

УДК 665.592 (477.74)

А.А. Эннан *д.х.н.*, Г.Н. Шихалеева *к.х.н.*, Л.А. Мариняко, А.В. Сизо, А.В. Каребин, А.Н. Кирюшкина

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека*

## ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ВОДЕ ПОВЫШЕННОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ПРИМЕРЕ КУЯЛЬНИЦКОГО ЛИМАНА

*Исследована кинетика изменения качественного и количественного состава модельных нефтяных загрязнителей в водах с различной степенью минерализации в лабораторных условиях. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость естественного распада нефтепродуктов определяется, главным образом, химическим составом нефтяных загрязнителей и минерализацией вод.*

**Ключевые слова:** углеводороды нефти, трансформация, качество воды, минерализация, лиман.

**Введение.** Нефтяные загрязнения относятся к числу наиболее массовых и опасных по своим последствиям проявлений антропогенного воздействия на природные экосистемы, создавая ситуации локального и глобального загрязнения, нарушая ход биологических процессов, разрушая природные биоценозы [1, 2]. Попадая в водную среду, нефть и нефтепродукты с первых же минут подвергаются воздействию химических, физических и биологических факторов, образуя при этом различные продукты окисления, которые могут быть токсичнее первоначальных [3, 4].

Изучение трансформации углеводородов нефти в воде различной солености позволит понять механизм деструкции нефтяных загрязнителей и получить кинетические характеристики, отражающие весьма сложную картину влияния химических, биохимических факторов на процессы их окисления. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы при моделировании процессов, происходящих в естественных условиях и прогнозировании самоочищающей способности водной экосистемы ультрагалинного Куяльницкого лимана, ценного своими уникальными природными ресурсами: лечебная рапа, сульфидно-иловые грязи, минеральная вода.

**Материал и методики исследований.** В качестве объектов исследования были выбраны модельные системы на основе образцов природной высоко минерализованной воды Куяльницкого лимана с различной степенью солености (ВКЛ-1, ВКЛ-2) и модельных нефтяных загрязнителей различного состава (МНЗ-1 и МНЗ-2). Для сравнения исследовались контрольные модельные системы на основе дистиллированной воды (ДВ).

Основные характеристики исследуемых образцов воды представлены в табл.1. Количественный и качественный состав модельных нефтяных загрязнителей представлен в табл. 2.

Нефтяной загрязнитель МНЗ-1 по своему составу близок к бензиновой фракции (C<sub>6</sub>–C<sub>13</sub>), высококипящие углеводороды, входящие в состав МНЗ-2, имитируют дизельное топливо (C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>). Выбор состава модельных загрязнителей обусловлен содержанием указанных углеводородов в большинстве нефтей и нефтепродуктов и, следовательно, динамика их трансформации будет близка к трансформации углеводородов нефти в природных условиях.

Таблица 1 – Характеристики образцов воды Куяльницкого лимана (ВКЛ)

Показатели	ВКЛ -1	ВКЛ -2	ВКЛ-2* <sub>тер</sub>
pH	7,27	7,67	7,71
Соленость, ‰	109,30	58,20	61,30
Растворенный кислород, мг/дм <sup>3</sup>	3,13	2,60	8,17
ХПК, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	104,00	111,20	×
БПК <sub>5</sub> , мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	19,40	19,90	×

**Примечание:** \* Образец воды Куяльницкого лимана ВКЛ-2, протермостатированный при 100<sup>0</sup>С в течении 5 минут; × – не определяли.

Таблица 2 – Характеристики модельных загрязнителей МНЗ-1 и МНЗ-2

Показатели	МНЗ-1			МНЗ-2		
	п-ксилол	нонан	тридекан	декан	тридекан	гексадекан
Содержание компонентов в модельном загрязнителе, %	25,00	15,00	60,00	20,00	20,00	60,00
Исходная концентрация компонентов в модельном загрязнителе, г/дм <sup>3</sup>	1,08	0,54	2,28	0,44	0,46	1,39

Скорость испарения определяли путем периодического взвешивания чашек Петри с исследуемыми модельными системами в течение всего эксперимента на аналитических весах с точностью до ±0,2 мг. Толщина исходной пленки МНЗ, рассчитанная по объему нефтяного загрязнителя и площади поверхности воды в чашке Петри, составляла порядка 0,15 мм. Для контроля параллельно исследовалась кинетика испарения с поверхности дистиллированной и лиманной вод различной солености без нефтяных загрязнителей.

Кинетику процесса испарения модельных систем с МНЗ-1 измеряли в течение 96 часов, с МНЗ-2 – 144 часа с интервалом в 1 час первые 3 часа, далее – ежесуточно.

Изучение процессов деструкции модельных нефтяных загрязнителей (МНЗ-1, МНЗ-2) в воде различной солености проводилось в лабораторных условиях скляночным методом [5] с хроматографической индикацией компонентов нефтяных загрязнителей [6]. Для этого пробы исследуемых образцов вод объемом 100 мл, помещали в лабораторные стаканы вместимостью 250 мл. Толщина исходной пленки МНЗ, рассчитанная по его объему и площади поверхности воды в стакане, была близка к толщине пленки в сериях экспериментов по изучению процессов испарения и составляла порядка 0,15 мм. Количественное изменение компонентов модельных систем определяли в интервале времени экспозиции 0–3 часа ежечасно, далее – ежесуточно, аналогично процессу испарения. С этой целью содержимое стаканов

экстрагировали н-гексаном (3-хкратно 20 мл гексана, х. ч) и в объединенном экстракте проводили количественное определение компонентов МНЗ-1 и МНЗ-2 с помощью пламенно-ионизационного детектора хроматографа «Хром 5»: колонка 2,4 м диаметром 3 мм, 5% SE-30 на Хроматоне N – AW – DMCS [7].

Кроме того, о скорости процессов окисления в исследуемых модельных системах судили по изменению содержания формальдегида, определяемого фотометрическим методом с помощью спектрофотометра "Спекорд М-400" в соответствии с методикой [8].

Эксперимент проводили в лабораторных условиях при: температуре воздуха  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , воды  $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ; относительной влажности 60-65%. Колебания температуры, влажности воздуха и температуры водных модельных систем фиксировались в ходе всего эксперимента с помощью психрометра ВИТ-2 и лабораторного термометра.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Анализ экспериментальных данных процесса испарения с поверхности воды различной солености (рис.1) показывает, что наблюдается замедление скорости испарения с увеличением солености воды. Так, в условиях нашего эксперимента, уже через сутки отмечено снижение скорости испарения на 7-8% с поверхности образца воды ВКЛ-1 (соленость 109,3‰) по сравнению с ВКЛ-2 (соленость 58,2‰) и на 10% по отношению к ДВ. Эта закономерность сохраняется на протяжении всего эксперимента, достигая на 4 сутки снижения скорости испарения на 10-12% по отношению к ВКЛ-2 и на 30% - по отношению к ДВ.

Введение модельных нефтяных загрязнителей (рис. 2) способствует еще большему снижению скорости испарения, причем на процессы испарения оказывают влияние не только соленость вод, но и природа нефтяного загрязнителя. В течение первых 3 часов (рис. 2) кинетика испарения исследуемых модельных систем при внесении модельных нефтяных загрязнителей (МНЗ-1 и МНЗ-2) практически соизмерима с контрольными (рис. 1) и не зависит от состава МНЗ. Как видно, в первые часы испарения нефтяных загрязнителей доминирующим фактором является соленость вод, а далее процесс испарения лимитируется растекаемостью нефтяной пленки по поверхности воды и, естественно, зависит от природы и свойств нефтяного загрязнителя.

В процессе эксперимента установлено, что интенсивные изменения в скоростях испарения исследуемых модельных систем начинают происходить к концу первых суток и при времени экспозиции 3 суток разница в кинетике испарения модельных систем с МНЗ-1 и МНЗ-2 по сравнению с контролем максимальна и составляет порядка 9 и 31%, соответственно.

О количественных изменениях компонентного состава модельных загрязнителей (МНЗ-1 и МНЗ-2) в течение всего эксперимента (0–6 суток) можно судить по результатам хроматографического анализа (рис. 3, 4).

Из представленных результатов (рис.3,4) видно, что на протяжении всего эксперимента в изучаемых модельных системах происходят существенные изменения количественного состава компонентов нефтяных загрязнителей МНЗ-1 и МНЗ-2. Причем более интенсивное изменение количественного состава характерно для модельных систем с нефтяным загрязнителем МНЗ-1, содержащим более легкие (бензиновые, керосиновые) фракции углеводородов, где относительное содержание летучих компонентов заметно уменьшается уже в первые часы. Так, из рис. 3 видно, что по истечении 3 часов во всех исследуемых модельных системах с МНЗ-1 не идентифицируется п-ксилол, а к концу первых суток происходит исчезновение легких фракций (низкомолекулярных алканов до  $\text{C}_9$ ) МНЗ-1. Изменение содержания тридекана начинается только по истечении 24 часов и на 6 сутки достигается снижение его

содержания в модельной системе ДВ-МНЗ-1 на 77 %, в модельной системе ВКЛ-1-МНЗ-1 на 68 %, что, вероятнее всего, связано с наличием в лиманной воде соединений азота (нитритов – 0,04-0,20 мг/дм<sup>3</sup>, нитратов – 0,37-0,80 мг/дм<sup>3</sup>, азота аммонийного – 0,20-0,79 мг/дм<sup>3</sup>) и серы (сульфатов – 2,80-3,60 г/дм<sup>3</sup>) [9], которые тормозят процессы окисления нефти [10].

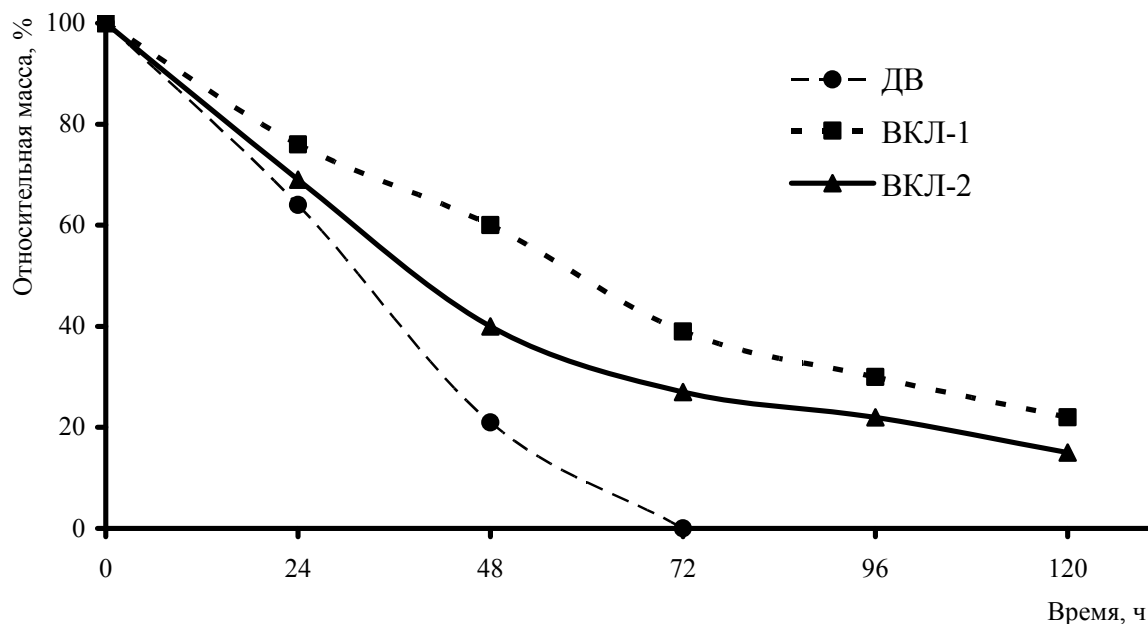


Рисунок 1 - Кинетика испарения контрольных систем.

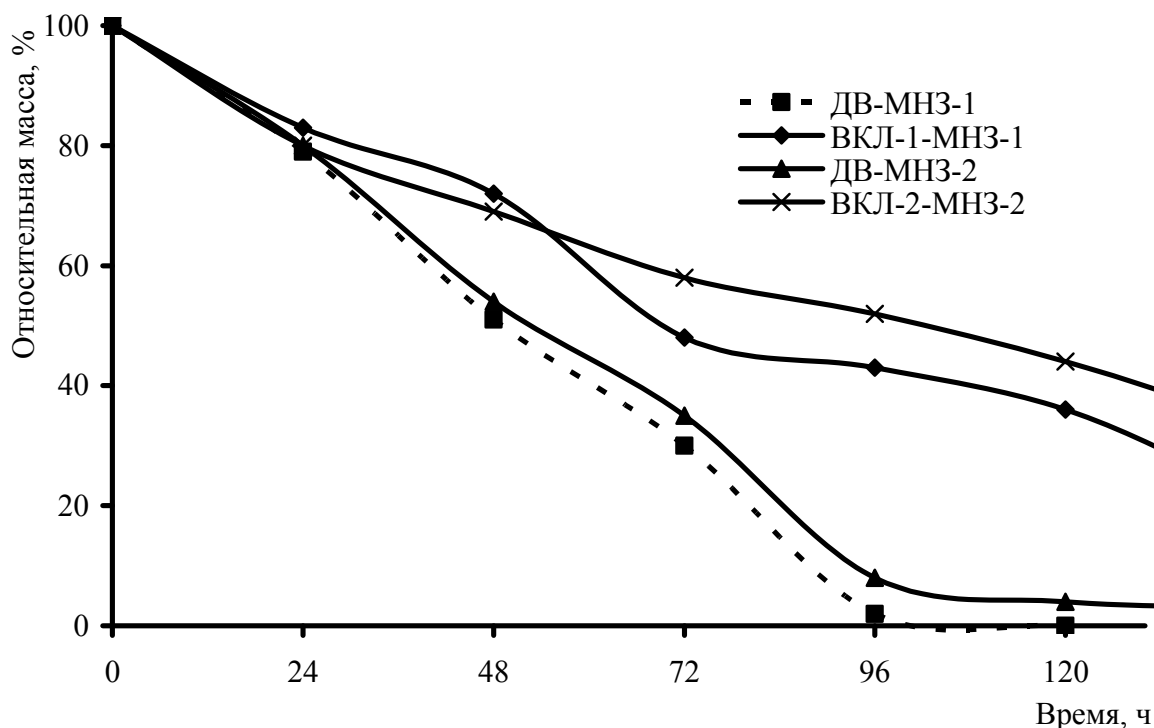


Рисунок 2 - Кинетика испарения модельных систем.

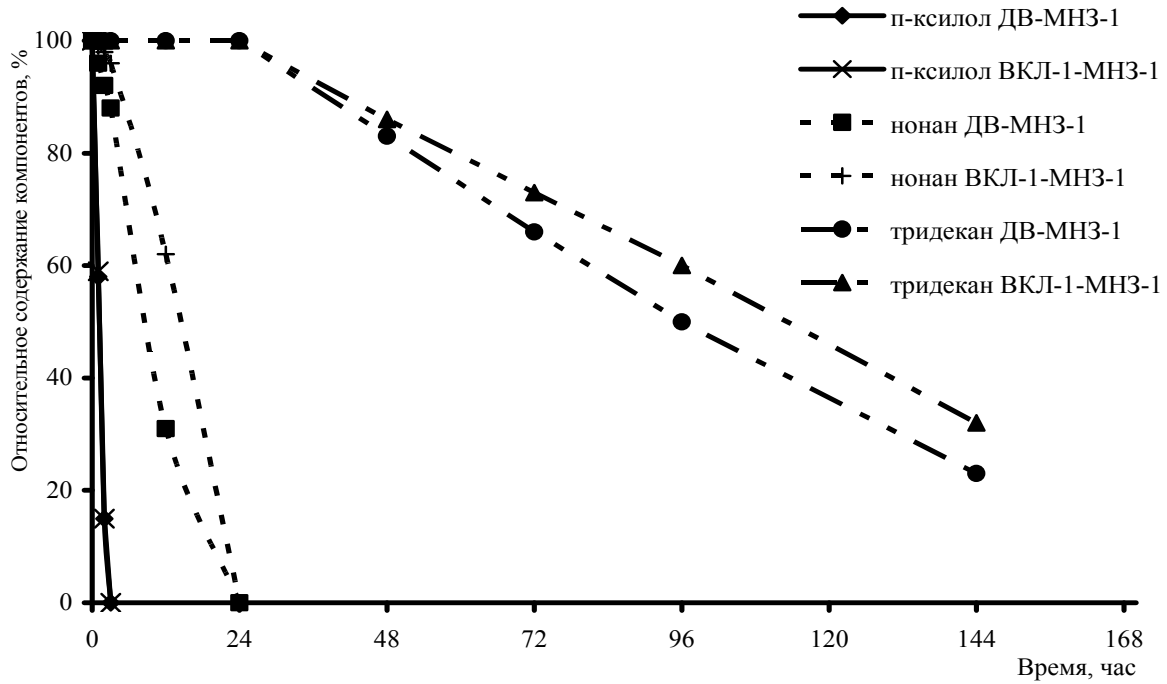


Рисунок 3 - Кинетика изменения содержания компонентов МНЗ-1 в модельных системах.

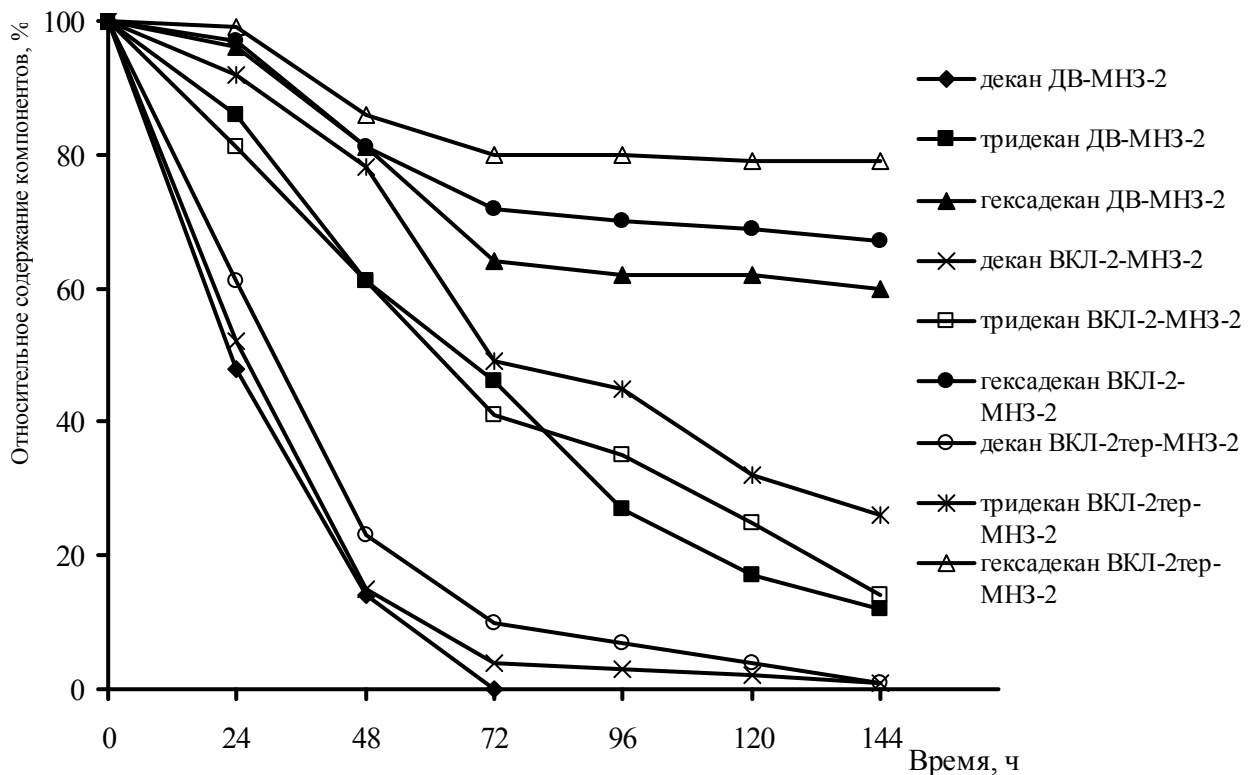


Рисунок 4 - Кинетика изменения содержания компонентов МНЗ-2 в модельных системах

Особый интерес представляют модельные системы с МНЗ-2, содержащим более высокомолекулярные углеводороды ( $C_{12} - C_{16}$ ).

Данные хроматографического анализа (рис. 4) указывают на то, что аналогично модельным системам с МНЗ-1 на 3 сутки декан уже практически не идентифицируется в дистиллированной воде, а в лиманной воде его остаточное содержание не превышает 4–10% от первоначального, содержание же тридекана составляет 40–49%. Остаточное содержание гексадекана даже на 6 сутки экспонирования во всех исследуемых модельных системах составляет порядка 60–80%, что свидетельствует об уменьшении скорости процессов окисления с увеличением числа углеродных атомов n-алканов, входящих в состав нефтяных загрязнителей.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по испарению исследуемых модельных систем (рис.1,2) и кинетическими характеристиками процессов окисления углеводородов нефти в морской воде [5].

О протекании процессов окисления во всех исследуемых модельных системах можно судить также по изменению содержания в них формальдегида (табл. 3).

Таблица 3 – Кинетика изменения содержания формальдегида в модельных системах

Модельные системы	Содержание формальдегида, мг/дм <sup>3</sup>					
	0 ч	3 ч	24 ч	48 ч	72 ч	144 ч
ДВ – МНЗ-1	0,123	0,124	×	×	×	0,615
ДВ – МНЗ-2	0,101	0,102	0,161	0,524	0,523	0,606
ВКЛ-1 – МНЗ-1	0,340	×	×	×	×	0,420
ВКЛ-2 – МНЗ-2	0,046	0,078	0,278	0,381	0,523	0,581
ВКЛ-2 <sub>тер</sub> – МНЗ-2	0,430	0,157	0,323	0,568	0,865	1,647

**Примечание:** × – не определяли.

С целью изучения влияния биологической составляющей на процессы деструкции углеводородов, параллельно проводили исследования на модельной системе с лиманной водой, подвергнутой термостатированию при 100°С в течение 5 мин (ВКЛ-2<sub>тер</sub>, табл.1).

Данные хроматографических исследований количественного изменения содержания тридекана и гексадекана в модельных системах на основе лиманной воды, термостатированной и не термостатированной, т.е. с естественным содержанием микроорганизмов, показывают (рис. 4), что скорость деструкции в стерильной системе замедляется в процессе эксперимента в 1,3–1,7 раз, что, вероятно, свидетельствует о роли биодеструкции углеводородов в нестерильной воде Куяльницкого лимана.

**Выводы.** Изучение процессов испарения и деструкции нефтяных загрязнителей, имитирующих по составу легкие (бензин, керосин) и более тяжелые (дизтопливо) нефтепродукты, в условиях проведенного эксперимента показало, что испарение, как и растворение, образование эмульсий, диспергирование нефтяных загрязнителей, приводит лишь к видоизменению первоначальных нефтепродуктов, их перераспределению по акватории и только химическое и бактериологическое окисление нефтяных углеводородов до конечных продуктов способствует процессам самоочищения водоемов.

Полученные экспериментальные данные по кинетике изменения качественного и количественного состава изучаемых модельных нефтяных загрязнителей (МНЗ-1, МНЗ-2) с поверхности дистиллированной и сильно минерализованной воды при

температуре  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  свидетельствуют о том, что при попадании нефтяных загрязнителей на водную поверхность вначале происходит испарение низкомолекулярных углеводородов, причем, в первые часы испарения нефтяных загрязнителей доминирующим фактором является соленость вод. На процессы деструкции нефтепродуктов существенное влияние оказывает их природа, состав и свойства.

Процессы бактериального окисления проходят очень медленно и в условиях лиманной воды в 1-6 сутки преобладающее влияние оказывают процессы химического окисления.

Исходя из результатов проведенного эксперимента, можно сказать, что по истечении практически недели с водной поверхности может быть удалено близко  $2 \times 10^4$   $\text{дм}^3/\text{км}^2$  легких фракций нефтяных загрязнителей (фактически углеводороды бензиновой и керосиновой фракций), что составит порядка  $4 \times 10^3 - 3 \times 10^3$   $\text{дм}^3/\text{км}^2$  в сутки с поверхности пресной и соленой воды, соответственно.

### Список литературы

1. *Влияние нефти и нефтепродуктов на растительный компонент водной экосистемы: Методическая разработка.* – М.: МГУ, 1990. – 48 с.
2. *Гудзенко Т.В.* Биотестирование качества воды с использованием культур клеток рыб // Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 1989. – 185 с.
3. *Васильева Т.В.* Токсико-генетическая оценка качества водной среды с использованием альготестов на хлорелле: Автореф. дис. канд. биол. наук. – М., 1988. – 155 с.
4. *Процессы самоочищения морских вод от химических загрязнений / Под ред. А.И.Симонова.* – М.: Гидрометеиздат, 1978. – вып. 128. – 151 с.
5. *Измайлов В.В.* Трансформация нефтяных пленок в системе океан-лед-атмосфера // Проблемы химического загрязнения вод Мирового океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – Т. 9. – 145 с.
6. *Методические рекомендации по идентификации и количественному определению нефтепродуктов при разливах методом ГЖХ // Дополнение к Руководству по идентификации нефтей, Минводхоз СССР, 19.11.85.* – М.: Министерство природопользования и охраны окружающей среды СССР, 1991.
7. *ГОСТ 17.1.4.01–80.* Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. – 5 с.
8. *Орадовский С.Г.* Руководство по методам химического анализа морских вод. Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 208 с.
9. *Шихалева Г.Н., Бабинец С.К., Редько Т.Д., Каребин А.В., Гордеева Л.В.* Изучение динамики содержания биогенных компонентов в акватории Куяльницкого лимана / Сб. Метеорология, климатология и гидрология, №48. -2004. - с. 313-321.
10. *Кожевников А.В.* Химия нефти. – Л.: Изд. СЗПИ, 1974. – 128 с.

**Трансформація вуглеводнів нафти у воді підвищеної мінералізації на прикладі Куяльницького лиману. Еннан А.А., Шихалєєва Г.М., Мариняко Л.А., Сізо А.В., Карєбін О.В., Кірюшкіна Г.М.**

*Вивчена кінетика зміни якісного та кількісного складу модельних нафтових джерел забруднення у воді Куяльницького лиману різного ступеня солоності. Показано, що швидкість природного розпаду нафтопродуктів, головним чином, визначається хімічним складом нафтових джерел забруднення та мінералізацією води.*

**Ключові слова:** вуглеводні нафти, трансформація, якість води, мінералізація, лиман.

**Transformation of oil hydrocarbons in water with increased mineralization by the example of Kuyalnik estuary. Ennan A.A., Shikhaleeva G.N., Marinyako L.A., Sizo A.V., Karebin A.V., Kiryushkina A.N.**

*Kinetic of qualitative and quantitative changes of model oil pollutants is explored in the Kuyalnik estuary water at different salinity levels. It is shown that speed of natural disintegration of oil products is determined, mainly, by chemistry of oil pollutants and mineralization of the water.*

**Key words:** oil hydrocarbon, transformation, water quality, mineralization, estuary.