

ГЕОГРАФІЧНІ НАУКИ

УДК 504.4.06(477.54):665.66

ВПЛИВ ВУГЛЕВОДНЕВОГО СКЛАДУ НАФТОПРОДУКТІВ НА ПРОЦЕСИ ЇХ РОЗКЛАДУ І МІГРАЦІЇ

Крайнюков О.М., Кривицька М.І., Крайнюков О.О.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Показано, що при постійному незначному вуглеводневому забрудненні (на рівні 80–87 мг/кг нафтопродуктів у ґрунті та перевищенні ГДК від 2 до 10 разів у воді) басейнова екосистема, що досліджувалась, здатна до відновлюваності, що обумовлено сукупністю факторів: активністю процесів самоочищення, яким сприяють природні умови, сумісною позитивною дією властивостей компонентів ландшафту та наявністю у складі нафтопродуктів, легких фракцій вуглеводнів, які розкладаються протягом нетривалого часу.

Ключові слова: басейнова екосистема, нафтопродукти, компоненти ландшафту, донні відклади, ґрунти, самоочищення.

Постановка проблеми. Природні екосистеми мають великий потенціал самоочищення від вуглеводневого забруднення, в них діють фізико-хімічні і мікробіологічні процеси руйнування вуглеводнів, які входять до складу нафтопродуктів. Тому, якщо вчасно виявити джерело забруднення і передбачити природоохоронні заходи, забруднення ґрунтів нафтопродуктами буде знижуватися, поки не досягне безпечного рівня. Оптиміальними умовами для біодеградації вуглеводнів нафтопродуктів є співвідношення С:N:P=250:10:3, температура ґрунту від 10 до 38° С, вологість 30–90% від НВ і рН 6,5–7,5 [1]. Швидкість «пасивної» біодеградації нафтових вуглеводнів складає $2,5-10 \cdot 10^{-6}$ від загальної кількості забруднювача [2].

Провідними факторами самоочищення земель від нафтопродуктів є умови біологічного і фізико-хімічного розкладання вуглеводнів у ґрунтах та умови їхнього механічного розсіювання.

Інтенсивність фізико-хімічної деградації (окислювання і випаровування легких фракцій) вуглеводнів у ґрунтах залежить від окислювально-відновлювального потенціалу ґрунтів і їхнього прогрівання у літні місяці. За цими ознаками ґрунти басейну Сіверського Донця, які сформувалися в умовах річної суми температур вище 10° С близько 2500–2600° С і тривалості теплого періоду 240–250 днів, мають в цілому високу швидкість фізико-хімічного розкладання вуглеводнів.

Розсіювання нафтопродуктів, що не розклалися біологічним та фізико-хімічним шляхом, – важливий фактор самоочищення ґрунтового профілю і поверхні ґрунтів. Розсіювання відбувається в двох напрямках – латеральному (площинний стік) і радіальному. Концентрація вуглеводнів у ґрунтах при цьому може істотно зменшуватися, що прискорює їхнє розкладання. Водночас, процеси розсіювання вуглеводнів призводять до вторинного забруднення підземних і поверхневих вод у межах водозбірної площі річкового басейну.

На потенційну здатність ґрунтів до розсіювання вуглеводнів нафтопродуктів впливають дві різноспрямовані групи факторів: здатність

ґрунтів до сорбції вуглеводнів і їх закріплення у ґрунтовому профілі – «настоємність» ґрунтів [3]; кліматичні умови, що сприяють виносу вуглеводнів за межі ґрунтового профілю.

Закріпленню вуглеводнів нафтопродуктів у ґрунтовому профілі сприяють, в основному, сорбційні і механічні бар'єри, що перешкоджають їх подальшій міграції. Як відзначалось раніше, головними сорбційними бар'єрами є органоменні (гумусові) горизонти ґрунтів. Кількість вуглеводнів, акумульованих ґрунтом у природних умовах, знаходиться в прямій залежності від потужності і гумусованості цих горизонтів. Механічним бар'єром можуть бути ущільнені прошарки, глейові горизонти, водоупори, або промерзлі шари.

Міграційна небезпека вуглеводневого забруднення вод річкового басейну визначається в першу чергу легкими фракціями нафти, більшість з яких завдяки низькій щільності та в'язкості є легкокорухомими і здатні мігрувати у рідкому, емульгованому та розчиненому стані. Основна міграція із забрудненого ґрунту спостерігається протягом першого року і залежить від фізичних властивостей нафтопродуктів. Зокрема, через 1 рік після забруднення продуктами мінеральних масел втратили складали лише 7%, з них за рахунок біодеградації – 98%, вимивання – 1,7%, випаровування – 0,08%, поглинання рослинами – менше 0,001% [4]. Нормальні алкани C₁₂-C₁₆ повністю зникають до кінця першого року [5], смолисті та асфальтенові речовини зберігаються в ґрунті протягом багатьох років у рухомій формі або входять до складу гумусу ґрунту [6].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як доведено дослідженнями Інституту геологічних наук НАН України, спроможність ґрунтів утримувати нафтопродукти перешкоджає проникненню забруднювачів до водовмісних шарів, або затримує на термін, достатній для оперативного втручання і виконання захисних дій [7]. Якщо ж надходження вуглеводнів на поверхню ґрунту перевищує утримуючу спроможність останнього, випаровування та активність мікробіологічної деградації, то забруднююча речовина обов'язково досягне рівня ґрунтових вод.

© Крайнюков О.М., Кривицька М.І., Крайнюков О.О., 2017

На першому етапі відбувається видалення з ґрунту найбільш низькомолекулярних складових нафтопродуктів (газоподібних та легколетючих) шляхом фізичного випаровування, вимивання та фотохімічного розкладу. Саме з цими фракціями більшою мірою пов'язані гостротоксичні властивості вуглеводнів по відношенню до живих організмів. Другий етап деградації нафтопродуктів продовжується 3–4 роки і супроводжується поступовим зменшенням їх концентрацій. У середньому за кожний вегетаційний період втрачається 20% забруднюючої речовини. Третій етап біодеградації нафтопродуктів є найбільш тривалим і малодослідженим. У цей час відбуваються процеси повільного розкладу резистентних компонентів та їх сополімеризація з гумусовими речовинами ґрунту [6].

Аналіз літературних джерел з питань дослідження потенціалу самоочищення ґрунтів від забруднення показав, що ґрунти лісостепу них і степних географічних зон, до яких відноситься обстежувана територія з відносно теплим кліматом, довготривалим вегетаційним періодом (понад 5 місяців) мають високу спроможність до самоочищення при значній зволоженості ґрунту і середню – при помірній зволоженості [8].

Виклад основного матеріалу. Одним із визначальних факторів, що впливають на інтенсивність самоочищення і процес міграцію нафтопродуктів у екосистемах є їх вуглеводневий склад, який залежить від виду сировини, що видобувається та перероблюється. Для встановлення співвідношення гомологічних груп вуглеводнів із різною стійкістю до розкладу у місцях їх природної акумуляції нами був проведений речовинний ана-

ліз вуглеводнів у донних відкладах водоюми в стані 400 м від р. Сіверський Донець, напроти мосту автодороги Андріївна-Червоний Донець. Загальна кількість нафтопродуктів у пробах донних відкладів складала 17280 мг/кг. Результати визначення хімічного складу вуглеводнів наведено у табл. 1, 2.

Як видно із таблиці 1, серед 42 легколетючих вуглеводнів тільки для 10 встановлено ГДК для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування і для 5 – для води водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування, а із 43 важких вуглеводнів – 6 ГДК для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування і лише 3 – для води водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування; із 24 вуглеводнів, які входять до складу нафтопродуктів донних відкладів ГДК для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування і для води водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування встановлено тільки для 3 вуглеводнів.

На рис. 1 наведено порівняльну характеристику групового хімічного складу вуглеводнів сировини і донних відкладів.

Наведені у таблицях та на рисунку дані свідчать про схожість компонентної структури вуглеводневого забруднення донних відкладів і сировини, що перероблюється підприємством. Відсотковий вміст як легкодоступних розкладу вуглеводнів (n-алкани з довжиною вуглеводневого ланцюга до 16 атомів), так і стійких сполук (парафіни з довжиною ланцюга понад 16 одиниць, а також ароматичні сполуки) виявився

Таблиця 1

Результати ідентифікації вуглеводнів, які входять до складу сировини, що перероблюється Шебелинським ВПКН

Легколетючі вуглеводні							
Сполука	Вміст, %	ГДК*, мг/л	ГДК**, мг/л	Сполука	Вміст, %	ГДК*, мг/л	ГДК**, мг/л
Ізобутан	0,2			Диметилциклогексан, суміш ізомерів	5,6		
Бутан	0,7			Триметилгексан	0,1		
2-метилбутан	2,7			1-етилметилциклопентан, суміш ізомерів	0,8		
Пентан	3,3			Октан	2,3		
Диметилбутан	0,8			Триметилгексан, суміш ізомерів	0,3		
Метилпентан, суміш ізомерів	8,1	0,5		Нонан	1,2		
Гексан	5,0	0,5		Етилциклогексан	1,1		
Диметилпентан, суміш ізомерів	0,9	0,1		Триметилциклогексан, суміш ізомерів	0,9	0,03	1,0
Метилциклопентан	4,7			Диметилгептан, суміш ізомерів	1,1		
Циклогексан	7,6	0,01	0,1	Етилбензол	0,4	0,001	0,01
Метилгексан, суміш ізомерів	8,3			Метилпентан, суміш ізомерів	1,2		
Диметилциклопентан, суміш ізомерів	3,4			Ксиліл, суміш ізомерів	1,7	0,05	0,05
Гептан	7,6			Тетраметилциклогексан	0,1		
Метилциклогексан	13,3			1-метилпропилциклопентан	0,1		
Диметилгексан	1,7			1-етилметилциклогексан, суміш ізомерів	0,6		
Триметилциклопентан	1,3			Декан	0,2		

Закінчення таблиці 1

Триметилпентан	0,2			Диметилоктан, суміш ізомерів	0,5		
3 -етилметилпентан	0,9			Изопрогциклогексан	0,2	0,005	
Толуол	6,7	0,5	0,5	Пропилциклогексан	0,3		
Метилгептан	1,8			1 -етилметилбензол	0,2		
Метилнонан, суміш ізомерів	0,2			Триметилбензол, суміш ізомерів	0,2	0,5	
Важкі вуглеводні							
Сполука	Вміст, %	ГДК*, мг/л	ГДК**, мг/л	Сполука	Вміст, %	ГДК*, мг/л	ГДК**, мг/л
Етилацетат	0,8	0,2	0,2				
Триметилпентан	0,7			Диметилнонан	0,9		
Метилциклогексан	1,5			1-етилметилбензол	1,1		
2-метилгептан	1,4			Бутилциклогексан	0,9		
Толуол	0,7	0,5	0,5	Метилдекан, суміш ізомерів	3,5		
3-метилгептан	1,2			Додекан	2,6		
Диметилци-клогексан, суміш ізомерів	3,2			Триметилдекан	0,6		
Октан	3,6			Диметилундекан	0,9		
Диметилгептан, суміш ізомерів	1,7			Метилдодекан	0,5		
Этилциклогексан	2,7			Метилтридекан	0,8		
Триметилци-клогексан, суміш ізомерів	2,2	1,0	0,03	Тридекан	2,7		
Метилоктан	2,2			Тетраметилгексадекан, суміш ізомерів	1,7		
Ксилол, суміш ізомерів	4,7	0,05	0,05	Гептадекан	2,3		
1-етилметилци-клогексан, суміш ізомерів	3,3			Октадекан	2,5		
Нонан	3,6			Нонадекан	2,2		
Изопропилци-клогексан	0,7	0,005		Ейкозан	2,0		
Пропилци-клогексан	1,9			Докозан	1,9		
Метилнонан, суміш ізомерів	4,3			Нормальні алкани від 323 і вище	10,6		
Декан	3,5			Триметилпентадекан	1,1		
Триметилбензол, суміш ізомерів	2,7	0,5		Тетрадекан	2,5		
Ундекан	2,9			Пентадекан	2,9		
Тетраметилгек-садекан, суміш ізомерів	1,7			Гексадекан	2,7		

* – для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування;

** – для води водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування.

Джерело: розроблено автором

Таблиця 2

Результати вимірювання вуглеводнів у пробі донних відкладів*

Сполука	Вміст, %	ГДК**, мг/л	ГДК***, мг/л	Сполука	Вміст, %	ГДК**, мг/л	ГДК***, мг/л
Гептан	8,69	-	-	2,6,7-триметилдекан	5,83	-	-
Пентан	3,58	-	-	2,3,4-триметилгептан	1,92	-	-
2-метилпентан	24,26	-	-	Тридекан	0,99	-	-
3-метилпентан	17,79	-	-	Ейкозан	1,84	-	-
Метилциклопентан	7,99	-	-	Ундекан	1,48	-	-
Циклогексан	2,99	0,01	0,1	Октадекан	1,37	-	-
Етилбензол	4,18	0,001	0,01	Трикозан	1,03	-	-
о-Ксилол	1,76	0,05	0,05	Тетракозан	1,07	-	-
2,2-диметилбутан	1,57	-	-	Пентакозан	1,32	-	-
2,7-диметилоктан	1,39	-	-	Гексакозан	1,05	-	-
Гексадекан	3,58	-	-	Гептакозан	0,79	-	-
Гептадекан	1,95	-	-	Октакозан	0,68	-	-

* - Загальний вміст нафтопродуктів складає 17,284 г/кг

** – для води водних об'єктів рибогосподарського водокористування;

*** – для води водних об'єктів господарсько-питного та комунально-побутового водокористування.

Джерело: розроблено автором

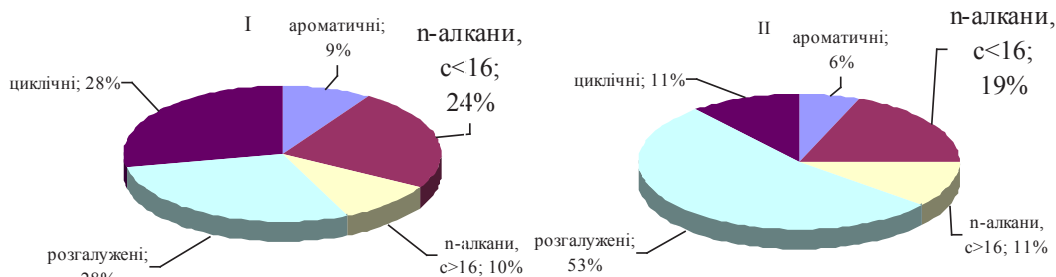


Рис. 1. Груповий хімічний склад вуглеводнів сировини Шебелинського ВПГКН (I) та донних відкладів (II)

Джерело: розроблено автором

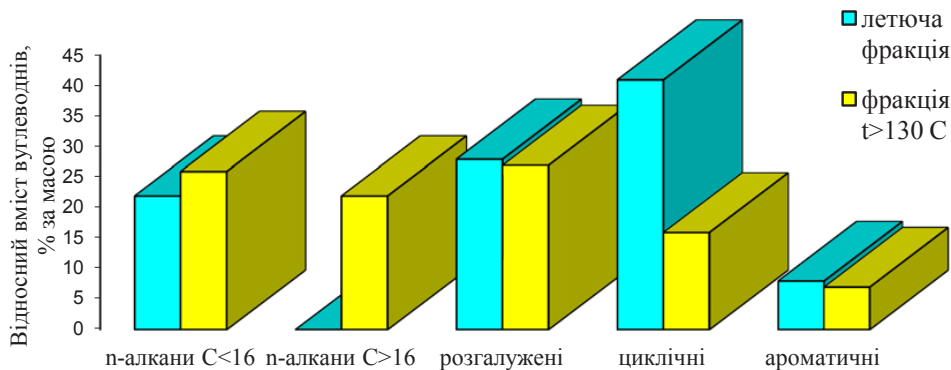


Рис. 2. Груповий хімічний склад нафтових вуглеводнів сировини Шебелинського ВПГКН з різною температурою кипіння

Джерело: розроблено автором

дуже близьким. Отже, за швидкістю біологічної деструкції вуглеводнів донні відклади значно поступаються ґрунтам, які мають добру аерованість і біогенність. За думкою ряду дослідників [9], надзвичайно мала швидкість розкладення нафтопродуктів на дні водоймищ спричинена нестачею або повною відсутністю ультрафіолетового випромінювання і утворення анаеробних умов.

Із наведених даних видно, що основні відміни хімічного складу вуглеводневих речовин у річково-старичному мулі стосуються співвідношення циклічних і розгалужених сполук та викликані накопиченням таких найпростіших ізомерів, як метилпентани (до 42% від загальної кількості), які можуть бути продуктами розщеплення вищих вуглеводнів. Враховуючи значне посилення реакційної здатності алканів із збільшенням ступеню їхньої розгалуженості, таке перетворення може свідчити про поступовий розклад циклічних сполук і закріплення продуктів їхньої деструкції у озерному мулі.

Іншою причиною таких змін є те, що процеси фазової диференціації нафтопродуктів починаються одразу ж після їхнього надходження на

поверхню ґрунту. Природно, що у першу чергу випаровуються легколетючі вуглеводні, серед яких частка циклічних сполук є значно більшою, ніж у фракції з температурою кипіння понад 130° С. Про це свідчать результати фазового розподілу вуглеводневої сировини, які наведено на рис. 2.

Таким чином, особливості групового складу вуглеводнів, що потрапляють до екосистем, мають вирішальне значення у процесах латеральної і радіальної міграції цих забруднюючих речовин у компонентах ландшафту.

Висновки. На основі результатів досліджень показано, що при постійному незначному вуглеводневному забрудненні (на рівні 80–87 мг/кг нафтопродуктів у ґрунті та перевищенні ГДК від 2 до 10 разів у воді) басейнова екосистема, що досліджувалась, здатна до відновлюваності, що обумовлено сукупністю факторів: активністю процесів самоочищення, яким сприяють природні умови, сумісною позитивною дією властивостей компонентів ландшафту та наявністю у складі нафтопродуктів, легких фракцій вуглеводнів, які розкладаються протягом нетривалого часу.

Список літератури:

1. Димитров Д. Н. Фонови количества неполярни въгледороди, органичен въглерод и общ азот в някои почви и биовъзстановяване / Д. Н. Димитров, И. Митова, Е. Марков, К. Ковачева, Е. Секлемова // Почвоведение, агрохимия и екология – 2000. – Т. 35. – № 4. – С. 11–18.
2. Ильичев Р. Б., Вакуленко М. В., Жариков С. Н., Ильичев Б. А. Содержание битумоидов в зональных почвах Европейской части России // Почвоведение. 2001. – № 11. С. 1392–1401.
3. Солнцева Н. П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.
4. Angehrn D. Movement and fate of residual mineral oil contaminants in bioremediated soil / D. Angehrn, M. Schluer, R. Gälli, J. Zeyer // Environment Toxicology and Chemistry. – 1999. – V. 18. – № 10. – P. 2225–2231.
5. Оборин А. А. Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири / А. А. Оборин, И. Г. Калачников, Т. А. Масливец, Е. И. Базенкова, О. В. Плещеева, А. И. Оглобина // Вос-

- становление нефтезагрязненных почвенных экосистем / Под ред. Глазовской М. А. – М.: Наука, 1988. – С. 140–159.
6. Кодина Л. А. Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения почвы // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем / Под ред. Глазовской М. А. – М.: Наука, 1988. – С. 112–122.
 7. Огняник М. С. Оцінка забруднення зони аерації легкими вуглеводнями та визначення її захисних властивостей / М. С. Огняник, Н. К. Парамонова // Вісник Українського Будинку економічних та науково-технічних знань. – 1998. – № 7. – С. 15.
 8. Глазовская М. А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
 9. Янин Е. П. Органические вещества техногенного происхождения в водах городских рек. // Экологическая экспертиза: Обзорная информация. – М.: ВИНТИ, 2004. – № 4. – С. 42–67.

Крайнюков А.Н., Кривицкая М.И., Крайнюков А.А.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

ВЛИЯНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ПРОЦЕССЫ ИХ РАЗЛОЖЕНИЯ И МИГРАЦИИ

Аннотация

Показано, что при постоянном незначительном углеводородном загрязнении (на уровне 80–87 мг/кг нефтепродуктов в почве и превышении ПДК от 2 до 10 раз в воде) исследуемая бассейновая экосистема способна к восстановлению, что обусловлено совокупностью факторов: активностью процессов самоочищения, которым способствуют природные условия; совместное положительное воздействие свойств компонентов ландшафта и наличием в составе нефтепродуктов, легких фракций углеводородов, которые разлагаются в течение непродолжительного времени.

Ключевые слова: бассейновая экосистема, нефтепродукты, компоненты ландшафта, донные отложения, почвы, самоочищение.

Krainiukov A.N., Kryvytska M.I., Krainiukov A.A.

V.N. Karazin Kharkiv National University

INFLUENCE OF CARBON FUEL COMPOSITION ON THEIR PLANTS AND MIGRATION PROCESSES

Summary

It has been shown that with constant insignificant hydrocarbon pollution (at the level of 80–87 mg/kg of petroleum products in the soil and exceeding the MPC from 2 to 10 times in water), the investigated basin ecosystem is capable of regeneration due to a combination of factors: the activity of self-purification processes, which is facilitated by natural conditions, the combined positive effect of the properties of the components of the landscape and the presence of petroleum products, light fractions of hydrocarbons, which decay in a short time.

Keywords: basin ecosystem, oil products, landscape components, bottom sediments, soils, self-purification.