

УДК 631.4

**ПРОЦЕССЫ РАСТВОРЕНИЯ И ТЕРМОДЕСОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ
В СВЕТЛО-КАШТАНОВЫХ И АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВАХ**

© В.Н. Заикина

Представлены сведения о содержании различных фракций нефтепродуктов в светло-каштановых и аллювиальных почвах агломерации Волгоград – Волжский (Волгоградская область), их трансформации при растворении и термической десорбции в почве. Количество водорастворимых фракций, переходящих в водную вытяжку, в составе нефтепродуктов не зависит от их исходного содержания, типа почвы, ее гранулометрического состава и составляет 13.80–56.00 мг/кг нефтепродуктов в водной вытяжке (12–38% от исходного содержания нефтепродуктов). После термической десорбции, под действием температуры и давления происходит разрушение химических связей, и органические компоненты высвобождаются из глиногумусовых и песчано-гумусовых комплексов. В результате термодесорбции содержание нефтепродуктов в аллювиальной почве увеличивается в 1.15–1.50 раза (на 23–54 мг/кг), а в светло-каштановой почве (наименьшее значение наблюдается в песчаной почве, а наибольшее значение – в глинистой почве) – в 1.11–1.43 раза (на 16–48 мг/кг). В светло-каштановых и аллювиальных почвах выявлена закономерность: наибольшим значениям водорастворимой фракции нефтепродуктов (НП) соответствует их минимальное увеличение в процессе термодесорбции, а наименьшим величинам водорастворимой фракции НП – их максимальные значения в результате термодесорбции.

Ключевые слова: светло-каштановые глинистая и песчаная почвы, аллювиальные почвы, нефтепродукты, органический углерод, водная вытяжка, водорастворимая фракция нефтепродуктов, термическая десорбция, глиногумусовые и песчано-гумусовые комплексы.

Введение. В черте агломерации Волгоград – Волжский находится большое количество антропогенных источников загрязнения окружающей среды (химические и металлургические предприятия, АЗС, транзитные автомагистрали, железнодорожная сеть и др.) Агломерация – одна из самых крупных на территории России. Это – основная причина мощного потока поллютантов, концентрирующихся в почвах урболандшафтов региона [1]. В связи с этим актуальны исследования по содержанию нефтепродуктов в почвах Волгоградской агломерации при различной антропогенной нагрузке, а также способы их трансформации.

Цель работы: изучение особенностей трансформации нефтепродуктов в почвах агломерации, изменения их концентрации в почве при воздействии воды (растворение), повышенных температур и давления (термодесорбция).

Объекты и методы исследования. Объекты исследования расположены на территории агломерации Волгоград – Волжский (рис. 1).

Их можно разделить по типу почв: светло-каштановая песчаная почва: заброшенная АЗС Тракторозаводского района Волгограда, расположена на расстоянии 4.6 км от ОАО «Тракторная компания «ВГТЗ»; железная дорога, на расстоянии 830 м от ОАО «Волжский трубный завод» г. Волжского, и на расстоянии 7 м от АЗС № 1 г. Волжского; светло-каштановая глинистая почва: АЗС № 1, г. Волжского, в 800 м от ОАО «Волжский трубный завод»; аллювиальная дерновая песчаная почва: окрестности Волжской ГЭС; Речпорт г. Волжского, в 3 км от Волжской ГЭС; АЗС № 2, рабочий поселок (р.п.) Средняя Ахтуба, в радиусе 50 км нет химических предприятий. Отбор проб и подготовку почв к анализу проводили по ГОСТу 17.4.3.01-83.

Концентрацию органического углерода (Сорг) в изучаемых образцах почв определяли по И.В. Тюрину, концентрацию нефтепродуктов (НП) в исходной почве, водной вытяжке и после термодесорбции – на приборе «Концентратомер КН-2М» в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.256-09

(ФР.1.31.2010.07434). Все определения проводили в трехкратной повторности.

Водная вытяжка. Водную вытяжку получали в соответствии с ГОСТ 26423-85 [2]: 50 г воздушно-сухой почвы количественно переносили в колбу, добавляли 250 мл дистиллированной воды, затем колбу энергично встряхивали в течение 3 минут, а по окончании взбалтывания всю суспензию почвы фильтровали через бумажный фильтр.

Термическая десорбция. Процесс термической десорбции нефтепродуктов изучали при проведении автоклавирования в автоклаве MLS – 3020 U (SANVO, Япония) при 1.5 атм (122°C), и прогревали в сухожаровом шкафу ШС-80-01 при 170°C в течение 40 минут в соответствии с ГОСТ 9586-75 (ИУС 8-88) [3]. Для извлечения высокомолекулярных углеводов из исходной почвы и после процесса термодесорбции использовали метод автоматизированной ускоренной экстракции в субкритических условиях в аппарате Сокслета.

Концентрация органического углерода (Сорг). Для проведения сравнительного анализа содержания органического углерода (гумуса) и нефтепродуктов предлагаем привести их концентрации к одним единицам измерения в системе СИ, мг/кг [4]:

$$\% = \text{г}/100 \text{ г почвы}$$

$$\text{г}/100 \text{ г почвы} = (\text{мг} \times 10^{-3}) / (\text{кг} \times 10) = \text{мг}/\text{кг} \times 10^{-4} = \% \text{мг}/\text{кг} = \% \times 10^4$$

Обсуждение результатов. Наибольшую степень биодеструкции наблюдают у высококачественной нефти с низким содержанием серы. Химический состав различных типов нефти и нефтепродуктов также влияет на скорость биодegradации [5–8]. Нами проведены исследования по изучению процессов растворения и термической десорбции нефтепродуктов в светло-каштановых и аллювиальных почвах.

Водная вытяжка. «...любые соединения, поступающие в почву извне, взаимодействуют с органическим веществом как твердой фазы, так и почвенного раствора» – отмечал И.С. Кауричев [9, с. 120]. Экспериментальные исследования с водной вытяжкой подтвердили возможность растворения органических соединений и их переход в водную вытяжку. Результаты исследований по определению водорастворимых фракций нефтепродуктов в водной вытяжке представлены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показал, что содержание нефтепродуктов в светло-каштановых почвах изменяется в пределах от 112 до 148 мг/кг, в аллювиальных почвах – от 108 до 158, а количество фракций нефтепродуктов, растворимых в водной вытяжке, находится в диапазоне от 12.32 до 37.84% в светло-каштановых почвах и от 11.69 до 32.28 – в аллювиальных. Близкие величины количества водорастворимых фракций, переходя-



Рис. 1. Карта-схема мест проведения исследования

щих в водную вытяжку, в составе нефтепродуктов показывают, что их концентрации практически не зависят от их исходного содержания, типа почвы, ее гранулометрического состава.

Термическая десорбция. Возможность десорбции нефтепродуктов, находящихся в почве в закрепленном состоянии, определяли с помощью автоклавирования, которое аналогично крекингу нефти. При термическом крекинге углеводороды расщепляются под воздействием высоких температур и повышенного давления. Каталитический крекинг происходит при нормальном давлении с использованием в качестве катализаторов силикатов [10]. Считаем, что подобные механизмы десорбции существуют в почве. Результаты исследований термической десорбции нефтепродуктов из исходной почвы приведены в табл. 2.

Анализ табл. 2 позволил выявить следующие закономерности. В светло-каштановой почве максимальное содержание нефтепродуктов обнаружено в песчаной почве заброшенной АЗС (148 мг/кг), а наименьшее – в песчаной почве железной дороги (112 мг/кг), в аллювиальной почве наибольшая концентрация нефтепродуктов – 158 мг/кг (АЗС № 2), а минимальное – 108 мг/кг (Речпорт).

При пересчете содержания органического углерода в мг/кг, очевидно, что концентрация НП по сравнению с концентрацией органического углерода незначительна. За валовое принято содержание НП в почве с учетом фракций, прочно закрепленных в почве.

После термодесорбции количество нефтепродуктов в аллювиальной почве увеличивается в 1.15–1.50 раза, а в светло-каштановой почве

Т а б л и ц а 1

Содержание водорастворимых фракций нефтепродуктов в водной вытяжке из светло-каштановых и аллювиальных почв

Объекты	Гранулометрический состав почвы	Содержание нефтепродуктов в исходной почве, мг/кг	Содержание нефтепродуктов в водной вытяжке	
			мг/кг	% от исходного
Светло-каштановые почвы				
Заброшенная АЗС	песчаная	148.00	56.00	37.84
АЗС № 1	глинистая	135.00	17.00	12.59
Железная дорога	песчаная	112.00	13.80	12.32
Аллювиальные почвы				
АЗС № 2	песчаная	158.00	51.00	32.28
Окрестности Волжской ГЭС	песчаная	118.00	13.80	11.69
Речпорт г. Волжского	песчаная	108.00	16.20	15.00

Т а б л и ц а 2

Результаты исследований термической десорбции нефтепродуктов из исходной почвы

Объекты	Гранулометрический состав почвы	Содержание нефтепродуктов			Концентрация органического углерода (Сорг)	
		в исходной почве		после термодесорбции (НПвал), мг/кг	углерода (Сорг)	
		мг/кг	% от НПвал		%	мг/кг*10 ⁴
Светло-каштановые почвы						
Заброшенная АЗС	песчаная	148	90.20	164	3.32	3.32
АЗС № 1	глинистая	135	80.36	168	0.82	0.82
Железная дорога	песчаная	112	70.00	160	2.84	2.84
Аллювиальные почвы						
АЗС № 2	песчаная	158	87.29	181	3.41	3.41
Окрестности Волжской ГЭС	песчаная	118	68.60	172	2.64	2.64
Речпорт г. Волжского	песчаная	108	66.67	162	0.55	0.55

(наименьшее и наибольшее значения наблюдаются в песчаной почве) – в 1.11–1.43 раза. Диапазон изменений концентраций нефтепродуктов сопоставим, что подтверждает одинаковую долю сорбированных органических соединений в почвах не зависимо от их типа, гранулометрического состава и концентрации нефтепродуктов.

В светло-каштановых почвах количество НП после термической десорбции увеличилось на 16–48 мг/кг, в аллювиальных – на 23–54.

Полученные результаты позволяют предположить, что под действием температуры и давления возможен процесс термической десорбции, разрушения химических связей, в результате чего органические компоненты высвобождаются из глиногумусовых и песчано-гумусовых комплексов.

Концентрация нефтепродуктов в исходной почве и изменение их содержания при растворении и термической десорбции представлены на рис. 2.

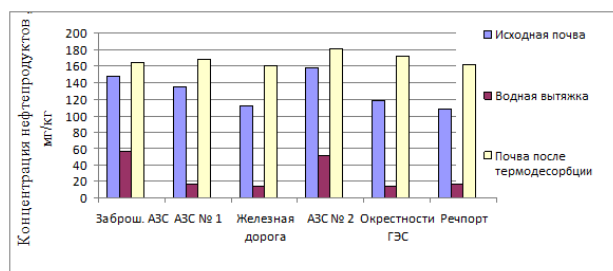


Рис. 2. Концентрация нефтепродуктов в исходной почве и изменения их содержания при растворении и термической десорбции

При анализе процессов растворения и термодесорбции выявлены следующие закономерности:

- в светло-каштановых почвах наибольшее значение водорастворимой фракции НП наблюдается в песчаной почве заброшенной АЗС (56.00 мг/кг) при минимальном увеличении НП при термодесорбции на 16.00 мг/кг, при общей концентрации после термодесорбции, равной 164 мг/кг, а наименьшему значению водорастворимой фракции НП в песчаной почве железной дороги (13.80 мг/кг) соответствует максимальное увеличение НП при термодесорбции на 48.00 мг/кг, при валовой концентрации после термодесорбции, равной 160.00 мг/кг;

- в аллювиальных почвах наблюдается аналогичная зависимость: максимальное значение

водорастворимой фракции НП выявлено в почве АЗС № 2 (51.00 мг/кг) при наименьшем увеличении НП при термодесорбции на 23.00 мг/кг, и суммарной концентрации в 181.00 мг/кг, а минимальному значению водорастворимой фракции НП в почве окрестностей Волжской ГЭС (13.80 мг/кг) соответствует максимальное увеличение НП при термодесорбции на 54.00 мг/кг, при валовом содержании, равном 172.00 мг/кг.

Выводы. 1. Близкие значения количества водорастворимых фракций, переходящих в водную вытяжку, в составе нефтепродуктов показывают, что их концентрации не зависят от исходного содержания нефтепродуктов, типа почвы, ее гранулометрического состава и составляет 13.80–56.00 мг/кг нефтепродуктов в водной вытяжке (12–38% от исходного содержания нефтепродуктов).

2. После термодесорбции содержание нефтепродуктов в аллювиальной почве увеличивается в 1.15–1.50 раза (на 16–48 мг/кг), а в светло-каштановой почве (наименьшее и наибольшее значения наблюдаются в песчаной почве) – в 1.11–1.43 раза (на 23–54 мг/кг). Сопоставимый диапазон изменений концентраций нефтепродуктов подтверждает одинаковую долю органических соединений, сорбированных в почвах не зависимо от их типа, гранулометрического состава и концентрации нефтепродуктов.

3. В светло-каштановых и аллювиальных почвах выявлена закономерность соответствия наибольшего значения водорастворимой фракции НП (56 мг/кг – в светло-каштановых почвах и 51 мг/кг – в аллювиальных) его минимальному увеличению при термодесорбции (на 16 мг/кг (до 164 мг/кг) – в светло-каштановых почвах и на 23 мг/кг (до 181 мг/кг) – в аллювиальных), а наименьшего значения водорастворимой фракции НП (13,80 мг/кг – в светло-каштановых и аллювиальных почвах) – ее максимальному увеличению при термодесорбции (на 48 мг/кг (до 160 мг/кг) – в светло-каштановых почвах и на 54 мг/кг (до 172 мг/кг) – в аллювиальных).

Литература

1. 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.

2. ГОСТ 26423-85 «Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки».

3. ГОСТ 9586-75 (ИУС 8-88) «Автоклавы вертикальные. Технические условия».

4. Заикина В.Н., Окоделова А.А., Кастерина Н.Г. Органические соединения в почвах агломерации Волгоград–Волжский // *Материалы XX Всероссийской школы «Экология и почвы»*. Т. XI. 2015. С. 20–21.

5. Heemsbergen D., Warne M., McLaughlin M., Kookana R. The Australian methodology to derive ecological investigation levels in contaminated soils // *CSIRO Land and Water Science Report*. 2009. P. 43–49.

6. Jobson A., Cook F.D., Westlake D.W.S. Microbial utilization of crude oil // *Appl. Microbiol.* 1972. Vol. 23. P. 1082–1089.

7. Perry J.J. Microbial co-oxidations involving hydrocarbons // *Microbiol. Rev.* 1979. V. 43, № 1. P. 59–72.

8. Sherrill T.W., Sayler G.S. Phenanthrene biodegradation in freshwater environments // *Appl. Environm. Microbiol.* 1980. Vol. 39. № 1. P. 172–178.

9. Кауричев И.С. Почвоведение М.: Агропромиздат, 1989. 719 с.

10. Павлов Б.А., Терентьев А.П. Курс органической химии. М.: Химия, 1972. 648 с.

cover in the Volgograd agglomeration. Volgograd, VSAU, 2014. 224 p.

2. GOST 26423–85 “Methods for determining specific electrical conductivity, pH and solid residue of water extract.”

3. GOST 9586–75 (ICS 8–88) “Vertical autoclaves. Technical specifications.”

4. Zaikina V.N., Okolelova A.A., Kasterina N.G. Organic compounds in soils of the Volgograd-Volzhskiy agglomeration. *Materialy XX Vserossiyskoy shkoly “Ekologiya i pochvy.”* Vol. 11, October 13, 2015, Pushchino, Moscow Oblast, 2015, pp. 20–21.

5. Heemsbergen D., Warne M., McLaughlin, M., Kookana R. The Australian methodology to derive ecological investigation levels in contaminated soils. *CSIRO Land and Water Science Report*, 2009, pp. 43–49.

6. Jobson A., Cook F.D., Westlake D.W.S. Microbial utilization of crude oil. *Appl. Microbiol.*, 1972, vol. 23, pp. 1082–1089.

7. Perry J. J. Microbial co-oxidations involving hydrocarbons. *Microbiol. Rev.*, 1979, vol. 43, no. 1, pp. 59–72.

8. Sherrill T.W., Sayler G.S. Phenanthrene biodegradation in freshwater environments. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1980, vol. 39, no. 1, pp. 172–178.

9. Kaurichev I S. *Soil science*. Moscow, Agropromizdat, 1989. 719 p.

10. Pavlov B.A., Terentyev A.P. *Course in organic chemistry*. Moscow, Khimiya, 1972. 648 p.

References

1. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Egorova G.S., Kasterina N.G., Merzlyakova A.S. Peculiarities of the soil



DISSOLUTION AND THERMAL DESORPTION PROCESSES OF PETROLEUM PRODUCTS IN LIGHT BROWN AND ALLUVIAL SOILS

© V.N. Zaikina

Volgograd State Technical University
28, prospekt Lenina, 400005, Volgograd, Russian Federation

This article presents information about content of petroleum products in light brown and alluvial soils of agglomeration of Volgograd – Volzhsky (Volgograd region), their transformation by dissolution and thermal desorption in soil. The amount of water-soluble fractions that go into a water extractor, the composition of petroleum products do not depend on their original content, type of soil, its granulometric composition and amount of 13.80-of 56.00 mg/kg of petroleum products in aqueous extract (12–38% of the initial content of oil products). After thermal desorption under the action of pressure, the destruction of chemical bonds, whereby the organic components released from glinogipsovyj and sandy-humic complexes. As a result of thermal desorption of oil content in alluvial soil is increased 1.15–1.50 times, and in the light chestnut soil (the lowest value observed in the sandy soil, and the highest value in clay soil) – 1.11-1.43 times. Light brown and alluvial soils revealed a pattern: the highest values of water-soluble fractions of petroleum products (PP) corresponds to the minimum increase in process thermal desorption, and the lowest values of water soluble fractions of petroleum products – their maximum values in the result of thermal desorption.

Key words: light brown clay and sandy soils, alluvial soils, petroleum products, organic carbon, water extract, water-soluble fraction of petroleum products, thermal desorption, glinogipsovyj and sandy-humic complexes.