

---

# MONITORING AND REMEDIATION OF CONTAMINATED SOILS

---



V. L. Samokhvalova<sup>1</sup>✉ Cand. Sci. (Agri.), Sen. Res. Sci.  
A. I. Fateev<sup>1</sup> Dr. Sci. (Agri.), Professor  
P. A. Samokhvalova<sup>2</sup>  
O. V. Mandryka<sup>1</sup>  
V. D. Bublyk<sup>1</sup>  
O. Kutz<sup>1</sup>

UDK 574.(076.1); 631.45;  
631.67; 662.106.33.02;  
502.4:662.24

---

<sup>1</sup>*National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute  
for Soil Science and Agrochemistry Research»,  
Chajkovska str., 4, Kharkov, Ukraine, 61024*

<sup>2</sup>*V. N. Karazin Kharkov National University,  
Svobody square, 4, Kharkov, Ukraine, 61022*

---

## DETERMINATION OF OIL AND OIL PRODUCTS TOTAL CONTENT IN SOILS FOR MONITORING OF CONTAMINATION AND EFFECTIVENESS OF REMEDIATION

**Abstract.** The method of determining the content of oil and petroleum products in the soils is substantiated through the use established by thermogravimetric curves optimum temperatures and time intervals thermal sample of contaminated soil, determination of total losses its weight on the appropriate formula which ensures the quantitative determination of total content level of hydrocarbons of oil and oil products in the soil with increased accuracy and quick testing of the method. In the methodical approach by combining individual components of the known methods thermogravimetry and gas chromatography, the distribution regularities of changes in the sample mass under the influence of thermal effects on a new class of objects with simultaneous production of a rapid method for determination of total content of petroleum hydrocarbons in soils, provided simplification soil samples algorithm analyzing for pollution monitoring and the remediation effectiveness of obtaining the economic use of resources.

The invention belongs to the field of environmental protection, soil quality, namely to the ways of determine the content of oil and petroleum products (diesel, kerosene, fuel oil, etc.) in contaminated soils while of soils lands plot monitoring.

The method can be used in the field of conservancy in the oil industrial complex in determining the degree of contamination of soil for rapid analysis of soil samples; in agroecology, soil ecological management for environmental monitoring of technologically contaminated soils of lands plots for various purposes and their using; in research practice - to investigate the thermal processes and properties of soils; elaboration of scientific and methodical bases of contaminated soils monitoring (diagnosis, assessment, forecast ecological state), environmental regulation of organic nature contaminants in soils; regulation of the using and soil remediation processes to improve quality.

Based on the analysis of the scientific literature data and results of long-term experiments it was determined the optimal temperature range of 280–500 °C with different temperature ranges of

---

✉ Tel.: + 38057-704-16-69, e-mail: v.samokhvalova@mail.ru

DOI: 10.15421/041516

ISSN 1684-9094. Gruntoznavstvo. 2015. Vol. 16, no. 3-4

39

thermal evaporation the fractions of petroleum hydrocarbons. Series conducted modeling experiments with varying temperature, time, sample the soils and the changing quantitative and qualitative composition of hydrocarbons in contaminated soils, the total petroleum hydrocarbons thermogravimetric method has been found that the thermal degradation of contaminated soils samples formed various fractions of hydrocarbons, which leads to increased losses mass  $\Delta m$  contaminated soil sample to obtain thermogravimetric curves. By the method of gas chromatography, in the range of 100–200 °C it is set the selective extraction of lighter fractions of petroleum and petroleum products in the soil; in the range of 280–350 °C – it is noted a sharp increase in the rate of decomposition of oil saturated hydrocarbons (C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub>) with intensive gas evolution, the formation of a mixture of reaction products is a significant amount of unsaturated hydrocarbons. Thus, the use of established ranges of determining the optimum temperature desorption fractions of petroleum hydrocarbons and their thermal degradation of soil samples for thermolysis with simultaneous identification of the total content of oil and petroleum products in the soil, it is possible to determine the total amount of oil hydrocarbons fractions in soil as the amount of oil hydrocarbons. The proposed algorithm method is suitable for the soils of different genesis.

It is determined that the consistent increase in temperature is a necessary procedure for the identification of pollution if soil sample analysis of the expected low concentrations of oil and petroleum products and water content in soils of different types and different size distribution of more than 5 % of oil production zones. By evaluating the flow of thermal processes in the surveyed contaminated and uncontaminated soil samples the temperature ranges degradation of petroleum hydrocarbons is determined. Their using, as an indicator, significantly reduced the timing of selection of optimal technological parameters of thermal oils in the soils for determining the total content of oil and petroleum products in the soils, pollution monitoring and remediation efficiency control.

**Key words:** soil, oil and oil products, monitoring, pollution, the effectiveness of remediation.

УДК 574.(076.1); 631.45;  
631.67; 662.106.33.02;  
502.4:662.24

**В. Л. Самохвалова**<sup>1</sup> канд. с.-х. наук, стар. науч. сотр.  
**А. И. Фатеев**<sup>1</sup> д-р с.-х. наук, проф.  
**П. А. Самохвалова**<sup>2</sup>  
**О. В. Мандрыка**<sup>1</sup>  
**В. Д. Бублик**<sup>1</sup>  
**О. Куц**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии им. А. Н. Соколовского», ул. Чайковская, 4, г. Харьков, Украина, 61024, тел.: +38057-704-16-69, e-mail: v.samokhvalova@mail.ru

<sup>2</sup>Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, Украина, 61022

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕМЕДИАЦИИ

**Аннотация.** Обоснован способ определения содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, за счет использования установленных по термогравиметрическим кривым оптимальных температур и интервалов времени термодеструкции образца загрязненной почвы, определения общих потерь его массы по соответствующей формуле, чем обеспечивается количественное определение общего уровня содержания углеводородов нефти и нефтепродуктов в почве с повышением точности и экспрессности метода. В разработанном методическом подходе путем сочетания отдельных составляющих известных методов термогравиметрии и газовой хроматографии, экстраполяции закономерности изменения массы образца под действием тепловых эффектов на новый класс объектов с одновременным получением экспрессного метода определения общего содержания углеводородов нефти в почвах, обеспечивается упрощение алгоритма анализа образцов почвы для мониторинга загрязнения и эффективности ремедиации с получением экономии в использовании ресурсов.

**Ключевые слова:** почва, нефть и нефтепродукты, мониторинг, загрязнение, эффективность ремедиации.

УДК 574.(076.1); 631.45;  
631.67; 662.106.33.02;  
502.4:662.24

**В. Л. Самохвалова**<sup>1</sup> канд. с.-г. наук, стар. наук. співр.  
**А. І. Фатєєв**<sup>1</sup> д-р с.-г. наук, проф.  
**П. А. Самохвалова**<sup>2</sup>  
**О. В. Мандрика**<sup>1</sup>  
**В. Д. Бублик**<sup>1</sup>  
**О. Куц**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії  
ім. О. Н. Соколовського», вул. Чайковська, 4, м. Харків, Україна, 61024,  
тел.: +38057-704-16-69, e-mail: v.samokhvalova@mail.ru

<sup>2</sup>Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,  
пл. Свободи, 4, м. Харків, Україна, 61022

## **ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОГО ВМІСТУ НАФТИ ТА НАФТОПРОДУКТІВ У ҐРУНТАХ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ЗАБРУДНЕННЯ ТА ЕФЕКТИВНОСТІ РЕМЕДІАЦІЇ**

**Анотація.** Обґрунтовано спосіб визначення вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах за рахунок використання встановлених за термогравіметричними кривими оптимальних температур та інтервалів часу термодеструкції зразку забрудненого ґрунту, визначення загальних втрат його маси за відповідною формулою, чим забезпечується кількісне визначення загального рівня вмісту вуглеводнів нафти та нафтопродуктів у ґрунті з підвищенням точності та експресності методу. У розробленому методичному підході шляхом поєднання окремих складових відомих методів термогравіметрії й газової хроматографії та поширення закономірності зміни маси зразка під дією теплових ефектів на новий клас об'єктів з одночасним отриманням експресного методу визначення загального вмісту вуглеводнів нафти у ґрунтах, забезпечується спрощення алгоритму аналізування зразків ґрунту для моніторингу забруднення та ефективності ремедіації з отриманням економії у використанні ресурсів.

**Ключові слова:** ґрунт, нафта та нафтопродукти, моніторинг, забруднення, ефективність ремедіації.

### **ВСТУП**

Ґрунт, як біокосна система, має важливе екологічне значення, як для функціонування окремих наземних екосистем, так і для існування біосфери в цілому, що обумовлено різноманітністю його екологічних функцій.

Підприємства нафтогазовидобувного комплексу України є потенційними джерелами забруднення довкілля за порушення технологічних режимів роботи устаткування чи аварійної ситуації. Ураховуючи, що нафта є сумішшю декількох тисяч різних сполук – від простих, наприклад  $\text{CH}_4$  (метан), до складних, наприклад порфірини ( $\text{C}_{90}\text{H}_{23}\text{N}_4$ ) та складається в основному із аліфатичних вуглеводнів, у деяких випадках (в залежності від її походження) в ній можуть міститися аліциклічні та ароматичні вуглеводні, кисневмісні сполуки, як, наприклад, альдегіди, кетони і карбонові кислоти, сірко- і азотовмісні (Davudova, Tagasov, 2004; Kurta et al., 2012), то, безумовно, що деякі промислові об'єкти забруднюють довкілля і за стаціонарних умов роботи, що зумовлено технологічними процесами переробки нафти та отримання нафтопродуктів (Klimova, 2006).

За ранжування нафтопродуктів ураховують два аспекти – технічний та аналітичний. У технічному розумінні нафтопродукти – це товарні сирі нафти, які пройшли первинну підготовку на промислі, та продукти перероблення нафти, що використовують у різних видах – авіаційні та автомобільні бензини, розчинники, мастила та ін. В аналітичному розумінні до нафтопродуктів відносять неполярні та малополярні сполуки, розчинні у гексані, тобто усі палива, розчинники та оливи, крім важких смол та асфальтенів нафт і бітумів, а також речовин, що утворюються з нафтопродуктів при тривалому перебуванні їх у ґрунтах або водах, як результат мікробіологічного та фізико-хімічного розкладання (Petrov, 1984). Тому актуальними

питаннями є комплексне оцінювання екологічного стану ґрунтів різного генезису та, відповідно, різної буферної здатності і системи ґрунт-рослина у відношенні комплексного впливу забруднення нафтою і нафтопродуктами (Zylberman et al., 2004). Комплексна оцінка екологічного стану ґрунтів має включати покомпонентне вивчення ґрунтової системи (ґрунту як біокосної системи, ґрунтового розчину, ґрунтового повітря, основних еколого-трофічних груп мікроорганізмів тощо), рослин з дослідженням сукупного впливу забруднення різної природи (нафти та нафтопродуктів; радіаційного впливу та вмісту важких металів (ВМ), як складової нафти та нафтопродуктів). Так, токсичні елементи забруднених нафтою та нафтопродуктами ґрунтів здатні акумулюватися та мігрувати в суміжні середовища, в залежності від кліматичних умов, рН середовища, властивостей ґрунтів. Нафти різного походження містять близько 30 ВМ. Серед окремих металів, вміст яких у нафті перевищує частки відсотків, домінують: V –  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ %; Ni –  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ %; Fe –  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ %; Zn –  $10^{-5}$ – $10^{-3}$ %; Hg – близько  $10^{-5}$ %; Na, K, Ca, Mg –  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ %. Сумарний вміст у нафті металів у середньому складає 0,04 % (мас) (Davydova, Tagasov, 2004).

Також відсутні уніфіковані методичні підходи до оцінки забруднення ґрунтів нафтопродуктами, що пов'язано з відсутністю уніфікованих діагностичних критеріїв, параметрів показників ґрунтових властивостей та індексів, які необхідні для оцінки екологічного стану ґрунтів за впливу забруднювачів органічної природи, що ускладнює співставлення результатів та одержання коректних висновків для прийняття відповідних управлінських рішень.

Особливо актуальною є проблема екологічного нормування вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах внаслідок по суті відсутності нормативної бази щодо оцінювання екологічного стану нафтозабрудненого ґрунту певного типу. Граничнодопустимі концентрації (ГДК), орієнтовно-допустимі концентрації (ОДК) нафтопродуктів у ґрунтах не розроблено в Україні. Подальшої розробки потребують екосистемний, ландшафтно-геохімічний і функціонально-екологічний підходи в картографії ґрунтів і алгоритми їх реалізації за умов забруднення ґрунтів для генералізації інформації.

Таким чином, комплексне дослідження і оцінювання впливу нафтового забруднення та ВМ, як складової його частини, на екологічний стан ґрунтів, сприятиме вирішенню питань моніторингу (діагностика, оцінка, прогноз) забруднення ґрунтів за визначення в досліджуваних зразках вмісту неспецифічних і специфічних сполук, стимулюванню подальшого вивчення процесів трансформації забруднювачів у ґрунтовій системі, особливостей впливу нафти і нафтопродуктів на функціонування і властивості ґрунтів різних типів, що, в свою чергу, є важливою ланкою у практиці розробки та реалізації нових технічних рішень щодо експресної ідентифікації джерел забруднення органічної природи для ефективного моніторингу та ремедіації забруднених ґрунтів з поліпшенням їх якості.

Мета даної роботи – розробити методичний підхід щодо визначення загального вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах для моніторингу забруднення та ефективності ремедіації шляхом розширення можливості використання закономірності зміни маси зразку ґрунту від температури і часу з одночасним отриманням експресного методу визначення загального вмісту вуглеводнів нафти, підвищенням його точності і селективності, спрощення алгоритму аналізування зразків ґрунту за одночасного поєднання на стадії пробопідготовки у єдиному аналітичному циклі процесів трансформації вуглеводнів нафти і кількісного їх визначення у ґрунтових зразках з отриманням економії у використанні ресурсів.

Розробку способу спрямовано на: 1) спрощення алгоритму визначення загального вмісту вуглеводнів нафти ґрунту, з якими пов'язані найбільші екологічні ризики зважаючи на їх високу рухомість у довкіллі та токсичність для живих організмів; 2) прискорення визначення загального вмісту нафти та нафтопродуктів у

грунтах з низькими концентраціями нафти і нафтопродуктів та значним вмістом води у грунтах із зон нафтовидобутку за скорочення періоду урахування деградації вуглеводнів у ґрунті, вилучення з аналізу токсичних розчинників та інтеграції процесів на стадії пробопідготовки; 3) можливість реалізації алгоритму способу без використання вартісного обладнання та спеціального методу для визначення забруднювальної речовини і за відсутності незабрудненого аналогу; 4) забезпечення ефективної ідентифікації джерела забруднення та діагностування ефективності проведення ремедіації нафтозабрудненого ґрунту.

## **МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ**

Методика ґрунтово-геохімічного обстеження передбачала відбір об'єднаних проб ґрунтів згідно з чинних стандартів (DSTU 4287:2004, DSTU ISO 10381-1, DSTU ISO 10381-2:2004, DSTU ISO 10381-5); їх пробопідготовку (MVV 31-497058-017-2003) з висушуванням до постійної ваги при температурі ( $150 \pm 50$ ) °C з використанням шафи сушильної.

Для реалізації алгоритму способу використано термогравіметричну установку: 1) піч муфельна горизонтальної конструкції с термопарою, у яку поміщають зразок ґрунту наважкою не менше 10 г у платиновій посуді (ГОСТ 6563-75) з метою реєстрації температури та забезпечення її регуляції за максимальної швидкості нагріву і при зміні температури печі в часі (при постійній швидкості нагрівання) з можливістю нагріву до температури ( $1100 \pm 50$ ) °C; 2) ваги аналітичні лабораторні (ГОСТ 24104) для реєстрації зміни маси зразка ґрунту (РД 39-014098-015-90); 3) прилади, що реєструють температуру (термопари з самописцями) та забезпечують її регуляцію за максимальної швидкості нагріву і при постійній швидкості нагрівання.

Об'єкти дослідження – забруднені ґрунти зон нафтовидобутку та незабруднені їх аналоги (ґрунти того ж типу та гранулометричного складу).

Для підтвердження ідеї за розробки нового технічного рішення було використано цифрові матеріали звітів лабораторії охорони ґрунтів від техногенного забруднення ННЦ «ІГА імені О. Н. Соколовського» з виконання НТР за договором № 3/12 від 29.02.2012 р. «Лабораторне моделювання процесу біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів та розробка технологічного процесу їх біоремедіації у ґрунтово-кліматичних умовах Кувейту» з ТОВ «МАН ОІЛ ГРУП УКРАЇНА» та фондові матеріали лабораторії щодо обстеження, визначення й узагальнення існуючих даних щодо ремедіації нафтозабруднених ґрунтів з відновленням їх функцій.

## **РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ**

Аналізуванням науково-методичної літератури щодо оцінювання екологічного стану ґрунтів, а також нормативних, охоронних документів і довідкових матеріалів щодо методів визначення як загального, так покомпонентного вмісту нафти і нафтопродуктів в ґрунтах встановлено, що для визначення вмісту нафти та нафтопродуктів використовують різні методи та технічні рішення. Так, відомо спосіб, що включає використання інфрачервоної спектроскопії (ІЧС-методу) за забруднення ґрунту екзогенними речовинами органічної природи (Pat. на *korysnu model 51113 UA*, 2002). Спосіб включає виготовлення контрольних зразків різних генетичних типів ґрунту із вмістом гумусу від 1 до 5 %, з виявленням забруднювача за спектральними характеристиками і урахуванням періодів деградації вуглеводнів та побудову градувальних графіків, як результат досліджень вмісту забруднювача у ґрунті у інфрачервоній частині спектра при довжині хвилі 2–50  $\text{mm}^{-1}$ . Одержані дані використовують для порівняння з ґрунтами, які обстежують.

Недоліками цього способу є неможливість одночасного запису спектру із зразком порівняння на інфрачервоному аналізаторі, тому не вдається компенсувати «атмосферні» перешкоди (наявність вуглекислого газу і води), що потребує відповідно додаткового часу на усунення цього недоліку шляхом неодноразового послідовного

запису спектрів як аналізованого зразка, так і зразку порівняння, що значно утруднює отримання результатуючих тестових характеристик забрудненого нафтою та нафтопродуктами ґрунту та знижує їх точність, підвищує рівень суб'єктивності. Окрім того, обов'язковою вимогою для проведення аналізів забруднених нафтою і нафтопродуктами ґрунтів з використанням ІЧС методу, є зберігання їх зразків протягом 1 року до моменту їх аналізування (MVV 31-497058-009-2002) для підвищення надійності встановлення ступеня забруднення ґрунту нафтою в інтервалі 1–10 % за масою із забезпеченням виконання вимірювань з відносною похибкою, яка не перевищує 11 %. Таким чином, унеможливується масовість аналізу зразків ґрунту і знижується експресність отримання результатів аналізування забруднених зразків ґрунту, актуалізується потреба створення відповідних спеціальних умов для зберігання забруднених зразків ґрунту, що значно підвищує витратність реалізації запропонованого технічного рішення.

Інші відомі методи визначення вмісту специфічних та неспецифічних сполук нафти та нафтопродуктів у ґрунті також мають суттєві недоліки. Так, за використання методу газової хроматографії (DSTU ISO 15009:2005, DSTU ISO/TR 11046-2001), що дозволяє експресно з достатньою точністю визначити вміст вуглеводнів у ґрунті, спостерігається значне зменшення концентрації речовин після вимивання їх з колонки, внаслідок розведення компонентів суміші газом-носієм, тому необхідним є обов'язкове застосування високочутливих детекторів. Недоліком є також неможливість автоматичної ідентифікації піків на кривій елюювання. У випадку якщо час утримування компонента невідомий, то цей компонент збирають по мірі виходу його з колонки й ідентифікують, наприклад, за інфрачервоним спектром або для ідентифікації речовину виводять з колонки безпосередньо в ІЧС або мас-спектрометр, що значно ускладнює процедуру визначення вмісту вуглеводнів нафти та підвищує ресурсовитратність. Окрім того, метод дозволяє визначити тільки газову складову нафтопродуктів (метан, етан, етилен, пропан, пропілен, ізо- та н-бутан).

Відомі методики визначення сумарного вмісту нафтопродуктів у ґрунтах, що базуються на флуоресцентному (люмінесцентному) методі аналізу, який є високо чутливим, що досягається розміщенням зовнішнього джерела під прямим кутом до оптичної осі монохроматора. Метод базується на вимірюванні сумарної флуоресценції поліциклічних ароматичних вуглеводнів за довжини хвилі 360 нм з калібруванням по хризену (у країнах ЄС) або вимірюванні люмінесценції алкілбензолів (у Росії). Даним методом визначають також вміст смолисто-асфальтенових компонентів нафтопродуктів. Проте флуоресцентний (люмінесцентний) метод не є арбітражним. Його застосування не дозволяє визначити всю суму нафтопродуктів, оскільки він нечутливий до парафіно-нафтеневих вуглеводнів, що не люмінесціюють, але складають переважну частину нафти (Okolelova, Zheltobriuhov, 2013). Використання методу є доцільним за незначних концентрацій нафти і нафтопродуктів у ґрунтах та у випадку переважання у складі вуглеводнів легкокорозійних фракцій (у пароподібному і рідинному легко рухомому стані або у вільній та розчинній водній або водно-емульсійній фазі) (Okolelova et al., 2011). Окрім того, метод, в якості оціночного, має рекомендаційний характер за умови проведення періодичного калібрування шляхом паралельного аналізу одним з арбітражних методів. До того ж для вирішення задач моніторингу забруднених вуглеводнями нафти ґрунтів немає необхідності у визначанні якісного складу нафти і нафтопродуктів (класів бензинової та дизельної фракції, ароматичних вуглеводнів, легких органічних сполук тощо) ґрунту і його фракціонування, достатнім є визначення загального вмісту вуглеводнів у ґрунті.

Отже, реалізація методик визначення вмісту нафти і нафтопродуктів у ґрунтах вище переліченими методами потребує високоякісного обладнання, спеціалістів відповідної кваліфікації, що відповідно збільшує ресурсовитратність їх реалізації.

Нами встановлено, що найбільш близьким аналогом за технічною суттю та результатом, що досягається є арбітражний гравіметричний метод визначення вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунті (MVV 31-497058-017-2003). Недоліками методу є такі: 1) відсутність метрологічної оцінки результатів вимірювань (норми похибки вимірювань), що актуалізує його переатестацію та унеможливорює використання; 2) обмеженість кількісного визначення вмісту нафти і нафтопродуктів за регламентований поріг температури кипіння понад 80 °С з обов'язковою процедурою екстракції та концентрування, очищення екстракту від полярних сполук, що заважають визначенню масової частки нафтопродуктів у ґрунті; 3) залежність екстрагування вуглеводнів з ґрунту від ряду параметрів – типу екстрагенту та температурного режиму екстракції, вологості зразка, варіювання природного вмісту гумусоподібних речовин у забруднених ґрунтах (70–200 мг/кг) (Ernestova et al., 1978), які розчиняються неполярними екстрагентами; 4) довготривалість, дороговартісність визначення і шкідливість для здоров'я аналітиків за використання холодної екстракції органічними розчинниками (н-гексан, тетрахлорметан або хлороформ) та сумарної помилки екстракційного методу близько 20 % (Gruzdikova, 1993); 5) збільшення похибки вимірювань у результаті втрат летких компонентів за гравіметричного методу аналізу нафти та нафтопродуктів ґрунту; 6) гравіметричний метод доцільно використовувати для аналізування сильно забруднених вуглеводнями нафти ґрунтів (Orlov, 1994).

Все вище перелічене обумовлює непридатність екстракційного визначення нафти у ґрунті та реалізації повного алгоритму гравіметричного методу для експрес-аналізу при обстеженні великих площ забруднених ґрунтів земельних ділянок. Отже, необхідним є розробити спосіб у якому можливо уникнути даних недоліків.

Відомі у світі методики визначення загального вмісту нафтопродуктів у ґрунтах містять алгоритми вимірювань лише легких фракцій нафтопродуктів (Roberts and Khalaf, 1984; Schmid George, 1996). Окрім того, за результатами аналізування отриманих даних з наукової літератури та тривалих дослідів нами було обрано оптимальний температурний інтервал 280–500 °С, що обумовлено різними температурними діапазонами випаровування та термодеструкції фракцій вуглеводнів нафти: найбільш токсичні легкі фракції – за 280 °С (Angehrn, 1998); фракції залишкових вуглеводнів, що представлені розгалуженими та циклічними аліфатичними і алкіловими ароматичними сполуками, довголанцюговими алканами, алкановими спиртами і кислотами характеризуються температурою кипіння понад 300 °С і дуже низькою рухомістю (Lompart et al., 1999; Malley et al., 1999). Нафта та нафтопродукти характеризуються температурними межами початку і кінця кипіння (Petrov, 1984), а основною реакцією термолізу є термодеструкція вуглеводнів нафти.

Серією лабораторних модельних дослідів з варіюванням температури, часу, наважки ґрунту та урахуванням зміни кількісного і якісного складу вуглеводнів нафти забрудненого ґрунту, загальної кількості вуглеводнів нафти термогравіметричним методом нами було встановлено, що як результат термодеструкції забруднених ґрунтів утворюються різні фракції вуглеводнів нафти, що призводить до збільшення втрат маси  $\Delta m$  зразку забрудненого ґрунту у діапазоні температур 250–500 °С (рис. 1, а, б) з отриманням термогравіметричних кривих. В той же час, методом газової хроматографії, у діапазоні 100–200 °С встановлено селективне екстрагування більш легких фракцій нафти та нафтопродуктів у ґрунтах; у діапазоні 280–350 °С – відмічено різке збільшення швидкості розкладу насичених вуглеводнів нафти (C<sub>10</sub>–C<sub>40</sub>) з інтенсивним газовиділенням, утворенням суміші продуктів реакції значної кількості ненасичених вуглеводнів (олефіни, циклоолефіни).

Аналізом фракційного складу вуглеводнів нафти у діапазоні 200–400 °С встановлено, що утворюються бензинова (до 200 °С), газова та дизельна фракції (до 350 °С), а також фракція мастильних масел і парафінів. За більш високих

температур утворюються циклоалкани, нафтові смоли і асфальтени. Отже, можливим є використання встановлених діапазонів з визначенням оптимальних температур десорбції фракцій вуглеводнів нафти і термодеструкції їх з ґрунту за термолізу проб з одночасною ідентифікацією загального вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах. Як результат, загальну кількість вуглеводнів нафти ґрунту можливо визначати як суму фракцій асфальтенів і нафтових смол, насичених і циклічних вуглеводнів, ненасичених вуглеводнів олефінів, поліароматичних вуглеводнів нафти.

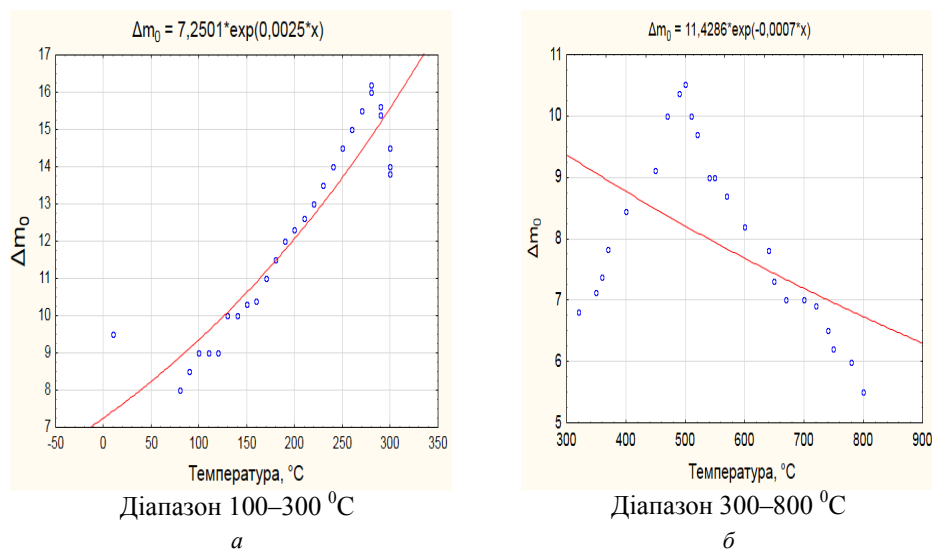


Рис. 1. Зміна втрат маси  $\Delta m$  зразку забрудненого ґрунту у результаті термодеструкції у двох діапазонах температури

Співставленням даних, отриманих запропонованим способом та гравіметричним методом, доведено його ефективність для визначення забруднення ґрунту. При цьому, проби ґрунту не потребують контролю за вологістю внаслідок їх підготовки до аналізу для попередження похибок визначання рівнів загального вмісту вуглеводнів нафти у ґрунті. Встановлено, що послідовне збільшення температури є необхідною процедурою для ідентифікації забруднення у разі аналізу проб ґрунту з очікуваними низькими концентраціями нафти і нафтопродуктів та вмістом води у ґрунтах різних типів і різного гранулометричного складу більше 5 % із зон нафтовидобутку. Окрім того, встановлено, що термодеструкція органічної речовини ґрунту відбувається в діапазоні температур – до 900 °C (DSTU 4289: 2004), що потребує урахування вмісту органічної речовини ґрунту для більш точного визначання його забруднення нафтою та нафтопродуктами. Отже, за оцінювання протікання термічних процесів у досліджених забруднених та незабруднених зразках ґрунту встановлено оптимальні температурні інтервали термодеструкції зразку ґрунту згідно з діапазонами деструкції фракцій вуглеводнів нафти. Їх використання в якості індикаторних значно скоротило терміни підбору оптимальних технологічних параметрів процесу термодеструкції нафтопродуктів у ґрунтах різного генезису.

Також нами експериментально встановлено, що наважка ґрунту більша ніж 10 г є достатньою для термодеструкції, що позитивно впливає на підвищення відтворюваності термогравіметричних кривих, які характеризують зміни маси зразка ґрунту від температури і часу. У наслідок того, що термодеструкція є ланцюговою реакцією, у випадку коли наважка ґрунту менша 10 г тепла виділяється менше, отже й реакція термодеструкції зразка буде повільною, що може вплинути як на інтенсивність теплового потоку, так і на теплові ефекти термодеструкції. За



теплових потоків виникають як результат поглинання або вивільнення теплоти у зразках ґрунту з відповідними тепловими ефектами (випаровування, термохімічні реакції тощо). Зміни теплового потоку проходять в результаті змін фізичних або хімічних властивостей зразків ґрунту, як функція температури та часу. Тобто у запропонованому способі використано теплові ефекти, що є індикаторами процесів деструкції та визначають за допомогою термодеструкції ґрунтових проб з вилученням забруднювачів із твердої матриці ґрунту за послідовного кількісного визначання втрати маси зразка ґрунту. Саме такий підхід забезпечує експресну ідентифікацію джерела забруднення, визначання загального рівня вмісту забруднювачів органічної природи у ґрунті.

Таким чином, суть запропонованого технічного рішення щодо визначення загального вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах, з використанням лабораторної установки або термогравіметричного аналізатора, полягає у відборі та пробопідготовці зразків ґрунту, визначання масової частки нафти і нафтопродуктів у ґрунті за додаткового попереднього доведення зразків забрудненого ґрунту до повітряно-сухого стану у сушильній шафі після компостування протягом місяця при температурі 24 °С. Для реєстрації температури та забезпечення її регуляції за максимальної швидкості нагріву і при зміні температури печі в часі (при постійній швидкості нагрівання) з можливістю нагріву до температури (1100 ± 50) °С використовують піч муфельну горизонтальної конструкції с термопарою, у яку поміщають зразок ґрунту наважкою не менше 10 г у платиновій посуді. Під час нагрівання і термодеструкції повітряно-сухих зразків забрудненого ґрунту та зразку порівняння, проводять вилучення забруднювачів із твердої матриці ґрунту поєднуючи з подальшим визначанням масової частки нафти і нафтопродуктів у ґрунті, як результат реєстрації зміни маси зразка ґрунту, в оптимальних умовах термодеструкції вуглеводнів нафти ґрунту за визначених температур згоряння їх різних фракцій (280 °С та 500 °С) та, відповідно, за певного інтервалу часу (30 хвилин і 2 години). Через 30 хвилин роботи досягається температура 280 °С, за якої проводиться зважування зразку ґрунту. Далі продовжують термодеструкцію зразка ґрунту за 500 °С протягом 2 годин, після чого проводять зважування зразка ґрунту. Результати (середнє арифметичне значення двох паралельних визначань) змін маси зразку ґрунту за 280 °С та 500 °С статистично обробляють та фіксують у таблиці 1.

Розрахунок загального вмісту вуглеводнів нафти у ґрунті (X, %) проводять за формулою:

$$X = \left( \frac{A_1}{B} \times 100 + \frac{A_2}{B} \times 100 \right) - C_{\text{орг. ґрунту}} \quad (1)$$

де  $A_1$  – втрати маси повітряно-сухого ґрунту після термодеструкції при 280 °С, г;  
 $A_2$  – втрати маси повітряно-сухого ґрунту після термодеструкції при 500 °С, г;  
 $B$  – маса повітряно-сухого ґрунту, взятого до аналізування, г; 100 – перерахунок у %;  
 $C_{\text{орг. ґрунту}}$  – загальний вміст органічної речовини незабрудненого ґрунту (довідкова величина), %;

Так, використовуючи отримані дані та формулу (1) розраховано загальний вмісту вуглеводнів нафти дерново-підзолистого ґрунту:

$$X = \left( \frac{0,37}{10} \times 100 + \frac{0,15}{10} \times 100 \right) - 1 \% = 4,17\% \quad (2)$$

де 0,37 – втрата маси повітряно-сухого ґрунту після термодеструкції при 280 °С, г;  
0,15 – втрата маси повітряно-сухого ґрунту після термодеструкції при 500 °С, г;  
10 – маса повітряно-сухого ґрунту, взятого до аналізування, г; 100 – перерахунок у %;  
1 – загальний вміст органічної речовини досліджуваного незабрудненого зразка (довідкова величина), %.

В якості зразку порівняння використовують незабруднений аналог ґрунту того ж типу та гранулометричного складу.

При цьому, з метою уникнення похибок щодо оцінки вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунті обов'язковим є використання довідкових даних загального вмісту органічної речовини незабрудненого ґрунту того ж типу і гранулометричного складу. Отже, вміст забруднювача у зразку ґрунту складає 4,17 % (табл. 1), що відповідає 42000 мг/кг ґрунту та у 10,5 разів перевищує орієнтовно допустимий рівень загального вмісту нафтопродуктів у ґрунтах України, який складає згідно з ГСТУ 41-00032626-00-007 – 4000 мг/кг.

Таблиця 1

Результати розрахунку загального вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах (на прикладі дерново-підзолистого ґрунту)

| Варіант                                     | Втрати маси ґрунту за:   |           |           |           | Вміст вуглеводнів нафти у ґрунті, % |
|---|--|-----------|-----------|-----------|-------------------------------------|
|   | 280 °С, г  | 280 °С, % | 500 °С, г | 500 °С, % |                                     |
| Забруднений нафтою та нафтопродуктами ґрунт | 0,37   | 3,67      | 0,15      | 1,5       | 4,17                                |
| Незабруднений аналог ґрунту                 | Загальний вміст органічної речовини ґрунту – 1% (довідкова величина) |           |           |           |                                     |

За результатами апробації запропонованого способу у дослідженнях на забруднених ґрунтах різного гранулометричного складу (піщаного, суглинкового і глинистого, рис. 2), отриманими даними було доведено, що спосіб є універсальним та доцільним до використання на всіх типах ґрунтів. Таким чином, підтверджено доцільність і ефективність запропонованого алгоритму способу, що складає основу винаходу, а саме: визначення загального вмісту вуглеводнів нафти дозволяє зробити висновок про забруднення ґрунту нафтою та нафтопродуктами, забезпечує спрощення процедури встановлення їх наявності.

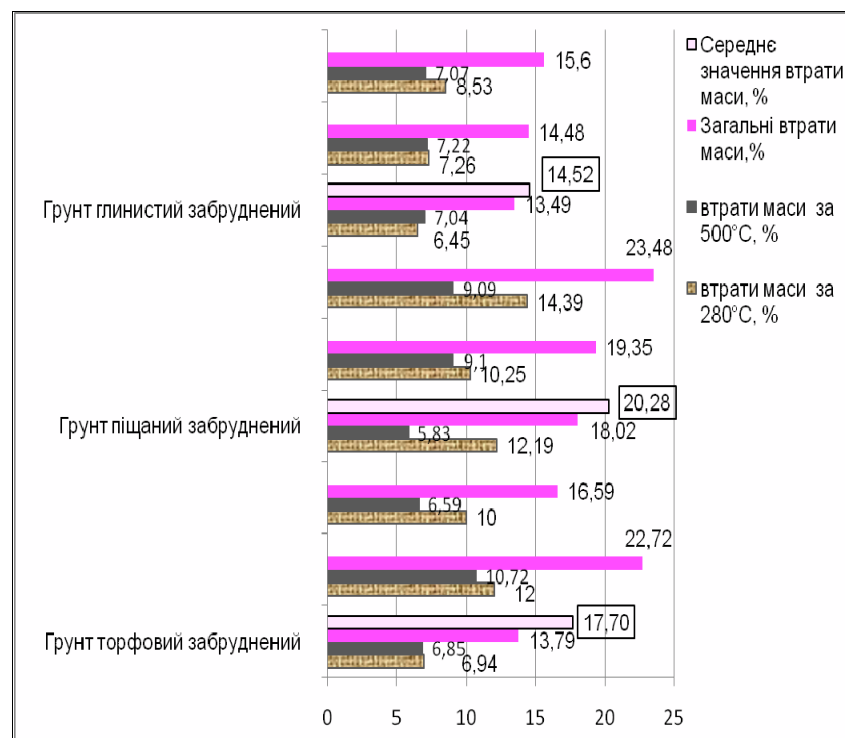


Рис. 2. Втрати маси забруднених нафтою та нафтопродуктами ґрунтів різного гранулометричного складу

Окрім того, результатами досліджень також підтверджено доцільність використання запропонованого алгоритму способу і для індикації ефективності проведення ремедіації нафтозабрудненого ґрунту (табл. 2).

Таким чином, розроблений спосіб належить до сфери охорони довкілля, оцінювання якості ґрунтів, відноситься до способів визначення загального вмісту у ґрунті сполук екзогенних речовин, зокрема нафти та нафтопродуктів (дизельне паливо, гас, мазут тощо) та встановлення ступеню забруднення ґрунту за експрес-аналізу ґрунтових проб при обстеженні великих площ земель.

Таблиця 2

**Діагностування ефективності ремедіації нафтозабрудненого ґрунту відповідно до алгоритму способу**

| Варіант  | Втрати маси за: |           | Загальний вміст вуглеводнів нафти у ґрунті, % |
|--|-----------------|-----------|---|
|  | 280 °С, %       | 500 °С, % |   |
| Забруднений нафтою та нафтопродуктами ґрунт до ремедіації    | 27,41           | 10,55     | 37,96   |
| Забруднений нафтою та нафтопродуктами ґрунт після ремедіації | 10,16           | 5,15      | 15,31   |

Науково-технічну розробку апробовано (Mandryka and Samohvalova, 2015) та захищено охоронним документом (патент на корисну модель №103978 UA від 12.01.2016). Розробка може знайти застосування у сфері охорони природи в нафтогазопромисловому комплексі при встановленні ступеню забруднення ґрунту за експрес-аналізу ґрунтових проб; в агроекології, екоменеджменті ґрунтів за екологічного контролю техногенно забруднених ґрунтів земельних ділянок різного призначення та їх використання; у науково-дослідній практиці – для вивчення теплових процесів та властивостей ґрунтів; розробки науково-методичних основ моніторингу забруднених ґрунтів, екологічного нормування вмісту забруднювачів органічної природи у ґрунтах; регламентації використання і поліпшення якості ґрунтів та її контролю.

## ВИСНОВКИ

Відмітними ознаками та перевагами запропонованого способу є такі:

- реалізація способу не потребує вартісних приборів, використання спеціального методу для визначення забруднювальної речовини (нафти та нафтопродуктів);
- алгоритм способу можливо реалізувати при відсутності незабрудненого аналогу (обстеження по трасі нафтопроводу, або в умовах строкатості ґрунтового покриву), на зразках забрудненого нафтою та нафтопродуктами ґрунту при їх масовій частці менше за 1 % та з різним вмістом гумусу і гранулометричним складом;
- дозволяє ідентифікувати як кількісні значення легких фракцій нафти, так і залишкових вуглеводнів, що характеризуються низькою рухомістю;
- забезпечує спрощення алгоритму визначення загального вмісту вуглеводнів нафти ґрунту з якими пов'язані найбільші екологічні ризики, зважаючи на їх високу рухомість у довкіллі та токсичність для живих організмів, прискорення визначення загального вмісту нафти та нафтопродуктів у ґрунтах з низькими концентраціями даних вуглеводнів та значним вмістом води у ґрунтах із зон нафтовидобутку за скорочення періоду урахування деградації органічних поллютантів у ґрунті до 1 місяця, вилучення з аналізу токсичних розчинників та інтеграції процесів на стадії пробопідготовки з отриманням економії у використанні ресурсів;
- забезпечує ефективну ідентифікацію джерела забруднення та діагностування ефективності проведення ремедіації нафтозабрудненого ґрунту.

\* \* \*

Розробку здійснено в лабораторії охорони ґрунтів від техногенного забруднення ННЦ «ІГА імені О. Н. Соколовського» НААНУ. Роботу підтримано ТОВ «МАН ОІЛ ГРУП УКРАЇНА» за виконання науково-технічної роботи «Лабораторне моделювання процесу біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів».

Автори висловлюють щире подяку патентному повіреному ННЦ «ІГА ім. О. Н. Соколовського» науковому співробітнику Горякіній В. М. за сприяння та дієву допомогу в підготовці документації щодо розроблення нового технічного рішення та його інформаційно-аналітичного супроводження.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Angehrn, D., Galli, R., Zeyer, J., 1998.** Physicochemical characterization of residual oil contaminants in bioremediated soil, *Environment Toxicology and Chemistry*, 17, 11, 2168–2175.
- Davydova, S. L., Tagasov, V. I., 2004.** Neft' i nefteprodukty v okruzhajushhej srede [Petroleum and petroleum products in the environment], Publishing House of the Peoples' Friendship University, Moscow (in Russian).
- DSTU 4287: 2004.** Yakist gruntu. Vidbyrannia prob [DSTU (State Standard of Ukraine) 4287: 2004. The quality of the soil. Sampling] (in Ukrainian).
- DSTU 4289: 2004.** Yakist gruntu. Metody vyznachannia orhanichnoi rechovyny [DSTU (State Standard of Ukraine) 4289: 2004. The quality of the soil. Methods for determination of organic matter] (in Ukrainian).
- DSTU ISO 10381-1:2004.** Yakist gruntu. Vidbyrannia prob. Chastyna 1. Nastanovy shchodo skladannia prohram vidbyrannia prob [DSTU (State Standard of Ukraine) ISO 10381-1:2004. The quality of the soil. Sampling. Part 1. Guidance on sampling programming] (in Ukrainian).
- DSTU ISO 10381-2:2004.** Yakist gruntu. Chastyna 2. Nastanovy z metodiv vidbyrannia prob [DSTU (State Standard of Ukraine) ISO 10381-2:2004. The quality of the soil. Part 2. Guidelines for sampling methods] (in Ukrainian).
- DSTU ISO 10381-5:2009.** Yakist gruntu. Chastyna 5. Nastanovy z protsedury doslidzhennia miskykh i promyslovykh dilianok shchodo zabrudnenosti gruntu [DSTU (State Standard of Ukraine) ISO 10381-5:2009. The quality of the soil. Part 5. Guidelines on procedures for the investigation of urban and industrial sites on soil contamination] (in Ukrainian).
- DSTU ISO 15009:2005.** Yakist gruntu. Hazovo-khromatohrafichne vyznachennia vmistu letkykh aromatychnykh vuhlevodniv, naftalinu ta letkykh halohen vuhlevodniv [DSTU (State Standard of Ukraine) ISO 15009:2005. The quality of the soil. Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogen hydrocarbons] (in Ukrainian).
- DSTU ISO/TR 11046-2001.** Yakist gruntu. Vyznachannia vmistu olyv. Metod infrachervonoj spektrometrii i metod hazovoi khromatohrafii [DSTU (State Standard of Ukraine) ISO TR 11046-2001. The quality of the soil. Determination of oil. The method of infrared spectrometry and gas chromatography] (in Ukrainian).
- Ernestova, L. S., Vozzhennikova, V. I., Tarasova, L. A., 1978.** Vlijanie vlazhnosti obrazca i temperatury jekstrakcii na izvlechenie nefteproduktov iz pochv [Influence of humidity and temperature of the sample extraction to extract oil from the soil], *Air and soil pollution. Proceedings of IEM. Moscow*, 9(82), 96–99 (in Russian).
- Gruzdskova, R. A., 1993.** Spektrofotometricheskoe opredelenie nefteproduktov v probah pochvy [Spectrophotometric determination of petroleum products in the soil samples], *Gigiena i sanitarija*, 3, 73–74 (in Russian).
- Klimova, N., 2006.** Deiaki pytannia metodyky otsinky stanu zabrudnennia gruntiv unaslidok naftohazovydobutku [Some questions assessment methods of soil contamination due to oil and gas production], *Bulletin of Lviv. Univ. Geographical Series*, 33, 144–151. (in Ukrainian).
- Kurta, S. A., Luchkevych, Ye. R., Matkivskyi, M. P., 2012.** Khimiia orhanichnykh spoluk [Chemistry of organic compounds], *Stefanik Prykarpat. Nat. University, Ivano-Frankivsk* (in Ukrainian).
- Lompart, M., Li, K., Fingas, M., 1999.** Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils, *Talanta*, 48, 2, 451–459.
- Malley, D. F., Hunter, K. N., Webster, B. G., 1999.** Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction, *Gas Chromatography Journal of Soil Contamination*, 8(4), 481–489.
- Mandryka, O. V., Samohvalova, V. L., 2015.** Nekotorye aspekty ocenivannia jekologicheskogo sostojanija pochv v rezul'tate zagrjaznenija neft'ju ili nefteproduktami [Some aspects of the evaluation of soil contamination ecological state due to oil or oil products], *Materials of All-*

Russian scientific-practical conference. dedicated to the N. M. Sibirtseva 155th anniversary and 120 anniversary of Aksenovskiy agricultural school (Ufa, RIO RUNMITS MO RB, 2015), 1, 80–85 (in Russian).

**MVV 31-497058-009-2002.** Grunty. Vyznachennia masovoi chastky naftoproduktiv v grunty metodom infrachervonoj spektroskopii [Soils. Determination of the mass fraction of oil in the soil by infrared spectroscopy] Methods of composition and properties of soil. Kharkov, 2004, 155–164. (in Ukrainian).

**MVV 31-497058-017-2003.** Grunty. Vyznachennia masovoi chastky naftoproduktiv u grunty za metodom hravimetrii [MVV 31-497058-017-2003. Soils. Determination of the mass fraction of oil in the soil by gravity method] Methods of composition and properties of soil. Kharkov, 2004, 165–174 (in Ukrainian).

**Okolelova, A. A., Karaseva, A. S., Kunicyna, I. A., 2011.** Metody opredelenija i rascheta organicheskikh polljutantov v neftezagrjaznennyh pochvah [Methods for determination and calculation of organic pollutants in contaminated soils], Basic Research, 3, 8, 687–689 (in Russian).

**Okolelova, A. A., Zheltobrjuhov, V. F., 2013.** Nefteprodukty v pochvah i metody ih analiza [Petroleum products in the soil and methods of analysis], Volgograd State Technical University, Volgograd (in Russian).

**Orlov, D. S., 1994.** Pochvenno-jekologicheskij monitoring i ohrana pochv [Soil and environmental monitoring and protection of soil], MGU, Moscow (in Russian).

**Pat. na korysnu model 51113 UA, 2002.** Sposib vyznachennia ravnja zabrudnennia gruntu naftoiu ta naftoproduktamy [Pat. for useful model 51113 UA, 2002. The method of determining the level of soil oil contamination and oil products / Miroshnychenko M. M., Fatieiev A. I., Yakushko V. I., Myroshnychenko L. M., Nazarenko O. I., Kozhyna V. H., Pashchenko Ya.V. № 2002010143; publ. 15.11.2002; bul. № 11/2002. 3p.] (in Ukrainian).

**Petrov, A. A., 1984.** Uglevodorody nefi [Petroleum hydrocarbons], Nauka, Moscow (in Russian).

**Roberts, R. M., Khalaf, A. A., 1984.** Friedel Crafts Alkylation Chemistry: A Century of Discovery, Marcel Dekker. Inc. NY, 750 p.

**Schmid George, H., 1996.** Organic Chemistry. Mosby-Yearbook. Inc., 935 p.

**Zylberman, M. V., Poroshina, E. A., Zyrjanova, E. V., 2004.** Kompleksnaja otsenka vozdejstvija nefljanogo zagrjaznenija pochvy na ekologicheskoe sostojanie territorij [A comprehensive assessment of the impact of oil pollution on soil ecological condition of territories], Uspehi sovremennogo estestvoznaniija, 11, 42–43 (in Russian).

*Стаття надійшла в редакцію: 04.07.2015*

*Рекомендує до друку: д-р біол. наук, проф. В. М. Зверковський*