

УДК 631.42

*Салихова Г. Г.*

*магистрант кафедры «экология»*

*Научный руководитель: Т.В. Сторчак Т.В., к.б.н*

*Нижевартовский государственный университет*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ**

*Аннотация: в статье представлен обзор методик измерения подвижных форм металлов Ni, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn Cd, Cu и нефтепродуктов в почвах. Проведено сравнение основных методов количественного химического анализа, используемых при определении содержания нефтепродуктов, такие как гравиметрический, флуориметрический и др., и основных аналитических методов, определяющих наличие металлов в почвах – электрохимические и спектральные.*

*Ключевые слова: нефтепродукты; подвижные металлы; почва; методика измерений.*

*Salikhova G.G.*

*master of the department of Ecology*

*Research supervisor: Storchak T.V., PhD in Biology*

*Nizhnevartovsk State University*

## **DETERMINATION OF MOVING FORMS OF METALS AND OIL PRODUCTS IN SOILS**

*Annotation: the article provides an overview of methods for measuring mobile forms of metals Ni, Cr, Fe, Mn, Pb, Zn Cd, Cu and oil products in soils. A comparison is made of the main methods of quantitative chemical analysis used*

*in determining the content of oil products, such as gravimetric, fluorimetric and the main analytical methods for determining the presence of metals in soils.*

*Key words: oil products; movable metals; the soil; measurement technique.*

Проблема загрязнения окружающей среды соединениями, представляющими опасность для здоровья человека, является сегодня одной из наиболее актуальных. Тяжелые металлы и нефтепродукты относятся к приоритетным загрязнителям биосферы.

Проведение восстановительных мероприятий и выбор оптимального метода восстановления требует предварительной оценки уровня загрязнения. Между тем, несмотря на чрезвычайную остроту рассматриваемой проблемы, многие вопросы, связанные с оценкой воздействия тяжёлых металлов и нефтяного загрязнения на почвенный покров, до сих пор остаются нерешенными.

Степень загрязнения природных экосистем оценивается на основании системы предельно допустимых концентраций (ПДК), устанавливаемых для конкретных веществ и отражающих максимальные требования к качеству окружающей среды. Тяжелые металлы, как особая группа элементов, в химии почв выделяются из-за токсического действия, оказываемого на растения при высокой их концентрации. Однако о степени опасности в почвах того или иного тяжелого элемента единого мнения нет. В Программе глобального мониторинга, принятой в ООН в 1973 г., фигурировали всего три тяжелых металла: Pb, Cd и Hg. Позже в докладе исполнительного директора Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным были добавлены семь тяжелых металлов: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni и три металлоида: Sb, As и Se. Данные рекомендации до сих пор служат основой для мониторинга тяжелых элементов в почве. Министерство природных ресурсов и экологии РФ контролирует валовое содержание в почвах девяти тяжелых металлов. Для одних металлов установлены предельно допустимые концентрации ПДК

(V, Mn, Pb), для других – ориентировочные допустимые концентрации ОДК (Cd, Cu, Ni, Zn), для третьих, у которых нормативов нет (Co, Cr), степень загрязнения почвы оценивается по эмпирическому критерию: превышение четырех фоновых значений [1].

На сегодняшний день для почвенных экосистем нет значения ПДК для содержания нефти и продуктов ее переработки (керосин, дизельное топливо, мазут и др.). Степень нефтяного загрязнения оценивается по превышению содержания «нефтепродуктов» над фоновым значением в конкретном районе (на конкретной территории). Фоновые значения для исследуемой местности должны быть разработаны сетевыми подразделениями Росгидромета. Для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание нефтепродуктов в почве принято равным 40 мг/кг, для нефтедобывающих районов – 100 мг/кг [2].

Процедура отбора проб играет важную роль, так как оказывает влияние на результат анализа, особенно при анализе малых количеств загрязняющих веществ. При отборе пробы может произойти ее загрязнение. Кроме этого, неправильно взятая проба может не отразить истинный состав изучаемого объекта.

Отбор проб почв выполняется в соответствии с требованиями ГОСТ Р 58595-2019 «Почвы. Отбор проб» и ГОСТа 17.4.4.02-2017 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа». Для контроля загрязнения поверхностно распределяющимися веществами – нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. – точечные пробы отбирают послойно с глубины 0-5 и 5-20 см массой не более 200 г каждая [3, 4].

Основными методами количественного химического анализа, применяемыми в настоящее время при определении нефтепродуктов в почвах, являются гравиметрический, ИК – спектрометрический (ИК – фотометрический) и флуориметрический.

Гравиметрический метод основан на экстракции нефтепродуктов из пробы, очистке экстракта от полярных веществ, удаления экстрагента путем выпаривания и высушивания остатка. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 20 до 50000 мг/кг. Этот метод используется, как правило, при анализе сильно загрязненных проб. Несомненным достоинством метода является то, что не требуется предварительная градуировка средства измерений [5].

Метод ИК – спектроскопии может быть реализован как в варианте регистрации спектра в данной области с помощью традиционного или Фурье – спектрометра, так и более простом варианте, при котором используется анализатор, измеряющий интегральное поглощение излучения в области 2500-3500  $\text{см}^{-1}$ . Используются два типа ИК – приборов: спектрометры, регистрирующие и анализирующие спектры нефтепродуктов в этой области, и фотометры, измеряющие уровень избирательного поглощения нефтепродуктами (оптическую плотность) [6].

ИК – фотометрическое определение нефтепродуктов в почвах регламентировано в ПНД Ф 16.1:2.2.22 – 98 (2005). Методика включает экстракцию нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеродом; хроматографическое отделение нефтепродуктов от полярных органических соединений на колонке, заполненной окисью алюминия; количественное определение нефтепродуктов на предварительно калиброванном ИК – фотометре с областью измерения 2500-3500  $\text{см}^{-1}$  [6].

ИК – спектрометрическое определение нефтепродуктов в почве описано в РД 52.18.575 – 96. Анализ осуществляют с использованием ИК – спектрометра. Градуируют ИК – приборы с помощью специальной градуировочной смеси (ГСО 7822 – 2000), включающей гексадекан (37,5%), изооктан (37,5%) и бензол (25%), набор групп –  $\text{CH}$ , –  $\text{CH}_2$ , –  $\text{CH}_3$ , который считается близким к такому набору в реальных нефтепродуктах [2,7].

Дальняя ИК – область используется в основном для идентификации источника загрязнения, а также для определения типа нефти по показателю ароматизированности и для структурно – группового анализа [8]. Ближняя ИК – область аналитических определений в технологических и экологических целях в нашей стране практически не осваивается [9].

Методика определения нефтепродуктов флуориметрическим методом изложена в ПНД Ф 16.1:2.21 – 98 (2007) [10]. Градуировку осуществляют при анализе каждой партии проб путем измерения сигналов флуоресценции растворов с известным содержанием нефтепродуктов, а также чистого гексана. Метод дает приемлемые результаты только для «средних» нефтепродуктов, состав которых близок к составу стандартного образца, используемого для градуировки. При измерениях «тяжелых» нефтепродуктов (мазут и др.) прибор может дать погрешность до 40-50%, а при определении «легких» нефтепродуктов (бензин и др.) результаты измерений концентрации могут быть занижены в несколько раз [11].

В настоящее время в России для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами используется как официально одобренные, так и не имеющие официального статуса нормативы. Основное их назначение – не допустить поступления в избыточном количестве антропогенно накапливающихся в почве твердых металлов в организм человека и тем самым избежать их негативного влияния [12].

Существуют две группы основных аналитических методов, определяющие наличие тяжелых металлов в почве: электрохимические и спектральные.

Электрохимические методы анализа:

1. Потенциометрические методы – применяются для определения рН, окислительно-восстановительных потенциалов, активностей ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.

2. Вольтамперометрические методы – используются для определения большого числа элементов-металлов, а также некоторых неметаллов и неорганических анионов почвы.

3. Кулонометрические методы – используются для определения серы и углерода в почве.

4. Полярографические методы – широко применяются для количественного определения многих катионов и анионов почвы [13].

Электрохимические методы довольно селективны (кроме кондуктометрии), поэтому с их помощью количественно определяют одни элементы в присутствии других, отдельно определяют разные формы одного элемента, делят сложные смеси и идентифицируют их компоненты, а также концентрируют некоторые микропримеси. Соответствующие методики не требуют сложного оборудования, в них не используются высокие температуры и давления [14].

Спектральные методы анализа, к которым относятся методы атомной спектrophотометрии:

#### 1. Методы атомно-эмиссионной спектrophотометрии

1.1. Пламенно-фотометрический метод – метод используется для определения металлов в почве.

1.2 Атомно-эмиссионная спектrophотометрия с возбуждением в электрической дуге постоянного тока или в электрическом искровом заряде – метод дает возможность анализа твердых проб и определения валового содержания элементов в почве.

1.3. Атомно-эмиссионная спектrophотометрия с возбуждением в индуктивносвязанной плазме - позволяет определять практически все химические элементы почвы.

1.4. Рентгенофлюоресцентная спектроскопия – в основном используется для определения азота, фосфора и калия в почвах и растениях.

2. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) Позволяет определять валовое содержание Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti в почвах, многих биологически важных микроэлементов (валовое содержание и подвижные формы) - Zn, Cu, Co, Ni, Cr, V и др. Этим методом можно определить обменные основания и емкость поглощения, исследовать состав и количество водорастворимых катионов в почве [13].

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии обладает целым рядом достоинств: хорошая чувствительность, избирательность, достаточно хорошая воспроизводимость результатов, простота выполнения анализов. Он позволяет определить до 70 элементов, обеспечивает предел обнаружения многих элементов на уровне 0,1-0,01 мкг/мл, что во многих случаях дает возможность анализировать почвы и растения без предварительного концентрирования элементов.

Таким образом, существует большое количество методик измерения нефтепродуктов и тяжелых металлов в почвах. Даже краткий обзор этих методов доказывает, что все они различаются по основным характеристикам. Использование различных методов может привести к различию в результатах определений, а также значительно затруднить сопоставление и сравнение результатов, полученных с использованием этих методов. Необходимо провести большую работу над единой системой измерения нефтепродуктов и тяжелых металлов в почвах.

#### **Использованные источники:**

1. Водяницкий Ю. Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Почвоведение. 2012. № 3.3 С. 68-375
2. Рогозина Е. А. Актуальные вопросы проблемы очистки нефтезагрязненных почв // Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2006. № 1. С. 1-11.
3. ГОСТ Р 58595-2019 Почвы. Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2019. 8 с.

4. ГОСТ 17.4.4.02-2017 Охрана природы (ССОП). Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2018. 12 с.
5. ПНД Ф 16.1.41 – 04. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. М., 2004.
6. ПНД Ф 16.1:2.2.22 – 98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. М., 2005. 26 с.
7. РД 52.18.575-96 Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. СПб: Гидрометеиздат, 1999.
8. Химия нефти и газа. Под ред. Проскурякова В.А. СПб: Химия, 1995. 446 с.
9. Сазонов Ю.Г., Панкратова К.Г., Щелоков В.И. Оценка загрязнения почв нефтепродуктами с использованием диффузной отражательной ИК-Спектроскопии // Агрохимия. 2004. № 12. С. 51-58.
10. ПНД Ф 16.1:2.21–98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат – 02". М., 2007.
11. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы/ Саксонов М.Н., Абалаков А.Д., Данько Л.В., Бархатова О.А., Балаян А.Э., Стом Д.И. Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. 114 с.
12. Комплексная эколого-геохимическая оценка техногенного загрязнения окружающей природной среды / Буренков Э.К., Гинзбург Л.Н., Грибанова Н.К. и др. М.: «Прима-Пресс», 1997. 72 с.)
13. Громовик А.И., Йонко О.А. Современные инструментальные методы в почвоведении. Теория и практика. Воронеж, 2010. 60 с.

14. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001.