***«Проблемы экологического мониторинга», Италия (Рим), 10–17 апреля 2015 г.***

***Экологические технологии***

## К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ ПО АНАЛИТИЧЕСКИМ ПРИЗНАКАМ

Мырзалиева С.К.

*Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы, e-mail: saulekerchaiz@mail.ru*

Добыча и первичная переработка нефтяного сырья сопряжены со значительной деградацией и потерей водных ресурсов, ухудшением качества среды обитания в этих районах и возникновением сложных экологических проблем. Попадание нефти и ее компонентов в окружающую среду вызывает изменение физических, химических и биологических свойств, нарушает ход естественных биологических процессов.

Миграция нефти и нефтепродуктов в водной среде осуществляется в пленочной, эмульгированной и растворенной формах, а также в виде нефтяных агрегатов. Нефть и нефтепродукты в воде и почве находятся в различных состояниях [1]:

– свободно плавающие и в виде масляных пленок на поверхности воды;

– эмульгированные в воде;

– псевдосолюбилизированные в воде и связанные с поверхностно-активными веществами, водорастворимыми полимерами и другими соединениями;

– скапливающиеся в фазе пены на поверхности воды;

– истинно растворенные в воде;

– иммобилизованные (адсорбированные, химически связанные) на суспендированных в воде механических примесях;

– в виде свободной жидкой фазы на дне водоемов, в крупных почвенных пустотах, трещинах, плавающие на поверхности грунтовых вод или скапливающиеся над нефтеупорными горизонтами;

– удерживаемые в почвенных порах капиллярными силами;

– в виде эмульсии типа «вода в нефти»;

– иммобилизованные (адсорбированные, химически связанные) с почвенным органическим и минеральным веществом;

– в виде газовой шапки (летучие фракции нефтепродуктов в почвенном газе).

Основной задачей экологического мониторинга при нефтяных загрязнениях является информационное обеспечение, необходимое для принятия решений в области природоохранной деятельности.

Как система наблюдения и контроля мониторинг водных сред состоит из следующих ступеней:

1. наблюдение, слежение за источниками и техногенными факторами, за их влиянием на природные среды;

2. оценка состояния, выявление закономерностей и прогноз возможных изменений;

3. выявление причин этих изменений и источников нефтяных загрязнений.

Важнейшими задачами экологического мониторинга являются: оценка пределов допустимой нагрузки на водные среды; предупреждение об угрозе здоровью человека, об экологических нарушениях; предоставление достоверной и оперативной информации, на основании которой принимаются практические решения по улучшению качества окружающей среды.

Нефть, нефтяные фракции и нефтепродукты состоят, главным образом, из углеводородов нормального строения, изоалканов, циклоалканов с 1-7 и более циклами, среди которых можно выделить так называемые реликтовые углеводороды – изопренаны, стераны, тритерпаны; ароматических и гидроароматических углеводородов, а также гетероатомных соединений – алифатических, алициклических и ароматических, главным образом содержащих серу и азот. Кроме того, в них содержатся нафтеновые кислоты, смолы и асфальтены, металлоорганические соединения (главным образом порфирины).

Продукты вторичной переработки нефти, как и многие природные нефти, содержат также олефиновые углеводороды. Товарные нефтепродукты включают моторные топлива (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо; мазут); смазочные масла (моторные, трансмиссионные, смазочноохлаждающие жидкости и др.); осветительный керросин; сольвенты (например, уайт-спирит с температурой кипения 165-200 °С – растворитель для лакокрасочной промышленности) и др. Кроме нефтяной основы (дистиллятной или компаундированной) товарные нефтепродукты содержат присадки различного характера.

Все эти компоненты, а также их относительное содержание, являются аналитическими признаками, которые могут быть использованы для идентификации нефтепродуктов.

При всем различии состава нефтей имеются некоторые общие характеристики. Это, во-первых, преобладание углеводородов определенного строения, во-вторых, наличие некоторых, хотя и минорных, но важных для идентификации компонентов. Признаки, основанные на этих особенностях состава, чаще всего и служат для идентификации нефтей и нефтепродуктов. Эти признаки достаточно разнообразны и многочисленны. Иногда присутствие нефтепродуктов (НП) в пробах достаточно очевидно и легко устанавливается, в некоторых же случаях, особенно при низкой концентрации НП, для

надежной идентификации необходимо привлекать большое число признаков.

Основные структурные признаки, используемые в газовой хроматографии (ГХ) и хромато-масс-спектрометрии (ХМС) для идентификации нефтей и нефтепродуктов следующие [2]:

– характерный общий вид хроматограмм («отпечатки пальцев») НП;

– наличие на хроматограммах пиков н-алканов

– соотношение н-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода близко к единице;

– наличие определенных изоалканов, в частности пристана и фитана;

– соотношение фитана и пристана и ближайших к ним н-алканов $C_{19}H_{40}$ и $C_{20}H_{42}$

– наличие биомаркеров (изопренов, стеранов, тритерпанов и др.);

– преобладание -метил и алкилзамещенных моноциклических,бициклических ароматических углеводородов и полиароматических углеводоролов (ПАУ) по сравнению с незамещенными;

– распределение (профиль) полициклических ароматических углеводородов;

– характерный профиль ароматических серосодержащих соединений;

– определенное соотношение групп углеводородов (групповой состав);

– кратность превышения концентрации ПАУ над фоном.

Общий вид хроматограммы позволяет судить о присутсвии НП в экстрактах,выделенных из объектов окружающей среды. Обычно хроматограммы нефтяных углеводородов имеют характерный вид: «горб» из неразделенных компонентов в разных частях хроматограммы; сплошная линейка пиков н-алканов, образующих плавное распределение, с одним или несколькими максимумами,с возможным чередованием в некоторых местах интенсивностей компонентов с четным и нечетным числом атомов С; наличие пиков пристана и фитана рядом с пиками н-алканов С; в промежутках между пиками н-алканов – относительно малоинтенсивные пики изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Соотношение нормальных углеводородов и изоалканов зависит от степени «старения» и выветривания. Первыми подвергаются биодеградации н-алканы. Соотношение пристана и фитана и ближайших к ним н-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ также зависит от степени «старения» и выветривания.

Для нефтей и органического вещества с большим вкладом наземной растительности характерно преобладание пристана над фитаном, для нефтей и органического вещества, исходным маериалом для которых были морские организмы, – преобладание фитана над пристаном. Стераны и тритерпаны определяются с помощью ХМС по селективным ионным масс-хроматограммам по характерным ионам с m/z 217 для стеранов и m/z 191 для тритерпанов.

ГХ и ХМС позволяют определять ряд индивидуальных соединений в пробе НП. В случае сравнительно легких фракций нефти и НП (примерно до С-12) этими методами можно почти полностью охарактеризовать индивидуальный состав смесей. В случае более тяжелых дистиллятов отдельные хроматографические пики соответствуют в основном н-алканам и некоторым изоалканам. Остальные нефтяные углеводороды элюируются в форме размытого пика, образованного суммой неразделенных органических соединений. Селективные ионные масс-хроматограммы, построенные по характеристическим ионам различных классов соединений, позволяют выделить ряд циклоалканов, ароматических углеводородов, насыщенных и ароматических серосодержащих соединений. При использовании различных методов фракционирования (адсорбционная хроматография, ВЭЖХ, комплексообразование и др.) в узких фракциях можно определить более детально состав углеводородов и гетероатомных соединений.

При использовании различных методов фракционирования (адсорбционная хроматография, ВЭЖХ, комплексообразование и др.) в узких фракциях можно определить более детально индивидуальный состав углеводородов и гетероатомных соединений.

Таким образом, хотя аналитические признаки, которые однозначно характеризовали бы данный объект как НП не существуют, определенный набор этих компонентов является специфичным для них. Если содержание НП относительно велико и нет мешающего влияния других компонентов, то по общему профилю хроматограммы можно достаточно точно идентифицировать НП. Если такая идентификация неявна, то совокупность структурных признаков позволяет с большой достоверностью судить о нефтяном происхождении соответствующих загрязнений.

На кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Казахского Национального технического университета имени К.И.Сатпаева в течение ряда лет проводятся исследования по сорбционной биоочистке сточных вод предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли, где высокой точности и детального исследования требуют сложные смеси нефтяных углеводородов. В настоящее время обязательны при контроле качества воды для санитарно-химических и экологических анализов лишь те методики определения нефтепродуктов, которые утверждены на республиканском уровне.

**Список литературы**

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – М.: БИНОМ, 2010

2. Кузнецов А.Е. и др. Прикладная экобиотехнология. – М.: БИНОМ, 2012.

3. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред: Практическое руководство. – М.: МАИК «Наука», БИНОМ, 2005.