фильтры бумажные «красная лента». Аппарат универсальный для встряхивания проб жидкостей. Установка для перегонки растворителей, состоящая из круглодонной колбы вместимостью 50 или 100 см<sup>3</sup>, дефлегматора, насадки и холодильника. Ацетонитрил для жидкостной хроматографии, ос.ч. Вода дистиллированная. Гексан, классификация «ч.д.а.». Натрий серноокислый, безводный, х.ч. Хлористый метилен, «ч.д.а.». Оксид алюминия для хроматографии.

### **Выполнение измерений**

#### **Экстракция бенз(а)пирена из пробы**

Навеску массой 1 г помещают в коническую колбу объемом 100 см<sup>3</sup>, заливают 15 – 20 см<sup>3</sup> хлористого метилена и неплотно закрывают стеклянной пробкой. Колбу помещают на перемешивающее устройство и перемешивают в течение 30 мин. Полученный экстракт декантируют через бумажный фильтр «красная лента» в колбу для отгонки растворителя. К анализируемому образцу приливают еще 15 см<sup>3</sup> хлористого метилена и экстракцию повторяют в течении 10 мин. Осадок на фильтре промывают 5 – 7 см<sup>3</sup> хлористого метилена.

Объединенные экстракты упаривают до объема 1 – 2 см<sup>3</sup>, к остатку приливают 3 – 5 см<sup>3</sup> гексана и вновь упаривают до объема менее 0,5 см<sup>3</sup> (но не досуха).

#### **Элюирование бенз(а)пирена**

К полученному сконцентрированному экстракту добавляют гексан до объема 1,5 – 2 см<sup>3</sup> и полученный раствор количественно переносят на хроматографическую колонку, используя для ополаскивания сосуда 2 – 3 см<sup>3</sup> гексана. Колонку промывают 20 см<sup>3</sup> гексана, отбрасывая выходящий из колонки элюат. Затем элюируют бенз(а)пирен 30 см<sup>3</sup> смесью хлористого метилена и гексана. Весь элюат собирают в колбу для упаривания и упаривают досуха в вакууме лабораторного насоса при температуре 40 – 50 °С. Сухой остаток растворяют в 2 мл подвижной фазы, тщательно обмывая

стенки сосуда, выдерживают перед измерениями не менее 15 минут. Полученный таким образом раствор будет называться концентратом пробы.

Отбирают 1 см<sup>3</sup> концентрата пробы и приливают к нему 9 см<sup>3</sup> подвижной фазы, перемешивают и проводят хроматографический анализ.

Для общей характеристики почв проводился анализ водной вытяжки из почв. Водная вытяжка - соотношение почва: вода –1:5, определяли сухой остаток, т.е. суммы водорастворимых веществ, катионы (Ca, Mg,) и анионы (Cl, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>). Анионы: хлориды в водной вытяжке определяли титриметрически: 0,1н. раствором нитрата серебра в присутствии индикатора хромата калия, гидрокарбонаты определяли титрованием 0,1н. раствором HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого.

Катионы кальция и магния определяли (ГОСТ 26428) трилонометрически: вначале сумма катионов кальция и катионов магния титрованием 0,1н. трилоном Б в присутствии аммонийного буфера и индикатора хромогена черного, затем катионы кальция титрованием 0,1н. трилоном Б в щелочной среде в присутствии индикатора мурексида, а катионы кальция находили по разнице. Определение катионов натрия в почве определяли по разности между суммой (выраженной в мэкв/100 г почвы) анионов и катионов, а также пламенно-фотометрическим методом при длине волны 590 нм.

Таблица 4

Физико-химические методы исследования почв

Метод определения	Определяемый показатель
Гравиметрический	сухой остаток, нефтепродукты
Титриметрический	Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
Флуориметрический	Нефтепродукты

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 3.1. Результаты анализа почв АЗС с.Троицкое

В результате исследования водной вытяжки почв исследуемых территорий АЗС было выявлено: концентрация кальция изменяется в пределах от 32,5 до 60,0 мг/кг. Максимальная концентрация обнаружена в пробе № 2 АЗС «Вибойл», минимальная в пробе № 3.

Содержания кальция и магния варьирует от 2,5 до 5,0 мг/кг. Причем, максимальная концентрация обнаружена в двух пробах, под номерами 1 и 3, а минимальная концентрация в пробе №2 - АЗС «Вибойл». Максимальная концентрация анионов гидрокарбонат-ионов и хлорид-ионов обнаружена в пробах АЗС «Вибойл» и АЗС «Шин-Мер», сухой остаток максимальный также в пробах АЗС «Шин-Мер», что свидетельствует о сильном засолении.

Результаты исследования водной вытяжки проб почв АЗС  
село Троицкое

№ п/п	Параметры	Ca <sup>2+</sup> , мг/кг	Ca <sup>2+</sup> и Mg <sup>2+</sup> , мг/кг	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг	Cl <sup>-</sup> , мг/кг	Сухой остаток, мг/кг
1	АЗС «Альянс»	45,0	5,0	5,20	5,0	0,005
2	АЗС «Вибойл»	60,0	2,5	7,5	6,3	0,261
3	АЗС «Шин-Мер»	32,5	5,0	7,17	8,8	1,000

Содержание нефтепродуктов в почве варьирует от 53,9 до 500,1 мг/кг (табл.6). Возможно, такая высокая вариативность зависит от срока эксплуатации АЗС. Вероятно, это можно объяснить достаточно большой нагрузкой территории АЗС автотранспортом (фото 1-4).

Кроме этого, нами для идентификации источников загрязнения, был проведен анализ почв на содержание бенз(а)пирена. В России нормирование содержания канцерогенных углеводородов в природных объектах осуществляют по бенз(а)пирену - это очень сильный канцероген и мутаген. В России ПДК бенз(а)пирена в почве – 0,02 мг/кг, в воде – 1нг/дм<sup>3</sup>.

Определение бенз(а)пирена проводится по аттестованной методике ПНД Ф 16.1:2:2:2:3.39-03. Хроматографирование проводится при температуре 20<sup>0</sup>С на колонке фирмы «Люмохром». В качестве подвижной фазы был использован градиент ацетонитрил-вода.

Результаты хроматографического исследования проб почвы на содержание бенз(а)пирена показали, что только в одной пробе обнаружен данный токсикант, в пробе АЗС «Вибойл». Причем содержание его в пробе АЗС «Викойл» равно ПДК.

Таблица 6

Содержание нефтепродуктов и бенз(а)пирена в пробах почв АЗС  
с.Троицкое

№	Параметры	НП, мг/кг	Бенз(а)пирен, мг/кг
1	АЗС «Альянс»	500,1	0
5	АЗС «Вибойл»	53,9	0,02
9	АЗС «Шин-Мер»	213,8	0

На хроматограммах хорошо показано что идентификация бенз(а)пирена была произведена в пределах 22 – 23 минуты(рис.3). Хроматограммы двух проб, в которых не обнаружен данный загрязнитель представлены в приложении 1.

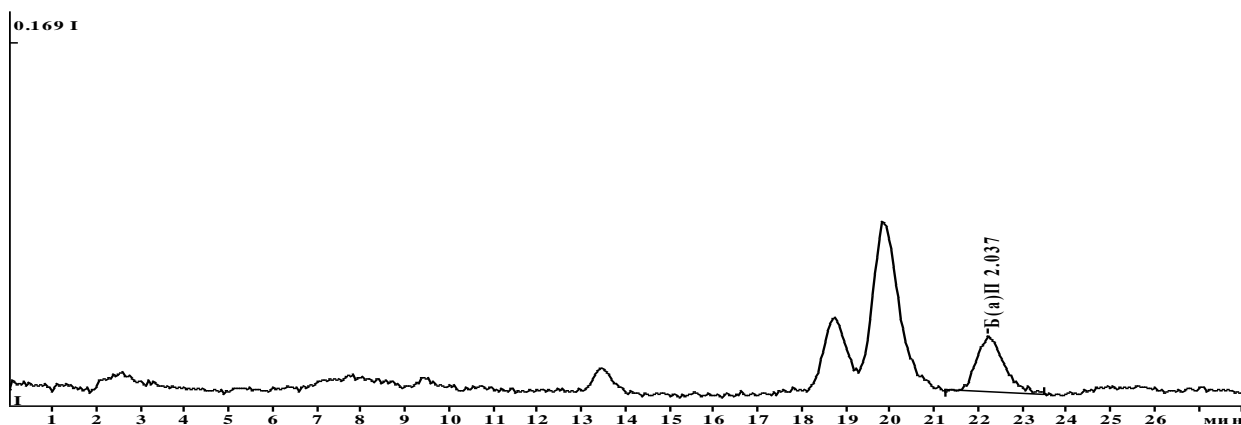


Рис. 3. Хроматограмма определения бенз(а)пирена в пробе АЗС «Вибойл»

#### **Выводы:**

1. В исследуемых пробах почв, отобранных с автозаправочных станций села Троицкое содержание нефтепродуктов варьирует от 53,9 до 500,1 мг/кг. Возможно, такая высокая вариативность зависит от срока эксплуатации АЗС и повышенной ежедневной проходимости автомашин.

2. При изучении данных проб методом высокоэффективной жидкостной хроматографии только в одной пробе обнаружен такой сильный токсикант, как бенз(а)пирен, в пробе АЗС «Вибойл». Причем содержание его в пробе АЗС «Вибойл» равно ПДК.

3. Для исследуемых проб почв в районе АЗС характерно высокое содержание солей, сухой остаток достигал 1мг/кг, из анионов преобладают ионы хлора – до 8,8 мг/кг.

Таким образом, для определения нефтепродуктов в почве в районе автозаправочных станций необходимо использовать комплекс из нескольких методов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батури́н В.Е. Автомобиль и инфраструктура города / В.Е. Батури́н // Сб. трудов НАПКС, 2007. - № 18. - С. 99 – 103.
2. Бе́ляев А.Ю. Влияния автозаправочных станций (АЗС) на геологическую среду. Изд-во «Московский государственный строительный университет», 2003. – С. 26 – 35.
3. Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — Третье изд. — М. : Советская энциклопедия, 1969—1978.
4. Давыдова С.Л. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды / С.Л. Давыдова, В.И. Тагасов.-М.: Изд-во РУДН, 2004.- 131с.
5. Зволинский В.П., Батовская Е.К., Черных Н.А. Влияние нефти и нефтепродуктов на свойства почв и почвенные микроорганизмы // Агрохимический вестник.-2005.-№2.-С. 22-25.
6. Звягинцев Д.Г., Гузеев В.С., Левин С.В. Диагностические признаки различных уровней загрязнения почв нефтью // Почвоведение.- 1989.-№1.
7. Зоря Е.И., Никитин О.В., Карпов В.А. Нефтепродуктообеспечение. Автозаправочная техника. Учебное пособие.- М.:ООО "Издательский дом Недра",2010. -191с. :ил.
8. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Промышленно-транспортная экология:Учеб. для вузов / Под ред. В.Н. Луканина.-М.:Высш.шк.,2001. - 273с.:ил.
9. Мотузов Г.В. Экологический мониторинг почв. / Г.В. Мотузов, О.С. Безуглова. – М.: Академический проспект, 2007. - 232 с.
10. Панов Г. Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г.Е. Панов, Л.Ф. Петряшин, Г.Н. Лысяный. - М.: Недра, 1986. - 244 с.
11. Сапронова З.Д. Влияние объектов инфраструктуры автотранспорта на окружающую природную среду городов / З.Д. Сапронова, С.П. Муровский // Строительство и техногенная безопасность: сборник научных трудов-2006.-№15-16.- С. 122-128.
12. Халимов Э.Н. Экологические и микробиологические аспекты повреждающегося действия нефти на свойства почвы. / Э.Н.Халимов, С.В. Левин, В.С. Гузеев. // Вестник МГУ. Сер.17.1996.№2. – С. 59-64.
13. Шалай В.В. Проектирование и эксплуатация нефтебаз и АЗС. Учебное пособие. / В.В. Шалай – Омск: Издательство ОмГТУ, 2010. – 296 с.
14. Трофимов С. Я. Влияние нефти на почвенный покров и проблема создания нормативной базы по влиянию нефтезагрязнения на почвы. / С.Я.

Трофимов, Я.М. Алмасова, Д.С. Орлов и др. // Вестник МГУ. Сер. 17.2000 №2. - С. 30-40.

15. Орлов Д.С., Алмасова Я.М. Охрана почв от химического загрязнения. / Д.С. Орлов, Я.М. Алмасова.- М.:МГУ. 1989. -100с.

16. Бакинова Т.И. Почвы Калмыкии. // Т.И. Бакинова, Н.К. Дудаков, Н.П. Воробьева и др. -Элиста: АПП ДЖнгар.-1996. - 120с.

17. Методические указания определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом. РД 52.18.647-2003 (утв. Росгидрометром 18.03.2003).

18. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости "Флюорат-02". ПНД Ф 16.1.21-98.

19. Методика выполнения измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах, грунтах и осадках сточных вод методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). ФР.1.31.2005.01725.

20. Методика выполнения измерений массовой концентрации бенз(а)пирена в воде методом ВЭЖХ. ВИ 03-06от-13-01-2011.

21. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов : практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. -2-е изд., перераб. и доп.- М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011.- 270 с.: ил.,табл.; 24см.- (Методы Химии).

22. Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф. Нефтепродукты в почвах и методы их анализа. Волгоград: Изд-во Волг.ГТУ, 2013.- 132с.

23. Околелова А.А., Безуглова О.С., Кастерина Н.Г. Нефтепродукты в почве. Терминология и проблемы учета // Живые биокосные системы".- 2013.- №4. URL: <http://www.gbks.ru/archive/issue-4/article-16/>

24. 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.

25. Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. /Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова и др., 1991. - 303с.

26. ГОСТ Р 51797-2001. Метод определения содержания нефтепродуктов.

27. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа. М.: СЭВ, 1987, С.550.

# Приложения

## Исследования бенз(а)пирена в пробах почв

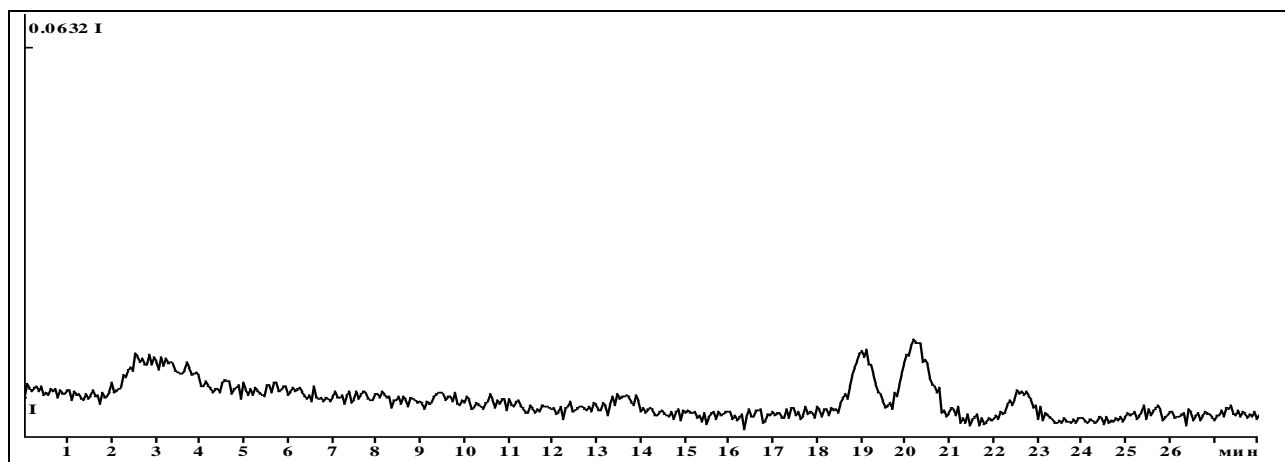


Рис.4. Хроматограмма пробы АЗС "Альянс"

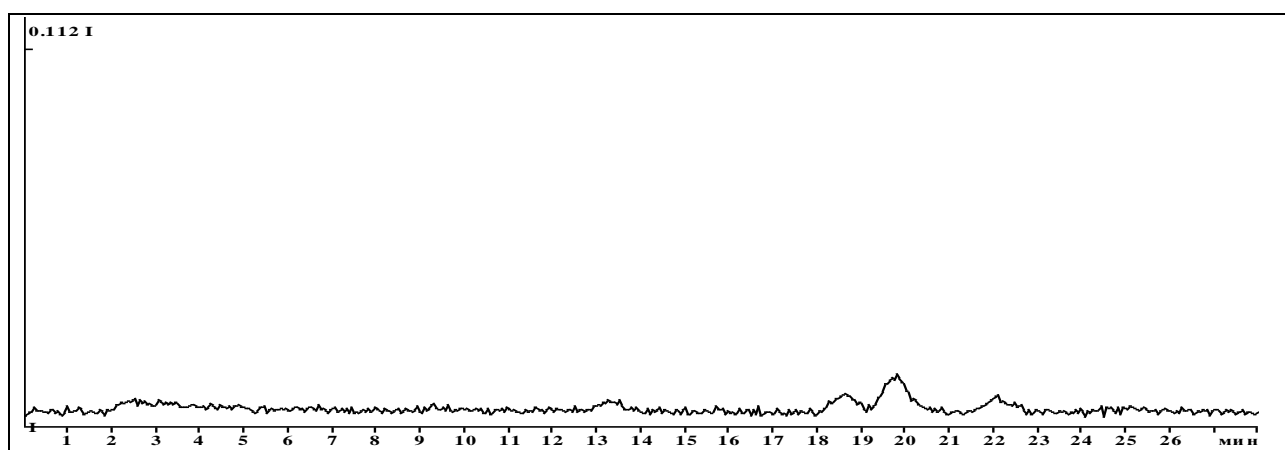


Рис. 5. Хроматограмма пробы АЗС "Шин-Мер"

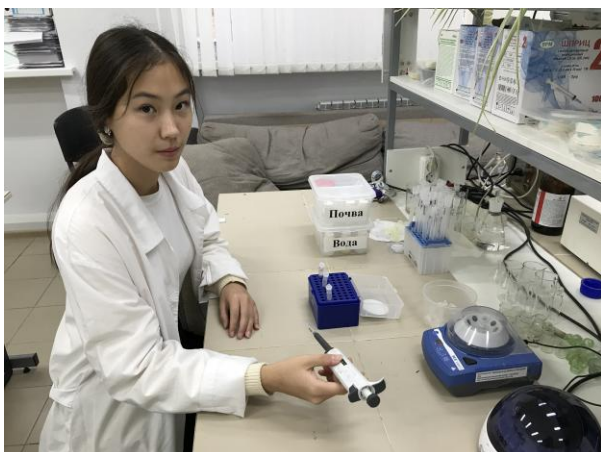


Фото 1. Подготовка проб почв к анализу.



Фото 2 Измерение массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов на анализаторе жидкости «Флюорат-02-3М».



Фото 3 Резервуары для хранения топлива, АЗС «Вибойл»



Фото 4 Наблюдение факторов прямого действия - загрязнение воздуха