
ЕКОЛОГІЯ І ВИРОБНИЦТВО

УДК 504.5:665.7:502.521(477.52)

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ҐРУНТУ ВУГЛЕВОДНЕВИМИ ФРАКЦІЯМИ НАФТИ

Аблєєва І.Ю., Пляцук Л.Д.
Сумський державний університет
вул. Римського-Корсакова, 2, 40000, м. Суми
i.ableyeva@ecolog.sumdu.edu.ua

Розглянуто зміни властивостей абіотичної та біотичної складових ґрунтової екосистеми у результаті надходження нафти та нафтопродуктів. Визначено ступінь токсичності забруднюючих речовин для біоти залежно від кількості рухомих форм токсиканта. Проаналізовано основні фактори впливу на геофільтрацію нафти у ґрунті. *Ключові слова:* екологічна безпека, техногенне навантаження, нафтові вуглеводні, забруднення ґрунту, геофільтрація нафти, біо-хімічна трансформація.

Физико-химические закономерности загрязнения почвы углеводородными фракциями нефти. Аблєєва И.Ю., Пляцук Л.Д. Рассмотрены изменения свойств абиотической и биотической составляющих почвенной экосистемы в результате поступления нефти и нефтепродуктов. Определена степень токсичности загрязняющих веществ для биоты в зависимости от количества подвижных форм токсиканта. Проанализированы основные факторы влияния на геофильтрацию нефти в почве. *Ключевые слова:* экологическая безопасность, техногенная нагрузка, нефтяные углеводороды, по-загрязнению почвы, геофильтрации нефти, биохимическая трансформация.

Physical and chemical regularities of soil pollution with hydrocarbon fractions of oil. Ablicieva I., Pliatsuk L. The problem of changing the properties of the abiotic and biotic components of the soil ecosystem as a result of oil and oil products receipt has been considered. It is determined that the degree of toxicity of pollutants for biota depends on the number of mobile forms of the toxicant. The main factors influencing the geofiltration of oil in the soil have been analyzed. *Keywords:* ecological safety, technogenic load, oil hydrocarbons, dirty soil, oil geophiltration, bio-chemical transformation.

Техногенне навантаження на довкілля нафтогазовим комплексом пов'язане з використанням недостатньо ефективних способів та технологій поводження з нафтовмісними відходами, внаслідок чого відбувається забруднення всіх компонентів навколишнього середовища. Особливої

актуальності щодо екологічної безпеки ґрунтів набуває проблема аварійних розливів сирової чи товарної нафти, яка відноситься до речовин 2–3 класу небезпеки.

Аналіз результатів одиничних експериментів, спрямованих на визначення залежності характеру і сили

впливу нафтового забруднення на фізичні, хімічні властивості і динаміку біохімічних процесів ґрунту показав, що концентрація нафтового забруднення уже на рівні 15% заповнює поровий простір, склеює ґрунтові агрегати і, відповідно, змінює механічну структуру і порушує водно-повітряний режим ґрунту. Вуглеводні нафти впливають і на водно-фізичні властивості ґрунту: зниження коефіцієнта фільтрації, сорбційної здатності і капілярної вологоємності, зменшення питомої поверхні твердої фази, звуження діапазону продуктивної вологи.

Наднормативні значення концентрації нафти у ґрунті призводять до зменшення вмісту рухомих форм калію, фосфору й нітрогену, обмінних катіонів і величини ємності катіонного обміну – ЕКО. Нафтові вуглеводні сприяють зміні фракційного складу гумусу – зниження кількості гумінових кислот, підвищення частки залишку, який не піддається гідролізу, у тому числі гуміну і гуміноподібних речовин, лігніну, терпенів, воско-смоли і бітумів.

Поряд з цим під час локалізації та ліквідації аварійних ситуацій прогнозуються розміри територій забруднених земельних ділянок та зони впливу нафти і нафтопродуктів на екосистеми. Для моделювання процесу геофільтрації нафти досліджуються фізико-хімічні та біохімічні закономірності розповсюдження речовин за множини визначальних факторів впливу.

Мета роботи – встановлення зв'язку між біохімічними, хімічними процесами та трансформацією нафтових вуглеводнів з динамікою їх фільтрації у ґрунтовій товщі.

Актуальність дослідження

За даними Державної екологічної інспекції у Сумській області, в Охтирському районі за період з січня по червень 2017 року трапилося п'ять аварій, спричинених розгерметизацією нафтогазозбірних колекторів з подальшим розливом нафтоводяної суміші, внаслідок чого були забруднені земельні ділянки загальною площею 9589,75 м², збитки за забруднення нафтопродуктами та хлоридами становили 269520,33 грн. Негативний вплив до вилучення з обігу на певний період родючих сільськогосподарських земель, дестабілізації ґрунтових комплексів, токсичної дії на місцеву біоту, залучення додаткових матеріальних і фінансових ресурсів для проведення рекультивації порушених ділянок.

Отже, дослідження фізичної природи механізму поширення нафти у ґрунті та хімізації процесів її трансформації є актуальною науково-практичною задачею.

Результати досліджень

Після забруднення ґрунту нафтою та нафтопродуктами відбувається нерівномірна динаміка збільшення кількості специфічних ферментів (каталази, пероксидази, поліфенолоксидази) і емісія вуглекислого газу на 3 доби за умови дози нафти на рівні не більше 5%, початкове інгібування ферментів при концентрації нафти, що перевищує 5%. Для чорнозему звичайного можливе самоочищення, про що свідчить підвищення цих параметрів через 3 місяці після забруднення незалежно від дози нафти та інтенсифікація процесу гуміфікації [2].

При забрудненні ґрунтів нафтопродуктами та супутніми домішками

реальну загрозу для біотичної складової ґрунтової екосистеми представляє кількість біодоступних сполук, тобто рухомих форм токсикантів, а не їх валовий вміст. Ступінь міцності зв'язку токсиканта у ґрунті і його рухливість залежать від ґрунтово-екологічних факторів (гумусовий стан ґрунтів, кислотність, гранулометричний і мінералогічний склад, окислювально-відновні умови тощо) [3].

При надходженні нафти і нафтопродуктів до ґрунту відбувається їх міграція у вертикальному або радіальному і латеральному напрямку. При латеральному розподілі вуглеводнів спостерігається стік по коридорах фільтрації від ядра ареала забруднення до периферії відповідно до нахилу місцевості. Усередині ґрунтової товщі має місце перерозподіл фракцій нафти у межах генетичних горизонтів залежно від питомої густини вуглеводнів і гранулометричного складу ґрунту, так званий «хроматографічний ефект» [4]. Закономірності радіальної міграції речовин у ґрунті висвітлені в роботах таких вчених: І. Р. Галінуров, А. М. Сафаров, Ф. Х. Кудашева, В. В. Володін, А. М. Русанов, Т. С. Воеводіна, А. В. Васильченко та інших [5].

Аналіз наукових праць з дослідження розподілу вуглеводнів у ґрунті показує, що при постановці як модельного, так і польового експерименту враховуються переважно такі фактори: тип ґрунту, фракційний склад сирової нафти або нафтошламу, глибина проникнення забруднення. У зв'язку з цим є певні результати для піщаних, торф'яних, глинистих і чорноземних ґрунтів. Визначено, що сорбційна здатність субстратів відносно до сирової нафти зменшується

у ряду глина – торф – пісок, а до нафтошламів – у ряду пісок – торф – глина [6].

Аналіз попередніх досліджень показав, що існують науково обґрунтовані дані по впливу нафтопродуктів на ґрунтові екосистеми за конкретних умов. У роботах з моделювання поширення нафти у ґрунті використовується класична теорія фільтрації рідини у пористому середовищі відповідно до закону Дарсі, однак не враховуються процеси біохімічної трансформації сполук та адсорбції вуглеводнів ґрунтовими агрегатами.

Нафтопродукти проявляють прямий вплив, пов'язаний з безпосередньою токсичністю для живих організмів і володіють опосередкованою дією на ґрунтову біоту, обумовленою зміною параметрів середовища проживання. Біоценози ґрунтів представлені переважно фіто-, зоо-, мікро- і мікоценозами. Екологічно важливою групою з перелічених угруповань є мікроорганізми, оскільки вони відіграють вирішальну роль у протіканні біохімічних процесів ґрунтів як редуценти у трофічних ланцюгах. Окремі штами бактерій і нижчі гриби сприяють мінералізації органічних речовин, залученню біогенних елементів у біогеохімічні цикли, використовуючи їх у власних метаболічних процесах.

Із збільшенням надходження вуглеводневих фракцій в екосистему внаслідок нафтового забруднення відбувається зміна структури біоценозу в бік поступового зростання популяцій вуглеводневоокислюючих мікроорганізмів, зокрема представників родів *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Mycobacterium*, *Bacillus* і *Rhodococcus*, які стають домінантними видами. Динаміка чисельності угруповань

визначається лімітуючими факторами, переважно вмістом вуглецю у середовищі, і описується за законом толерантності Шелфорда, що відповідає нормальному розподілу Гаусса.

Збільшення кількості вуглеводнів у ґрунті призводить до зменшення видового біорізноманіття та скорочення чисельності організмів, більш чутливих і менш стійких до токсичної дії органічних сполук. Встановлено, що навіть мінімальна концентрація нафти в ґрунті сприяє пригніченню процесів енергетичного і пластичного обміну нітрифікаторів. Флуктуації чисельності цієї групи мікроорганізмів ідентифікуються як тест-реакції у методиках біоіндикації нафтового забруднення. Одночасно зростають популяції бактерій, які спеціалізуються на деструкції нафти, що здійснюється за допомогою синтезованих ферментів. При надходженні нафти і нафтопродуктів до ґрунту відбувається стимулювання зростання азотфіксаторів, що сприяє застосуванню штамів *Azotobacter chroococcum* та ін. для очищення забрудненого середовища [8].

Мікроорганізми відіграють важливу роль у технологіях захисту об'єктів навколишнього середовища від забруднення нафтою і нафтопродуктами. Вони як деструктори з'єднань органічного походження є продуцентами високоефективних біогенних екзополімерів і поверхнево-активних речовин (ПАР), необхідних для окиснення нафти. Екзополімери забезпечують контакт цитоплазматичної мембрани клітин бактерій, що характеризуються вибірковою проникністю з гідрофобним субстратом і володіють протекторними властивостями відносно токсичних сполук.

У роботах І.Ф. Пунтуса, Н.А. Леньової та інших вчених [9] вивчені процеси мікробіологічної трансформації присутніх у нафті сполук, які належать до різних класів органічних речовин. Вченими досліджено закономірності і механізми протікання хімічних реакцій за участю штамів мікроорганізмів *R.opacus* 412, *R.rhodnii* 135, що належать до родів *Rhodococcus*, *Pseudomonas* і *Burkholderia*, визначені кінцеві і проміжні продукти окислення фенантрени і антрацену. Але не було проведено оцінку рівня екологічної безпеки для ґрунтових, водних екосистем і людини після здійсненої біоконверсії. Відкритим залишається питання про ступінь токсичності утворених біохімічним шляхом з'єднань залежно від складу нафти порівняно з вихідними речовинами.

Рівень забруднення земельних ділянок залежить від якісних і кількісних показників. До першої групи чинників слід віднести якісний хімічний склад нафти, клас небезпеки, ступінь токсичності для живих організмів і характер трансформації забруднюючих речовин, механічну структуру, тип, водний режим і генетичний профіль ґрунту, тип клімату. Другу групу показників доцільно розділити на два класи: кількісні характеристики нафтових вуглеводнів, переважно аренів, нафтенів і парафінів, та окремо показники ґрунту. Для оцінки екологічної ситуації необхідно враховувати концентрацію кожної сполуки в ґрунті, глибину проникнення і швидкість міграції. Ці параметри безпосередньо пов'язані з фізико-хімічними властивостями ґрунту та показниками зовнішнього середовища: водневий показник рН, окисно-відновний

потенціал Eh, температура, вологість, пористість ґрунту та кількість опадів.

Забруднення ґрунту нафтою

можна охарактеризувати ланцюжком причинно-наслідковими зв'язками (рис. 1).



Рис. 1. Схема причинно-наслідкових зв'язків при забрудненні ґрунту нафтопродуктами

Більш легкі вуглеводні з часом проникають на велику глибину, а важкі фракції сорбуються ґрунтовими агрегатами в приповерхневому шарі. Отже, на початкових стадіях міграції забруднюючих речовин більш активно відбуваються фотоокиснення і випаровування легких вуглеводнів. Біодеструкція порівняно відтягнута в часі, що пов'язано з поступовим розвитком специфічної аборигенної мікрофлори, яка володіє нафтоокислючими властивостями. Ці процеси сприяють комплексній деградації нафти в ґрунті, але не виключають вторинне забруднення навколишнього середовища агресивними політантами, утвореними за рахунок трансфор-

мації вихідних речовин під впливом зовнішніх факторів. Наприклад, продуктами фотохімічної реакції легких вуглеводнів з оксидами нітрогену в атмосферному повітрі є особливо токсична органічна сполука пероксиацетилнітрат (ПАН) — причина смогу Лос-Анджелеського (фотохімічного, літнього) типу.

При розгляді кінетичної закономірності геофільтрації нафтопродуктів у ґрунті доцільно виділити три групи факторів впливу: показники ґрунту, нафти та зовнішнього середовища. Деталізація кожного з них дещо модифікована, враховуючи процеси дифузії, адсорбції, фільтрації та трансформації речовин, ніж наведено у роботі (табл. 1) [11].

Таблиця 1

Формалізація груп факторів впливу на процес геофільтрації нафти

Показники ґрунту	Властивості нафти	Параметри зовнішнього середовища
Пористість, m Проникність, k Щільність, ρ_r Вологість, W Гранулометричний склад, q Розмір фракцій, r	В'язкість, μ Густина, ρ_n Концентрація, C Температура, T_n Тиск, P_n Вміст легких фракцій, θ_l Вміст важких фракцій, θ_v Вміст неорганічних сполук, χ	Температура, T_c Тиск, P_c Відносна вологість, ϕ Кількість опадів, w Нахил рельєфу місцевості, ψ
Інтегральні вектори параметрів		
$G(t) = f(m, k, \rho, W, q, r)$	$H(t) = f(\mu, \rho, C, T_n, P_n, \theta_l, \theta_v, \chi)$	$S(t) = f(T_c, P_c, \phi, w, \psi)$

Для цих процесів важливу роль відіграють параметри ґрунту, які сприяють або, навпаки, перешкоджають радіальній і латеральній міграції нафтопродуктів. Наприклад, у пористому малощільному зволоженому ґрунті з переважаючою часткою крупних фракцій, що класифікуються

як пісок крупний і гравій дрібний, адсорбція нафтопродуктів практично відсутня, проте створені всі необхідні умови для фільтрації у нижні горизонти.

У табл. 1 надано узагальнені вектори факторів, однак для окремих процесів, що протікають при над-

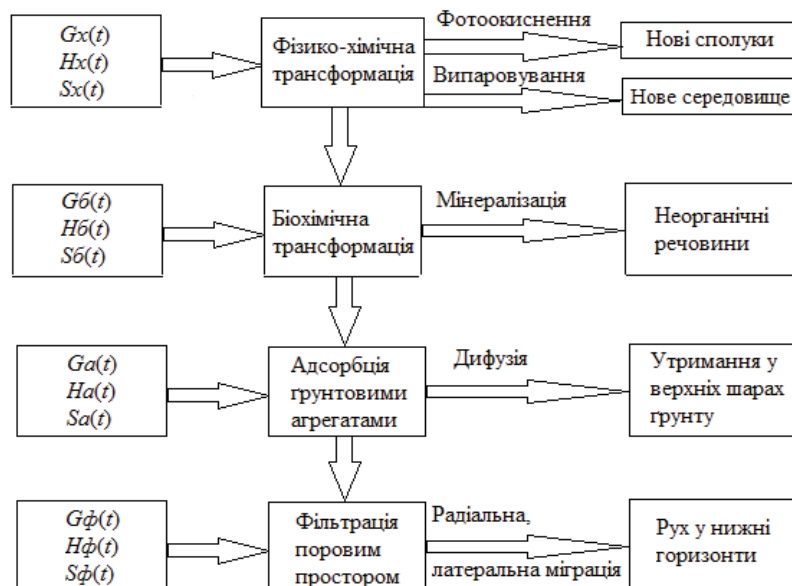


Рис. 2. Систематизація вхідних та вихідних потоків процесу геофільтрації нафти

ходженні нафтопродуктів до ґрунту, вони відрізняються, тому вводимо індексовані вектори. Графічне відображення вхідних та вихідних потоків на кожному етапі геофільтрації та супутніх фізико-хімічних процесів відображено на рис. 2.

Рисунок 2 є основою для подальшого математичного моделювання геофільтрації нафти.

Висновки

При надходженні у ґрунт у результаті аварійного розливу чи з іншої причини нафтопродукти призводять до дестабілізації всіх його компонентів, що проявляється у зміні властивостей органомінерального комплексу, едафічних умов та зниженні

біологічної активності. Виявлено, що родючі ґрунти здатні до самоочищення за три місяці, важливу роль при цьому відіграє аборигенний мікроценоз, утворений нафтоокислюючими штаммами бактерій. Для своєчасного застосування природоохоронних заходів щодо зниження рівня нафтового забруднення та зменшення негативного впливу на біотичну складову ґрунтових екосистем досліджено закономірності геофільтрації нафти.

Отже, кінетика поширення нафтопродуктів у ґрунті визначається параметрами нафти, ґрунту і зовнішнього середовища на етапах фізико-хімічної і біохімічної трансформації речовин, адсорбції ґрунтовими агрегатами та фільтрації у поровому просторі.

Література

1. Забелина О. Н. Оценка экологического состояния почвы городских рекреационных территорий на основании показателей биологической активности (на примере г. Владимира): 03.02.08 – экология (биология): дисс. на соискание ученой степени кандидата биологических наук / О.Н.Забелина. – Владимир, 2014. – 147 с.
2. Сулейманов Р. Р. Влияние нефтяного загрязнения на динамику биохимических процессов чернозема обыкновенного (Оренбургская область) / Р.Р. Сулейманов, Т.С. Шорина // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 1. – С. 240–243.
3. Меньших С. А. Исследование почвенных экосистем на содержание тяжелых металлов / С. А. Меньших // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 6-й международной научно-технической конференции (Омск, 25-30 апреля 2016 г.). – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2016. – С. 229–230.
4. Мерициди И. А., Ивановский В. Н., Прохоров А. Н. Техника и технология локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Под ред. И. А. Мерициди. – СПб.: Профессионал, 2008. – 824 с.
5. Миграция нефтяных углеводородов в профиле прирусловых пойменных почв / И. Р. Галинуров, А. М. Сафаров, Ф. Х. Кудашева и др. // Вестник Башкирского университета. – 2011. – Т. 16. – №1. – С. 47–52.
6. Особенности вертикального распределения углеводородов в почвенных субстратах / Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова, Т. Н. Щемелинина, В. В. Володин // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12. – №1(5). – С. 1203–1207.
7. Воеводина Т. С. Влияние нефти на химические свойства чернозема обыкновенного Южного Предуралья / Т. С. Воеводина, А. М. Русанов, А. В. Васильченко // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2015. – №10 (185). – С. 157–161.
8. Gradova N. B. Use of Bacteria of the Genus Azotobacter for Bioremediation of Oil-Contaminated Soils / N. B. Gradova, I. B. Gornova, R. Eddaudi // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2003. – Volume 39. – Issue 3. – P. 279–281.

9. Деградация фенантрена бактериями родов *Pseudomonas* и *Burkholderia* в модельных почвенных системах / И. Ф. Пунтус, А. Е. Филонов, Л. И. Ахметов и др. // Микробиология. – 2008. – № 1. – С. 11–20.
10. Ленёва Н. А. Деградация фенантрена и антрацена бактериями рода *Rhodococcus* / Н. А. Ленёва, М. П. Коломыцева, Б. П. Баскунов, Л. А. Головлёва // Прикладная биохимия и микробиология. – 2009. – № 2. – С. 188–194.
11. Молокова Н. В. Использование комбинированных математических моделей при постановке задачи идентификации процесса нефтезагрязнения пористой среды / Н. В. Молокова, Т. В. Мальцева // Ашировские чтения: Сб. трудов Международной научно-практической конференции. Том II. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2014. – С. 360–371.