

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:**

**Ответственный редактор**

доктор биологических наук, профессор Черных Н.А.

**Члены редколлегии:**

доктор биологических наук, профессор Козлов Ю.П.,

доктор химических наук, профессор Сидоренко С.Н.,

кандидат технических наук, доцент Станис Е.В.,

кандидат медицинских наук, доцент Родионова О.М.,

кандидат геолого-минералогических наук Максимова О.А.

Актуальные проблемы экологии и природопользования. Вып. 12: Сборник научных трудов. – М.: ИПЦ «Луч», 2010. – 390 с.: ил.

The Urgent Ecological and Nature Management Problems. Issue 12: Coll. Res. Articles. – М.: РРС «Beam» – 290 p.: il.

Сборник содержит материалы научных докладов, представленных на ежегодной Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы экологии и природопользования», которая проводилась 21-23 апреля 2010 года. В работе конференции принимали участие ученые, преподаватели, аспиранты и студенты как российских, так и зарубежных университетов и научно-исследовательских учреждений.

ISBN 978-5-91909-002-1

© Коллектив авторов, 2010

© ИПЦ «Луч» 2010

21. MAG. El cultivo tradicional se afectará. Ministerio de Agricultura y Ganadería. – El Comercio, Cuaderno 1, Ecuador, 2007, Febrero. – Pág. 11.
22. ONU. Mapa de los efectos del calentamiento global por regiones del planeta. Organización de las Naciones Unidas. – AeroGal № 15 – Año 2, Ecuador, 2007, Junio – Julio. – Pág. 24 – 30
23. Duarte C. Pérdida arrecifes coral es 20 veces más rápida que los bosques tropicales. Sociedad Americana de Oceanografía y Limnología. – El Heraldo, Ecuador, 2006, Diciembre. – Pág. 4C.

Abril Porras V.H.

**ECO-VALUES OF THE CLIMATE CHANGES IN THE ANDEAN ZONES**  
Technological University Indoamerica, Ambato - Ecuador

The clearest evidence of the climate change is the lost of the tropical glaciers and its future great impact for those who live depending of the water supply. The biophysical changes produce social changes, these take to the integrated needs socially as well as political. The weather is changing as we change too.

\*\*\*

*Абилев М.Б., Алимжанова М.Б., Кенесов Б.Н., Батырбекова С.Е.*  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕ МЕТОДОМ  
ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ В СОЧЕТАНИИ С ГАЗОВОЙ  
ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ**

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби*

Проведено сравнение основных методов извлечения нефтепродуктов из почвы, а также определение основных классов соединений методом газовой хроматографии с предварительной твердофазной микроэкстракцией. Изучено влияние температуры инкубации на извлечение нефтепродуктов. Показано, что метод твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией является наиболее информативным и эффективным методом для определения нефтепродуктов в почве.

Среди зон экологического напряжения Казахстана особое место занимает часть Прикаспийского региона Атырауской области [1-2]. Бурное развитие нефтегазового комплекса Атырауской области породило множество экологических проблем. Экологическая ситуация региона формируется под влиянием как природных, так и антропогенных факторов – регрессия и трансгрессия Каспийского моря, находящиеся в тесной связи с составными частями почвенно-растительного покрова и водным балансом, а также с большими объемами и интенсивностью нефтедобычи и загрязнениями окружающей среды.

**Актуальность темы.** Атырауская область характеризуется насыщением промышленными и транспортными объектами. Повышение добычи нефти и газа, высокая агрессивность извлекаемого сырья негативно влияют на всю экосистему региона, что проявляется в интенсивном процессе загрязнения объектов окружающей среды, в которых накапливаются нефтепродукты, тяжелые металлы, радионуклиды и другие вредные вещества. По экспертным оценкам на нефтепромыслах теряется до 3,5% от всего объема добываемой нефти, причем большая часть выделяемых загрязняющих веществ - до 75 % поступает в атмосферу, 20 % - в водные источники и 5 % - в почву.

Нефть, попадая в почву, приводит к значительным, а порой и к необратимым изменениям, при этом усиливаются нежелательные природные процессы, такие как эрозия почв, дефляция, криогенез [3-4].

При определении нефтепродуктов в почвах целесообразно проводить комплексные исследования поведения нефти и нефтепродуктов с изучением процессов миграции и особенностей трансформаций под влиянием различных факторов, например физико-химического состава и структуры.

В настоящее время существуют множество современных общеизвестных методов выполнения химических анализов по определению нефтепродуктов в объектах окружающей среды (флуориметрический, ИК-спектрофотометрический, хроматографические и др.).

Наиболее эффективными являются хроматографические методы: газовая хроматография, газожидкостная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография и другие. Среди них газохроматографический метод позволяет не только определить суммарное содержание нефтепродуктов, но и идентифицировать индивидуальные органические соединения в сложных смесях углеводородов нефтяного происхождения.

В составе нефти насчитывается более 1000 индивидуальных соединений. В этой связи идентификация хроматографических пиков представляет очень трудную задачу. Поэтому разработаны комплекс-танделы, состоящие из универсального высокоэффективного хроматографа и детектора в виде масс-спектрометра или ЯМР-спектрометра высокого разрешения [5-6]. Использование масс-спектрометра в качестве детектора для хроматографии при анализе смеси нефтепродуктов наиболее эффективно, когда требуются высокая чувствительность и высокая селективность.

### *ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Физико-химическое исследование проводили с пробами почв, отобранными на местах территорий нефтедобычи месторождения «Косчагыл» (Атырауская область).

Определение нефтепродуктов в почве проводили на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N (Agilent, Santa Clara, USA), оснащенный автосамплером CTC Combi-Pal (CTC Analytics AG, Switzerland) с возможностью проведения парофазного анализа и твердофазной микроэкстракции.

Для анализов отбирали по 1 г от каждой пробы почвы.

Для хроматографирования использовали следующие параметры: температура устройства для ввода пробы 150°C, режим ввода пробы – без деления потока, колонка Agilent 19091s-433 HP-5MS 5% фенилметилсилоксан 30 м x 0,25 мм, толщина пленки 0,25 мкм, скорость газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин (постоянный поток), температура хроматографирования 40°C – 1 минута, 10°C/мин нагрев до 160°C, 7°C/мин нагрев до 216°C, 4°C/мин нагрев до 240°C – 23 минуты, температура интерфейса МСД 240°C. Режим детектирования – полный ионный ток в диапазоне массовых чисел m/z 34-550. Идентификацию соединений проводили с использованием библиотек масс-спектров Wiley 7<sup>th</sup> edition и NIST'02 (общее количество спектров – более 550 тыс.).

*Методика жидкостной экстракции.* Метод жидкостной экстракции основан на извлечении углеводородов из почвы хлороформом, замены растворителя на гексан с последующей очисткой экстракта на хроматографической колонке.

При помощи пипетки к 0,1 г пробы добавляли 10 см<sup>3</sup> хлороформа и экстрагировали в течении 15 мин при встряхивании. Затем экстракт фильтровали через фильтр «красная линия», ополаскивали колбу 5 см<sup>3</sup> хлороформа и промывали

им почву на фильтре, объединяя фильтраты. Фильтрат помещали в стаканчик вместимостью 50 см<sup>3</sup> и досуха выпаривали в токе воздуха. Остаток растворяли в 5 см<sup>3</sup> гексана. Полученный раствор переносили на хроматографическую колонку с 2 г оксида алюминия. Колонку промывали 10 см<sup>3</sup> гексана, предварительно ополоснув им стаканчик. Затем очищенные экстракты упаривали до объема 1-1,5 мл и измеряли концентрацию нефтепродуктов на газовом хроматографе.

Для хроматографирования отбирали 1 мкл пробы.

К основным недостаткам метода жидкостной экстракции можно отнести расход растворителей, низкое извлечение углеводов из почвы, низкая чувствительность.

*Методика парофазной экстракции.* Для парофазного извлечения нефтепродуктов из почвы использовали следующие параметры: скорость вращения инкубатора – 250 об/мин, объем пробы 500 мкл, скорость отбора пробы – 100 мкл/с, скорость ввода пробы в испаритель – 100 мкл/с. Оптимальные температуру и время инкубации определяли экспериментально. Температуру термостата газового шприца устанавливали равной температуре инкубации для предотвращения конденсации веществ на стенках шприца. Далее пробу переносили в устройство для ввода в хроматограф.

Основным недостатком данной методики является узкий круг определяемых углеводов даже при температуре 150°C и низкая чувствительность.

*Методика твердофазной микроэкстракции.* Для твердофазной микроэкстракции нефтепродуктов из почвы использовали следующие параметры: скорость вращения инкубатора – 500 об/мин, скорость отбора пробы – 100 мкл/с, скорость ввода пробы в испаритель – 500 мкл/с. Оптимальные температуру и время инкубации определяли экспериментально. Температуру термостата газового шприца устанавливали равной температуре инкубации для предотвращения конденсации веществ на стенках шприца.

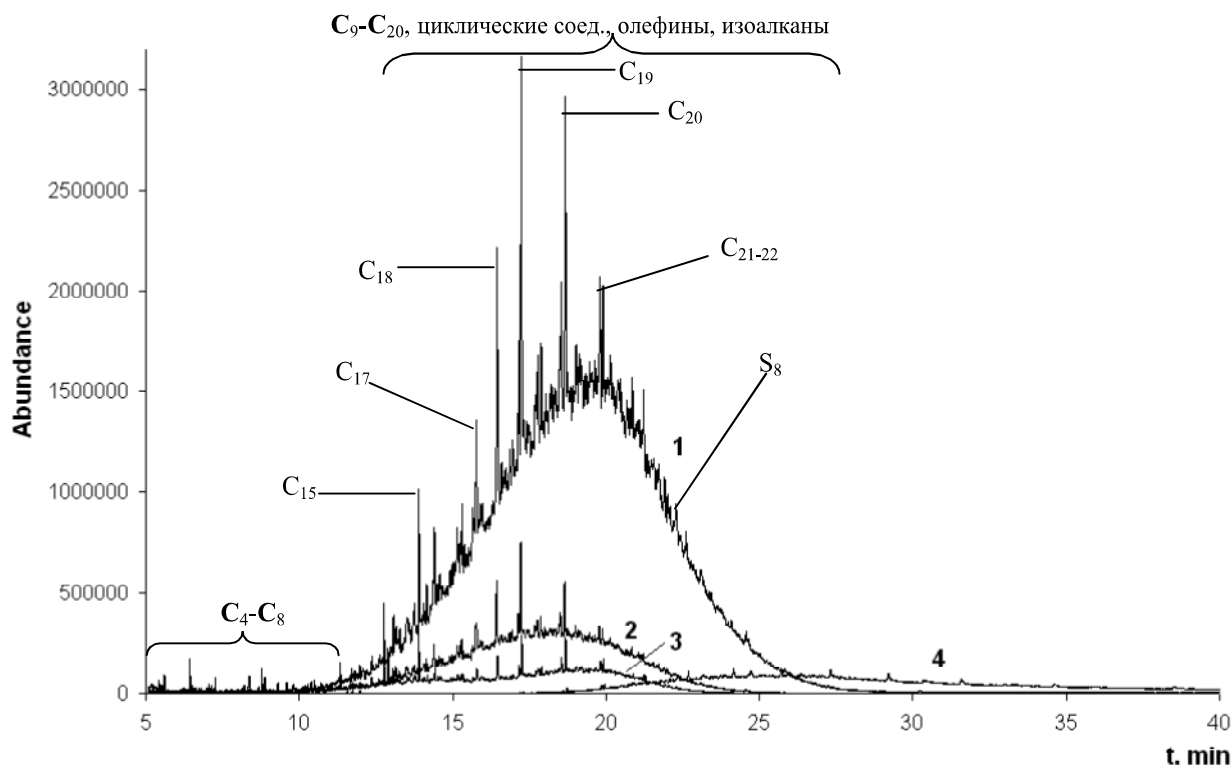
По сравнению с двумя предыдущими методами экстракции метод твердофазной микроэкстракции имеет ряд преимуществ, а именно:

- широкий круг определяемых углеводов (ароматические, парафины, олефины, циклические);
- возможность легкой автоматизации метода;
- высокая чувствительность;
- отсутствие необходимости использования растворителя.

Также были проведены исследования по влиянию температуры инкубации на извлечение нефтепродуктов из почвы методом твердофазной микроэкстракции. Для этого температуру инкубации поднимали от 60 до 180°C.

### *РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ*

Хроматограммы, полученные в результате использования разных методов экстракции одного образца, представлены на рисунке 1.



1 – твердофазная микроэкстракция при 80°C; 2 – твердофазная микроэкстракция при 60°C; 3 – парофазная экстракция; 4 – жидкостная экстракция

Рисунок 1. Хроматограммы, полученные в условиях разных режимов экстракции

Как видно из рисунка 1, чувствительность твердофазной микроэкстракции превышает чувствительности жидкостной и парофазной экстракций в несколько раз даже при температуре 60°C, что дает возможность более точно и надежно определять основные классы углеводородов. Углеводородный состав образцов почвы при температуре 60°C позволил идентифицировать более 60 углеводородов линейной и циклической структуры. С показателем надежности идентификации 80-90% и температуре инкубации 60°C были определены додекан, 7-метилтридекан, гексадекан, 2,6,11-триметилдодекан, тетраметилгептадекан, диэтилдодекан, триметилпентадекан, хенейкозан, октакозан и др. Повышение температуры инкубации образцов почвы до 80°C значительно увеличило количество определяемых углеводородов. Дополнительно были идентифицированы с надежностью идентификации 80-92% пентадекан, изохенейкозан, изогексакозан, изогептакозан, тетракозан, диметиллоктан. Методом твердофазной микроэкстракции в анализируемых пробах также было обнаружено большое количество молекулярной серы.

В результате исследования влияния температуры инкубации на извлечение нефтепродуктов выяснили, что с повышением температуры инкубации, повышается количество адсорбирующихся на волокне именно тяжелых углеводородов, которые составляют основную часть нефтепродуктов. Рост температуры инкубации способствует повышению чувствительности метода. Таким образом, повышение температуры дает возможность исследовать более широкий круг нефтяных фракций.

В результате сравнения методов экстракции установили, что метод твердофазной микроэкстракции является более удобным и позволяет извлечь из сложной матрицы почвы больше тяжелых нефтепродуктов.

Таким образом, опираясь на данные, полученные в результате проведенных исследований, можно рекомендовать использование метода газовой хроматографии с

предварительной пробоподготовкой на основе твердофазной микроэкстракции для определения нефтепродуктов в пробах почв. Такое сочетание пробоподготовки и анализа обеспечивает надежную идентификацию нефтепродуктов в загрязненных почвах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ данных об уровнях загрязнения объектов окружающей среды нефтяными углеводородами позволил выделить группы высокотоксичных соединений: нафталаны, ацетонафтенны, флюорены, фенантрены, пирены, хризены, бенз(а)пирены, и показать сложность состава и уникальную поликомплексность нефти, загрязняющей почвы вблизи нефтяных месторождений.

2. Имеющийся уровень методического обеспечения контроля степени загрязнения нефтяными углеводородами и нормативной базы по токсикологическим показателям не позволяют проводить объективную оценку состояния территорий, загрязненных нефтью.

3. Физико-химические исследования образцов почв с экспериментального участка выявили высокий уровень загрязнения нефтяными углеводородами как линейной, так и разветвленной структур, а также ароматическими и циклическими соединениями.

4. В качестве эффективного метода анализа объектов окружающей природной среды на содержание нефтяных углеводородов рекомендуется использование метода газовой хроматографии с твердофазной микроэкстракцией.

### Литература

1. <http://www.kazenergy.com./content/view/1976/724/lang.ru>
2. *Абиева Л.К.* Экологическое состояние почвенного покрова территории нефтегазовых промыслов Восточного Прикаспия // «Нефть и газ». – 2004. – № 2. – С.105-109.
3. *Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю.* Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 470 с.
4. *Диаров М.Д.* Экология и нефтегазовый комплекс. – Алматы: Изд-во «Гылым», 2003. – Том 2, 4. – 832 с.
5. Brucker // Application note. 1996. № 4.
6. *Волкова С.С., Кудрявцев А.А., Мильченко Д.В.* Химия в интересах устойчивого развития. – 1998. – Т.6. – № 4. – С. 321-325.

Abilev M.B., Alimzhanova M.B., Kenessov B.N., Batyrbekova S.E.  
THE IDENTIFICATION OF THE TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN  
SOIL USING THE METHOD OF SOLID PHASE MICROEXTRACTION IN  
COMBINATION WITH GAS CHROMATOGRAPHY-MASS-SPECTROMETRY  
Al-Farabi Kazakh National university

The comparison of the methods for the extraction of total petroleum hydrocarbons from soil and the identification of the main classes of hydrocarbons were carried out using the method of solid phase microextraction followed by gas chromatography. The effect of the temperature of incubation on the extraction of total petroleum hydrocarbons was studied. It was shown that the method of solid phase microextraction in combination with gas chromatography-mass-spectrometry is the most informative and effective method for the identification of total petroleum hydrocarbons in soil.