

*Андрей Владимирович СОРОМОТИН –
директор НИИ экологии и рационального
использования природных ресурсов
Тюменского государственного университета,
доктор биологических наук, доцент
asoromotin@mail.ru*

*Дмитрий Петрович САМСОНОВ –
начальник сектора физико-химических
методов анализа НПО «Тайфун»,
кандидат химических наук
samsonov@typhoon.obninsk.ru*

*Оксана Владимировна ГЕРТЕР –
аспирант НИИ экологии и рационального
использования природных ресурсов
Тюменского государственного университета
oxagerter@mail.ru*

*Дмитрий Вячеславович ПИСЛЕГИН –
аспирант НИИ экологии и рационального
использования природных ресурсов
Тюменского государственного университета
DimaPislegin@rambler.ru*

УДК 502.5

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОВМЕСТНОМУ АНАЛИЗУ
ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СУММЫ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ
СТАРЫХ ШЛАМОВЫХ АМБАРОВ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ СКВАЖИН***

**METHODICAL APPROACHES TO JOINT ANALYSIS
OF POLYAROMATIC COMPOUNDS AND THE TOTAL
OF CARBOHYDRATES IN THE BOTTOM SEDIMENTS
-OF THE ABANDONED MUD PITS FROM EXPLORATORY WELLS**

АННОТАЦИЯ. В работе представлены методики химико-аналитических работ и результаты измерений содержания полиароматических углеводов (ПАУ) в старых шламовых амбарах геологоразведочных скважин. Показана тесная связь количеств ПАУ с суммарным содержанием углеводов C_{10} - C_{40} (ТРН анализ).

SUMMARY. The chemical analysis methods and quantitative data for polyaromatic carbohydrates (PAH) content in the abandoned exploratory well drilling mud pits are presented. The close correlation between the PAH volume and the total content of carbohydrates C_{10} - C_{40} is demonstrated (TRH-analysis).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Полиароматические углеводороды, шламовые амбары, сумма углеводов C_{10} - C_{40} .

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках постановления Правительства РФ № 218.

KEY WORDS. Polyaromatic carbohydrates, well drilling mud pits, sum of carbohydrates $C_{10}-C_{40}$.

Среди органических веществ, загрязняющих атмосферу, почвы и природные воды, особое место занимают полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1]. При проведении экоаналитического контроля территорий старых геологоразведочных скважин на территории Уватской группы месторождений (Нефтеюганский район Ханты-Мансийского АО) в сентябре 2004 г. было отобрано 13 образцов донных отложений шламовых амбаров из 13 амбаров с явными признаками нефти [2]. Определения качественных и количественных характеристик ПАУ и содержанием углеводородов $C_{10}-C_{40}$ (ГРН анализ) проводились в лаборатории химико-аналитического Центра НПО «Тайфун». Все пробы отбирались в специальные притертые бюксы и хранились в холодильниках при температуре не выше 0°C . Доставка проб из поселка Салым в г. Обнинск осуществлялась спецавтотранспортом, оборудованном морозильной камерой.

Методы исследований ПАУ. Для определения полиароматических углеводородов (ПАУ) использовался метод анализа, основанный на экстракции этих соединений из пробы дихлорметаном, последовательной очистке экстрактов от органических соединений серы активированной медью, очисткой от мешающих анализу примесей на колонках с силикагелем и последующей хромато-масс-спектрометрической идентификацией и количественном определении индивидуальных ПАУ [3], [4]. Интервалы определения составляют от 0,3 до 1000 мкг/кг. Для контроля качества проводимого анализа использовалась система изотопно-меченых суррогатных и внутренних стандартов, вносимых в пробы на разных стадиях анализа.

Инструментальный анализ. Анализ проводился на хромато-масс-спектрометре HP 5890/5973A при следующих условиях:

Тип инжектора	split/splitless
Задержка продувки инжектора	1 мин.
Время сброса растворителя	3 мин
Тип колонки	DB-5MS
Длина колонки	30 м
Диаметр колонки	0.25 мм
Толщина пленки фазы	0.25 мк
Программирование температуры:	
Начальная температура колонки	60°C
Начальное время задержки	1 мин.
Скорость нагрева	$20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 200°C ; $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 290°C
Температура детектора	290°C
Температура инжектора	290°C
Вводимый объем	1 мкл
Поток гелия	$1.2\text{ мл}/\text{мин}$
Область сканирования масс	60-300 а.е.м.

Калибровка прибора проводилась с использованием стандартных растворов ПАУ #CLPS-B фирмы PROTOCOL Analytical Supplies, inc. Линейность инструмента подтверждалась калибрацией по 5 точкам в интервале концентраций от 50 до 5000 нг/мл.

После анализа аналитической серии калибровка подтверждалась путем анализа стандартного раствора средней концентрации.

Обработка результатов анализа проводилась по программе Chemstation. Идентификацию проводили по характерным масс-спектрам и временам сдерживания индивидуальных ПАУ.

Расчет результатов. Содержание индивидуальных ПАУ, C_n (мкг/кг), рассчитывалось на основании полученных сигналов для каждого конкретного соединения по уравнению:

$$C_n = (S_n)m_r / (S_r)(RRF)_n(REC)_s M$$

где S_n — площадь пика индивидуального ПАУ,

S_r — площадь пика внутреннего стандарта (recovery),

M — масса образца, кг,

m_r — количество введенного внутреннего стандарта, мкг,

$(RRF)_n$ — относительный фактор отклика для индивидуального ПАУ.

$(REC)_s$ — коэффициент извлечения суррогатного стандарта.

$(RRF)_n$ определяется путем анализа калибровочных растворов ПАУ как:

$$(RRF)_n = (S_{ns}) m_{rs} / (S_{rs}) m_{ns}$$

где S_{ns} — площадь пика индивидуального ПАУ в стандарте,

S_{rs} — площадь пика внутреннего стандарта (recovery) в стандарте,

m_{ns} — количество индивидуального ПАУ, мкг, в калибровочном растворе

m_{rs} — количество внутреннего стандарта в калибровочном растворе, мкг.

Коэффициент извлечения суррогатного стандарта $(REC)_s$ определяется по формуле:

$$(REC)_s = (S_{sur}) m_r / (S_{rs}) m_s (RRF)_{sr}$$

где S_{sur} — площадь суррогатного стандарта в анализируемом образце,

m_s — количество введенного суррогатного стандарта в анализируемой пробе, мкг.

$(RRF)_s$ — относительный фактор отклика для суррогата:

$$RRF_{sr} = (S_{surs}) m_{rs} / (S_r) m_{ns}$$

где S_{surs} и m_{ns} площадь и содержание суррогатного стандарта в калибровочном растворе ПАУ, соответственно.

Расчет содержания групп индивидуальных ПАУ проводился с использованием коэффициентов извлечения полученных для соответствующих изотопно-меченых стандартов. Группы ПАУ и соответствующие им изотопно-меченые стандарты приведены ниже:

Нафталин, метилнафталины	$(REC)_1$	Нафталин-D ₈
Аценафтилен, аценафтен, флюорен	$(REC)_2$	Аценафтен-D ₁₀
Фенантрен, антрацен, флюорантен	$(REC)_3$	Фенантрен-D ₁₀
Бенз[а]антрацен, хризен, пирен	$(REC)_4$	Хризен-D ₁₀
Остальные ПАУ	$(REC)_5$	Перилен-D ₁₂

Предел обнаружения метода. Предел обнаружения, определенный статистически с вероятностью 99% по серии повторных анализов холостых проб, составляет для различных ПАУ 0,1-0,5 мкг/кг для почвы и донных отложений. Указанный предел обнаружения был проверен в анализе серии.

Общее содержание нефтенных углеводов. C₁₀-C₄₀. Экстракция образцов и очистка экстрактов. Образец грунта перед анализом размораживали, часть образца взвешивали во влажном виде, помещали в колбу Эрлен-

мейера, перемешивали с равным количеством обезвоженного сульфата натрия и перетирали до пылеобразного состояния при помощи шпателя. В пробу вносили суррогатный стандарт — дейтерированный тетракозан (п-С24D50), добавляли 30 мл гексана, тщательно перемешивали шпателем. Колбу Эрленмейера помещали в ультразвуковую баню и экстрагировали в течение 12 минут. Жидкость декантировали, процедуру экстракции повторяли и объединяли экстракты.

Экстракт сушили при помощи сульфата натрия, упаривали на роторном испарителе до объема 1 мл и помещали на колонку, заполненную 4 г активированной окиси алюминия (активность 1 по Брокману). Фракцию, содержащую углеводороды, элюировали 20 мл гексана. Очищенный экстракт концентрировали до 1 мл и переносили в микровials. Для определения выхода суррогатного стандарта непосредственно перед инструментальным анализом вносили раствор внутреннего (recovery) стандарта — 9,10-дибромантрацена.

Инструментальный анализ. Анализ проводился на хроматографах Carlo Erba Mega 5300 при следующих условиях:

Тип инжектора	on column	
Тип детектора	ПИД	
Тип колонки	Ultra-1 (HP-1)	
Длина колонки	30 м	
Диаметр колонки	0.32 мм	
Толщина пленки фазы	0.17 мк	
Начальная температура колонки	60°C	
Начальное время задержки	2 мин.	
Скорость нагрева	30°C/мин.	
Конечная температура	300°C	
Температура детектора	300°C	
Температура инжектора	60°C	
Вводимый объем 1 мкл		
Скорости газовых потоков:	воздух	320 мл/мин
	водород	40 мл/мин
	гелий	2 мл/мин

Калибровка прибора проводилась с использованием стандартных растворов нефти Ноябрьского месторождения, а также со стандартными растворами *n*-алканов состава C₁₀–C₄₀. Линейность инструмента подтверждалась калибрацией по 5 точкам в интервале концентраций нефти 4-1000 мкг/мл. В качестве стандартного раствора *n*-алканов использован **TRPH Standard SFL-601**, производства **ULTRA Scientific, Canada**.

После каждой аналитической серии калибровка подтверждалась путем анализа стандартного раствора средней концентрации.

Полученные хроматограммы обрабатывались компьютерным методом с использованием программы MULTICHROM #.5.4.

Расчет результатов. Общее содержание углеводородов нефти (С мкг/г) рассчитывалось на основании суммарного сигнала углеводородов, выделяемых хроматографической системой, в интервале времен удерживания от п-С₁₀ до п-С₄₀ по уравнению:

$$C \text{ мкг/г} = (A_{\text{TRH}} - A_s - A_R)(m_s) / (A_s)(M)(RRF_{\text{TRH}})$$

где A_{TRH} — суммарная площадь пиков углеводородов в интервале времен удерживания,

A_s — площадь пика суррогатного стандарта,

A_R — площадь пика внутреннего стандарта,

m_S — количество суррогатного стандарта, мкг,

RRF_{TRH} — относительный фактор отклика для суммы углеводородов нефти,

M — вес образца (г).

RRF_{TRH} определяется путем анализа калибровочных растворов нефти, как:

$$RRF_{TRH} = (A_{TRH} - A_S - A_R)(C_S) / (A_S)(C_{TRH})$$

где C_{TRH} — общая концентрация нефти в калибровочном стандарте,

C_S — концентрация суррогата.

Точность анализа. Точность анализа определялась по серии из 8 контрольных образцов грунта содержащих 10 мкг/г нефти Ноябрьского месторождения.

Средний процент извлечения нефтепродуктов составлял 85% при стандартном отклонении среднего процента извлечения 15%.

Результаты и обсуждения. Корреляционный анализ связи содержания нефтяных углеводородов и ПАУ в пробах донных отложений, отобранных в одних и тех же амбарах, выполненный в программе Statistica 6.0, показал тесную положительную связь, равную +0,86 при $P < 0,05$.

Усредненные содержания различных ПАУ в пробах донных отложений приведены в табл. 1. Максимальные концентрации отмечаются для 1-Methylnaphthalene и Acenaphthylene.

Таблица 1

Усредненные содержания различных ПАУ в пробах донных отложений

Вещество	Средняя концентрация
Naphthalene	15 153,4
1-Methylnaphthalene	46 367,1
2-Methylnaphthalene	8 917,9
Acenaphthylene	49 268,6
Acenaphthene	8 061,7
Fluorene	2 008,8
Phenathrene	2 026,1
Anthracene	1 195,7
Fluoranthene	627,7
Pyrene	740,0
Benzo[a]anthracene	150,2
Chrysene	891,5
Benzo[b+j]fluoranthene	3 244,8
Benzo[k]fluoranthene	2 022,4
Benzo[e]pyrene	101,6
Benzo[a]pyrene	217,6
Perylene	939,5
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	93,0
Dibenzo[a,h]anthracene	273,2
Benzo[ghi]perylene	52,7

Содержание различных ПАУ и суммы углеводородов в донных отложениях некоторых шламовых амбарах старых разведочных скважин приведен в табл. 2.

Таблица 2

**Содержание полиароматических углеводородов (ПАУ) и суммы углеводородов (ТРН анализ) в донных отложениях
шламовых амбаров старых разведочных скважин, в мкг/кг сухого веса**

Вещество	Номер скважины и шламового амбара																
	288(8)	3 (1)	4(1)	7 (1)	8(1)	9 (1)	11 (4)	12 (1)	14 (4)	16 (5)	17 (2)	18 (3)	19 (7)				
Naphthalene	846,0	153,0	203,0	62100,0	111,0	220,0	45,2	166,0	21300,0	47900,0	39400,0	22200,0	2350,0				
1-Methylnaphthalene	11300,0	518,0	886,0	188000,0	313,0	725,0	3120,0	1350,0	113000,0	28200,0	131000,0	117000,0	7360,0				
2-Methylnaphthalene	2420,0	531,0	1240,0	242000,0	396,0	923,0	2340,0	352,0	141000,0	2450,0	124000,0	114000,0	8840,0				
Acenaphthylene	491,0	33,3	20,8	7070,0	19,1	47,3	307,0	110,0	2100,0	1290,0	9040,0	5650,0	161,0				
Acenaphthene	120,0	9,3	16,7	3150,0	3,2	28,9	56,9	79,2	825,0	16500,0	3950,0	1490,0	62,6				
Fluorene	1050,0	33,0	113,0	24000,0	32,2	107,0	347,0	1180,0	21600,0	24300,0	13300,0	15600,0	3140,0				
Phenathrene	2760,0	220,0	448,0	35400,0	106,0	221,0	963,0	588,0	24400,0	1280,0	27000,0	22500,0	46,3				
Anthracene	170,0	6,6	72,1	4540,0	10,3	12,9	112,0	111,0	983,0	2260,0	1720,0	1550,0	42,2				
Fluoranthene	192,0	36,5	133,0	846,0	15,2	20,8	651,0	179,0	601,0	4130,0	760,0	1970,0	84,9				
Pyrene	382,0	286,0	549,0	4050,0	25,3	61,4	474,0	1150,0	2920,0	377,0	2170,0	2860,0	240,0				
Benzo[a]anthracene	31,0	37,1	59,1	726,0	9,7	8,0	72,8	205,0	40,4	10100,0	210,0	670,0	44,6				
Chrysene	852,0	424	614,0	7910,0	27,7	53,1	446,0	4590,0	3920,0	645,0	2230,0	3720,0	683,0				
Benzo[b+g]fluoranthene	34,7	145,0	76,7	666,0	13,6	12,4	238,0	100,0	190,0	76,1	281,0	956,0	39,3				
Benzo[k]fluoranthene	13,0	16,1	12,7	39,4	4,8	3,4	62,4	42,3	28,3	3050,0	20,7	250,0	8,2				
Benzo[e]pyrene	219,0	327	261,0	2320,0	21,0	22,5	127,0	1000,0	1450,0	29,0	812,0	1360,0	211,0				
Benzo[a]pyrene	41,0	66,2	59,1	230,0	11,0	9,0	20,3	31,9	81,2	36,1	151,0	575,0	9,2				
Perylene	184,0	200,0	161,0	162,0	22,3	335,0	12,3	24,5	271,0	83,3	156,0	295,0	46,0				

Окончание табл. 2

Indeno[1,2,3-cd]pyrene	26,0	60,8	33,6	123,0	27,6	<1,0	54,8	12,3	141,0	165,0	211,0	343,0	11,0
Dibenzo[a,h]anthracene	8,5	43,3	23,1	45,2	8,3	<1,0	13,1	5,8	56,4	216,0	95,4	170,0	<1,0
Benzo[ghi]perylene	124,0	28,5	86,2	112,0	11,3	<1,0	24,7	44,2	188,0	40921,4	250,0	356,0	36,2
ΣPAHs*, мкг/кг	5055,0	1048,8	1720,8	112026,4	334,6	548,2	2452,2	5969,7	51682,9	47900,0	71952,7	54134,0	3315,6
ТРН in range C ₁₀ -C ₄₀ мг/кг сухого веса	30600	3760	7900	215000	1340	1160	8370	103000	201000	161000	97900	118000	10700

Примечание. * — Sum of Naphthalene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[k]fluoranthene Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Benzo[g,h,i]perylene

График зависимости концентраций ПАУ и донных отложениях шламовых амбаров и содержания нефтяных углеводородов показан на рис. 1.

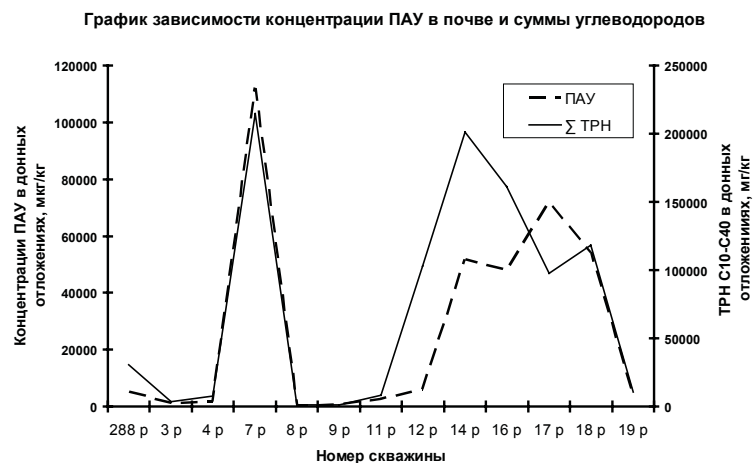


Рис. 1. График зависимости концентраций ПАУ в донных отложениях шламовых амбаров и содержания нефтяных углеводородов

Таким образом, вопреки существующему мнению, что основным источником накопления ПАУ в природных средах является пиролиз углеводородного сырья и лесные пожары, нами показано, что существует сильная положительная связь между суммарным содержанием ПАУ и углеводородном загрязнении среды. Данная методика может быть использована для анализа техногенного загрязнения озерных и речных донных отложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седых В.Н. Парадоксы в решении экологических проблем Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 2005. 160 с.
2. Соромотин А.В. Оценка экологического состояния геологоразведочных скважин в Западной Сибири // Экология и промышленность России. 2006 № 2. С. 34-39.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: Практическое руководство. М.: Бином, Лаборатория знаний, 2007. 270 с.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб.: Ана-толия, 2002. 755 с.