

РЕСПУБЛИНСКОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
КАЗЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЦЕНТР СУДЕБНЫХ ЭКСПЕРТИЗ
МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»

ҚБПУ

“Қазақстан Республикасы Әділет Министірлігінің
Сот сараптамалары орталығы”
БАҚЫЛАУ ҮЛГІСІ
ҚР ӘМ ССО ғылыми кеңесінің № 1
«9» маусым 2011 ж. хаттамасы
реттік номері № 7.2(2)

МЕТОДИКА

СУДЕБНО-ЭКСПЕРТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ

(шифр специальности – 7.2)

Алматы, 2011г.

ПАСПОРТ МЕТОДИКИ

1. Наименование методики	Методика судебно-экспертного исследования почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами
2. Шифр специальности методики	7.2 (2)
3. Информация о разработчике методики	Вороненко Л.А. - к.х.н. Севрук С.Г. - главный эксперт лаборатории химических и биологических исследований ИСЭ по г.Алматы ЦСЭ МЮ РК
4. Сущность методики	Комплексное исследование с целью установления наличия и причины загрязнения почвы. Решается по результатам исследований экспертов в области почвоведения и нефти, и нефтепродуктов
4.1 Объекты исследования	<p>Объектами экспертного исследования являются –</p> <ul style="list-style-type: none"> - локальный земельный участок, где обнаружены признаки негативного антропогенного воздействия; - пробы атмосферного воздуха, воды, почвы, отобранные в пределах антропогенного нарушенного объекта окружающей среды; - образцы флоры и фауны, том числе и на микроуровне, подвергшиеся негативному антропогенному воздействию; - механизмы, оборудование или узлы, детали с места, образцы веществ, где произошло рассматриваемое событие; - сведения из технической документации и актов проверки экологического состояния объектов, другие источники информации о негативном антропогенном воздействии на окружающую среду; - результаты обследования объектов окружающей среды санитарно-эпидемиологическими, природоохранными и иными специально уполномоченными органами
4.2 Методы исследования	<ol style="list-style-type: none"> 1. Экспертный осмотр. 2. Отбор проб. 3. Извлечение загрязняющих веществ из почвы 4. Определение нефти и нефтепродуктов в почве с использованием химических и

	инструментальных методов (в том числе УФ-ИК-спектрометрия, ТСХ, ВЭЖХ, ГХ, ГХМС, с различными детекторами, методы элементного анализа (РФА, ААС, ИСП/МС))
4.3 Краткое поэтапное описание методики	<ol style="list-style-type: none"> 1. Анализ представленных материалов дела 2. Осмотр места происшествия 3. Проведение исследований (установление влияния техногенных загрязнений на состояние почвы, извлечение целевых загрязнений из почвы, установление химического состава и определение их концентрации) 4. Оценка выявленных признаков и формулирование выводов
5. Дата одобрения методики Ученым Советом ЦСЭ МЮ РК	Протокол №1 от 09.06.2011г.
6. Информация о составителях паспорта методики	Севрук С.Г. - главный эксперт лаборатории химических и биологических исследований ИСЭ по г.Алматы ЦСЭ МЮ РК

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1.Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.....	5
2.формы нахождения нефти и нефтепродуктов в почвах.....	5
3. Методы определения Н и НП, загрязняющих почву.....	6
4. Извлечение Н и НП из почвы.....	7
5. Определение нефти и нефтепродуктов в почве.....	10
Схема экспертного исследования по установлению загрязнения почвы н и нп.....	16
Список использованных источников.....	19

Методика судебно-экспертного исследования почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами

1. Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты (бензин, мазут, смазочные масла, керосин и др.) являются одним из распространенных загрязнений почвы. Главными источниками загрязнения почвы нефтью являются разливы нефти и НП, сточные воды и выбросы нефтеперегонных заводов и нефтехимических предприятий, скапливающиеся на свалках.

Нефть (Н) относится к числу горючих ископаемых, это высокоорганизованная субстанция, состоящая из множества различных компонентов. Понятие «нефтепродукты» (НП) имеет два значения техническое и аналитическое. В техническом значении нефтепродукты-это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, использующиеся в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные и осветительное керосины, дизельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, битумы и другие НП (парафины, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты и т.п.).

В аналитическом значении к НП относятся неполярные и малополярные углеводороды, растворимые в гексане и не собирающиеся оксидом алюминия. Под это определение попадают практически все топлива, растворители и смазочные масла, но не попадают тяжелые смолы и асфальтены, являющиеся постоянными компонентами нефтей и битумов, а также ряд веществ, образующихся в результате микробиологических и физико-химических процессов из НП при их длительном нахождении в почвах.

С продуктами неполного сгорания угля и нефти в почву поступают полициклические ароматические углеводороды, среди которых опасен бензпирен. Он сильный канцероген. Почва-конечный резервуар аккумуляции бензпирена. Больше всего его накапливается в гумусовом горизонте. Почвенные микроорганизмы обладают способностью расщеплять бензиперен на нетоксичные компоненты, но процесс поступления превалирует над детоксикацией его.

2. формы нахождения нефти и нефтепродуктов в почвах

В почвах Н и НП находятся в следующих формах:

- в пористой среде- в парообразном и жидком легкоподвижном состоянии, в свободной или растворенной водной, или в водно-эмульсионной фазе;
- в пористой среде и трещинах- в свободном неподвижном состоянии, играя роль вязкого или твердого цемента между частицами и агрегатами почвы, в сорбированном состоянии, связанном на частицах горной породы или почвы, в том числе-гумусовой составляющей почв;
- в поверхностном слое почвы или грунта в виде плотной органоминеральной массы.

Как свободные, так и малоподвижные связанные формы НП отдают легкие фракции в атмосферу, а растворимые соединения - в воду. Со временем этот процесс полностью не прекращается, так как микробиологические процессы трансформации углеводов приводят частично к образованию летучих и водорастворимых продуктов их метаболизма.

Степень техногенных загрязнений почв зависит от вида Н и НП их поглотительной способности. Поглотительная способность почв обусловлена наличием в них мелкодисперсной фракции различных минералов, органических веществ. Эта способность почвы находится в тесной зависимости от механического состава и структурных свойств. Чем тяжелее почва и чем мельче пронизывающие ее во всех направлениях поры, тем лучшей задерживающей способностью она обладает. Почвы суглинистые и глинистые обладают этой способностью в большей степени, чем почвы песчаные, в особенности хрящеватые и каменистые.

Таким образом, миграция продуктов техногенеза по профилю и вынос за пределы почвенного профиля зависят от типа и состава почвы. В почвах легкого состава, объединенных гумусом, процессы миграции усиливаются.

3. Методы определения Н и НП, загрязняющих почву

При исследовании почвы важным этапом является отбор проб. Отбор, транспортирование, хранение, подготовка к анализу и анализ проб осуществляется в соответствии с утвержденными нормативными документами /18,19/.

Отбор проб. При исследовании почвы важным этапом является отбор проб, который должен проводиться в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84/18/, предназначенными для контроля общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения.

Точечные пробы отбираются методом конверта, по диагонали и другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве нефти и нефтепродуктов, которые относятся к поверхностно-распределяющимся веществам, точечные пробы отбирают послойно на глубине 0,5 см и 5;20 см массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, герметично закрывающиеся крышками. Пробы анализируют в день отбора проб. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в определенных условиях, описанных в методиках. При необходимости длительного хранения (более месяца) проб в почву добавляют консервирующие средства, рекомендованных в каждом случае для конкретных веществ в методиках (формалин с хлоридом натрия натрия, раствор соляной кислоты и др) /17/. Почвы чаще всего извлекают с помощью лопаты (совка) с глубины -20 см и складывают в мешочки из ткани. При необходимости изучения послойной (глубинной) миграции элементов

пользуются специальным почвенным буром. Отобранная проба (400-500 г), освобожденная от камней и корней растений, рассыпается равномерным слоем на ровной поверхности и высушивается при обычной температуре (в отсутствие солнечного света) до воздушно-сухого состояния. Затем пробы просеивают через сито с диаметром отверстий 1 мм и упаковывают в пакеты из плотной бумаги /11/.

При определении вредных примесей необходимо определить влажность почвы. Для этого навеску почвы помещают в химический стакан и высушивают при температуре нагрева $105 \pm 2^\circ\text{C}$ для высокогумусовых и глинистых почв в течение 8 ч, для песчаных почв в течении 3 ч, загипсованные почвы нагревают 8 ч при $80 \pm 2^\circ\text{C}$.

На территорию, подлежащую исследованию, составляют описание с указанием адреса, точки отбора проб, общего рельефа района места происхождения, расположение мест отбора и источников загрязнения, растительного покрова, характера землепользования, уровня грунтовых вод, типа почвы и других данных, необходимых правильной оценки дальнейших результатов экспертного исследования. Отборы проб производят на разном расстоянии от источника загрязнения и в относительно чистом месте (контрольные образцы). Правила отбора проб и перечень определяемых показателей химического загрязнения почв определяется исходя из:

- целей и задач исследования;
- характера землепользования;

Специфики источников загрязнения, определяющих характер (состав и уровень) загрязнения изучаемой территории.

4. Извлечение Н и НП из почвы

Извлечение примесей Н и НП из почв относится к наиболее трудным стадиям аналитического процесса определения загрязняющих веществ в почве. Главными способами извлечения загрязняющих веществ из почвы являются:

- Термодесорбция
- Жидкостная экстракция
- Экстракция в микроволновом поле
- Экстракция субкритической водой
- Сверхкритическая флюидная экстракция
- Твердофазная флюидная микроэкстракция (ТФМЭ) и парофазный анализ (ПФА)

Термодесорбция

Термодесорбционное извлечение из почвы загрязняющих ее веществ состоит в нагревании образца почвы, помещенного в стеклянный или стальной контейнер, до температуры $150-300^\circ\text{C}$ с одновременным пропусканием через контейнер азота или гелия и улавливанием десорбированных примесей в трубке с одним или несколькими сорбентами в соответствии с методикой газовой экстракции загрязнений почвы. Термодесорбция используется для

выделения из почвы легколетучих (ЛОС) и малолетучих органических соединений (МОС). Правда, определение малолетучих соединений чаще бывает полуколичественным для большинства из них. После отбора пробы ЛОС из почвы эти трубки помещают в специальные контейнеры из инертного материала (стекла или нержавеющей стали) с тефлоновыми заглушками. При этом проба может сохраняться продолжительное время без изменения. Максимальная температура десорбции ЛОС 250°C. Затем термодесорбционные трубки помещают и выдувают в испаритель хроматографа для дальнейшего анализа. Недостатком метода является возможная деградация выделяемых веществ, связанная с термическим разложением пробы.

Жидкостная экстракция

В отличие от термодесорбции жидкостная экстракция (ЖЭ) свободна от возможных артефактов, связанных с термическим разложением пробы. Ее используют главным образом для извлечения из почв и твердых образцов малолетучих и нелетучих соединений.

Главным «инструментом» ЖЭ является аппарат Сокслета, предназначенный для длительной экстракции органическими растворителями (гексан, ацетон, метилхлорид, метанол, вода и др.) малолетучих аналитов из твердых матриц. ЖЭ широко применяют для извлечения из почв полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Дальнейший анализ компонентов полученных экстрактов проводят с использованием ГХ/МС, УФ-флуорисценции, ВЭЖХ и др.

Экстракция субкритической водой

Экстракционное извлечение Н и НП из почвы органическими растворителями является далеко не идеальным способом пробоподготовки. Органические растворители токсичны, дороги, а экстракция образцов почвы в аппарате Сокслета может длиться от 8 до 40 ч. Гораздо более эффективным растворителем является вода в сверхкритическом состоянии - при температуре 250°C и давлении 50 атм. Этот способ пробоподготовки требует минимального количества времени (15-20 мин) прост, дешев и позволяет извлекать из почвы целевые компоненты на 80-85%. Используется для извлечения ПАУ. Для дальнейшего анализа используют метод ГХ/МС.

Сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ)

Некоторые жидкости в сверхкритическом состоянии (CO₂, N₂O, NO, н-парафины C₃-C₆, CCl₃F, NH₃, Xe, Ar, SF₆, бензол) оказались удобными, недорогими и достаточно эффективными экстрагентами для извлечения малолетучих органических соединений из почвы.

СФЭ- это лабораторная техника, позволяющая избежать многих рутинных трудностей пробоподготовки и быстро, эффективно и недорого подготовить образец для анализа. Физическая форма растворителя (твердая, жидкая или газообразная) зависит от температуры и давления окружающей среды. Увеличивая или уменьшая давление суперкритической жидкости можно экстрагировать компоненты пробы по группам (фракциям, классам, видам и пр.), т.е. фракционировать соединения пробы, что очень важно для

последующего анализа ее компонентов, а также, затем удалять аналит. Увеличение температуры также влияет на процесс СФЭ, например, повышает концентрацию извлекаемых веществ. Метод СФЭ легко сочетается с хроматографическими методами разделения.

Чаще других методов СФЭ используют при выделении, концентрировании и определении следовых количеств ПАУ в почвах.

Экстракция в микроволновом поле

Замечательное свойство высокочастотного излучения (микроволнового поля) ускорять извлечение загрязняющих веществ и делать его более эффективным оказалось особенно ценным в анализе почв. Микроволновое поле (МВ) благотворно влияет на эффективность извлечения из почвы микропримесей токсичных веществ как при нагреве самих образцов (термодесорбция), так и при извлечении из почвы с помощью ЖЭ при МВ-облучении. По эффективности МВ-нагрев в комбинации с ЖЭ не уступает СФЭ загрязнений. Пробоподготовка в анализе почв с применением МВ-поля позволяет получать более воспроизводимые результаты, уменьшает количество возможных артефактов за счет термического разложения образцов и дает возможность выделения из исследуемых матриц более представительных проб, чем в случае традиционных приемов пробоподготовки.

В настоящее время экстракция органическими растворителями в МВ поле является рутинным методом пробоподготовки при определении в почвах фенолов, ПАУ, ПХБ и других опасных токсикантов.

После извлечения ЛОС из почвы с использованием МВ-облучения целевые компоненты можно определять методами ГХ с такими детекторами как ТИД и ЭЗД.

После извлечения МОС из почвы с использованием МВ-облучения целевые компоненты можно определять методами ВЭЖХ/МС/ИСП.

Парофазный анализ

Парофазный анализ (ПА) относится к одному из самых популярных методов определения загрязняющих летучих веществ в почве. Он прост, быстр, дешев и обладает хорошими метрологическими характеристиками, в том числе и низким пределом обнаружения. Новейшая система отбора проб ЛОС при анализе методом ГХ/МС включает в себя нагрев образца почвы до 200°C, продувку равновесного пара пробы и ввод его в систему напуска масс-спектрометра с помощью мембраны. Этим способом можно осуществлять быстрый скрининг образцов почвы, что хорошо согласуется с результатами, полученными в других лабораториях, традиционными методами.

Твердофазная микроэкстракция

Твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ)- новый метод извлечения (концентрирования) загрязняющих веществ из воды, почвы и воздуха. Метод ТФМЭ не требует сложного оборудования, необходим микрошприц, в игле которого передвигается стерженек (кварцевое волокно), покрытый жидким полимером (полидиметилсилоксан, полиакрилат, карбовак и др.), на котором сорбируются (растворяются) целевые соединения. ТФМЭ как метод

используют в сочетании с газовой хроматографией или ВЭЖХ, чаще всего в комбинации ПФВ/ТФМЭ/ГХ.

Для извлечения Н и НП из почвы образец помещают в небольшой (2-5 мл) герметично закрытый сосуд, нагревают его (50-70°C) и концентрируют выделяющиеся пары на волокне шприца для ТФМЭ в течение 15-60 мин. Затем волокно убирают в иглу шприца и вынимают шприц из сосуда с экстрактом. Далее шприцем прокалывают прокладку испарителя хроматографа, выдвигают волокно из иглы на 3-5 с. При этом сорбированные на волокне компоненты загрязнений десорбируют из предварительно нагретого до температуры 200-250°C испарителя током газа-носителя в хроматографическую колонку, а иглу шприца вынимают из испарителя. Аналогичная процедура ввода пробы в инжектор жидкостного хроматографа.

Этот метод пробоподготовки применяют для извлечения приоритетных легколетучих и малолетучих загрязнений.

Рекомендации по использованию вида пробоподготовки для различных токсичных веществ приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Метод извлечения	Органические соединения
Термодесорбция	Летучие и среднелетучие соединения
Парофазный анализ	Летучие соединения
Жидкостная экстракция	Малолетучие и нелетучие соединения, нефть и нефтепродукты
Сверхкритическая флюидная экстракция	Малолетучие и нелетучие соединения
Экстракция водой в сверхкритическом состоянии	Малолетучие и нелетучие соединения
Экстракция в микроволновом поле	Любые соединения
Твердофазная микроэкстракция	Любые соединения

Таким образом, Н и НП резко ухудшают ее природные свойства и делают почву непригодной для посевов и нормального функционирования других сфер человеческой деятельности.

5. Определение нефти и нефтепродуктов в почве

Попадая в почву, Н и НП резко ухудшают ее природные свойства и делают почву непригодной для посевов и нормального функционирования других сфер человеческой деятельности. В соответствии с Инструкцией, регламентирующей степень загрязнения земель и устанавливающей ответственность за причиненный им ущерб, одними из наиболее распространенных загрязнений почвы являются нефть и нефтепродукты. При этом для тяжелых НП (нефть, мазут, смазочные масла и др.) определены различные уровни загрязнения земель: (низкий 1000-2000 мг/кг), средний (2000-3000 мг/кг) и высокий (3000-5000 мг/кг).

Очень высокий уровень загрязнения земель нефтепродуктами означает содержание нефти 5000 мг/кг. Такие уровни легко достижимы в результате разливов нефти при ее транспортировке, в результате разливов нефти при ее

транспортировке, в результате аварий и эксплуатации складов ГСМ, ракетных комплексов, космодромов и др.

Сырая нефть и тяжелые НП, попадая в воду (моря, реки, озера), оседают на дне и смешиваются с илом, образуя устойчивые конгломераты, которые отрицательно влияют на флору и фауну.

Стандартные методики определения суммарного содержания Н и НП в почве, утвержденные Минздравом СССР и которые с успехом использовались в санитарно-химическом анализе в 70-90-е гг. действуют и в настоящее время.

Метод весового определения НП в почве основан на экстракции Н и НП из почвы хлороформом, удалении хлороформа, растворении остатка в гексане и последующем хроматографическом отделении полярных соединений и примесей почвы не нефтяного происхождения в колонке с активным оксидом алюминия. Выделенные таким образом НП, определяют гравиметрически (взвешивают). Метод достаточно прост, поскольку исключает необходимость приготовления стандартных растворов такого же качественного и количественного состава, как исследуемая проба.

Метод спектрофотометрического определения массовой доли Н и НП в инфракрасной области спектра основан на хроматографическом отделении НП от полярных углеводородов не нефтяного происхождения на колонке с оксидом алюминия при использовании в качестве экстрагента четыреххлористого углерода и дальнейшем спектрометрировании в ИК-области. Преимущество метода - меньшие потери легких фракций, чем при определении другими методами. В области волновых чисел 2860, 2930 и 2960 в Н и НП наблюдаются три характеристические полосы, обусловленные наличием УВ структурных групп $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}$. Чувствительность метода 0,1 мг/г. Метод отличается высокой избирательностью. Однако необходимо отметить, что применение методик, основанных на ИК-спектрометрии, в настоящее время является проблематичным, поскольку ограничено производство и ввоз в Республику четыреххлористого углерода как озоноразрушающего вещества.

Хроматографические методики определения Н и НП в почве.

Анализ загрязненной почвы и воды на содержание Н и НП хроматографическими методами (ГХ, ВЭЖХ, ТСХ) является самым информативным и позволяет не только определить их суммарное содержание, но и идентифицировать индивидуальные органические соединения в сложных смесях УВ нефтяного происхождения.

Методики определения суммарного содержания Н и НП в различных почвах пригодны в основном для общей характеристики степени загрязненность земель.

Определение состава Н и НП по аналитическим признакам.

Нефть и нефтепродукты состоят, главным образом, из углеводородов нормального строения, изоалканов, циклоалканов с 1-7 и более циклами, среди которых можно выделить, так называемые реликтовые, углеводороды-изопренаны, стераны, тритерпаны; ароматические и гидроароматические углеводороды, а также гетероатомные соединения- алифатические,

алициклические и ароматические, главным образом содержащие серу и азот. Кроме того, в них содержатся нафтеновые кислоты и асфальтены, металлоорганические соединения (в основном порфирины).

Продукты вторичной переработки нефти, как и многие природные нефти, содержат также олефиновые углеводороды. Товарные нефтепродукты включают моторные топлива (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо; мазут); смазочные масла (моторные, трансмиссионные, смазочноохлаждающие жидкости и др.); осветительные керосин; сольвенты (например, Уайт-спирит с $T_{кип}$ 165-200°C - растворитель для лакокрасочной промышленности) и др. Кроме нефтяной основы (дистиллятной или компаудированной) товарные нефтепродукты содержат присадки различного характера. Состав товарных нефтепродуктов более однороден, чем состав исходных нефтей.

Все эти компоненты, а также их относительное содержание, являются аналитическими признаками, которые могут быть использованы для установления природы нефтепродукта.

Закономерности в химическом составе нефтей обусловлены строением исходных нефтематеринских веществ и направленностью тех химических процессов, в которые эти вещества вовлекаются в течение геологического времени. Вследствие этого, по составу различаются не только нефти разных месторождений, но и нефти, добываемые из разных скважин.

При всем различии состава нефтей имеются некоторые общие характеристики. Это, во-первых, преобладание углеводородов определенного строения, во-вторых, наличие некоторых, хотя и минорных, но важных для идентификации компонентов. Признаки, основанные на этих особенностях состава, чаще всего и служат для идентификации нефтей и нефтепродуктов. Эти признаки достаточно разнообразны и многочисленны. Иногда присутствие НП в пробах достаточно очевидно и легко устанавливается, в некоторых же случаях, особенно при низких концентрациях НП, для надежной идентификации необходимо привлекать большое число признаков.

Основные структурные признаки, используемые в ГХ и ХСМ (хроматомасс-спектрометрии) для идентификации Н и НП следующие:

- характерный общий вид хроматограммы («отпечатки пальцев») НП;
- наличие на хроматограмме пиков n-алканов;
- соотношение n-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода близко к единице;
- наличие определенных изоалканов, в частности пристана и фитана; соотношение фитана и пристана и ближайших к ним n-алканов $C_{19}H_{40}$ и $C_{20}H_{42}$;
- наличие биомаркеров (изопрепанов, стеранов, тритерпанов и др.);
- преобладание метил- и алкизамещенных моноциклических, бициклических ароматических углеводородов и ПАУ по сравнению с незамещенными;
- распределение (профиль) ПАУ;
- характерный профиль ароматических серосодержащих соединений;
- определенное соотношение групп углеводородов (групповой состав);

- кратность превышения концентрации ПАУ над фоном.

Часто общий вид хроматограммы позволяет судить о присутствии НП в экстрактах, выделенных из почвы. Обычно хроматограммы нефтяных углеводородов (УВ) имеют характерный вид: «горб» из неразделенных компонентов в разных частях хроматограммы; сплошная линейка пиков n-алканов, образующих плавное распределение, с одним или несколькими максимумами, с возможным чередованием в некоторых местах интенсивностей компонентов с четным и нечетным числом атомов С; наличие пиков пристана и фитана рядом с пиками n-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$; в промежутках между пиками n-алканов-относительно малоинтенсивные пики изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Эти постоянные компоненты хроматограммы НП могут сильно варьировать, вплоть до отсутствия некоторых из них. В НП, подвергшихся старению, пики n-алканов могут быть слегка намеченными на «горбе» или даже вообще отсутствовать. «Горбов» может быть несколько, если в пробе находится несколько видов НП, например, дизельное топливо и смазочные масла. В общем случае такой вид хроматограммы типичен для НП в почве и может считаться их «отпечатками пальцев». Пики, не вписывающиеся в эту картину, считаются принадлежащими другим соединениям и их вклад вычитается из общей площади хроматограммы.

Хорошим генетическим признаком нефти является характер n-алканов во всей нефти. В средних фракциях нефти (200-430°C) генетическую информацию несут распределение изопреноидов (изо-алканы), такие как отношение пристан (изо- C_{19})/ фитан (изо- C_{20}) и изопреноидный коэффициент: $K=(\text{изо-}C_{19}+\text{изо-}C_{20})/(\text{n-}C_{17}+\text{n-}C_{18})$. Для нефтяных УВ характерно наличие биомаркеров: изопренанов, стеранов, тритерпанов и др. Для нефтей и органического вещества с большим вкладом наземной растительности характерно преобладание пристана над фитаном, для нефтей и органического вещества, с большим вкладом наземной растительности характерно преобладание пристана над фитаном, для нефтей и органического вещества, исходным материалом для которых были морские организмы,- преобладание фитана над пристаном. Стераны и тритерпаны определяются с помощью ХМС по селективным ионным масс-хроматограммам по характерным ионам с m/z 217 для стеранов и m/z 191 для тритерпанов.

Соотношение n-алканов с четным и нечетным числом атомов углерода близко к единице. В ряде случаев наблюдается аномально высокая интенсивность пиков n-алканов с нечетным числом атомов углерода (С-25, С-27, С-29, С-31).

Для идентификации НП может использоваться и распределение полициклических ароматических углеводородов: техногенные ПАУ преимущественно представлены пери-конденсированными структурами (пирены, бензпирены и т.п.), в природных ПАУ больше распространены структуры с ароматическими системами, включающими 5-6 циклов. Степень техногенности ПАУ к «природным». Распределение ПАУ, соответствующее низкой температуре их образования, характеризуется доминированием

относительно низкомолекулярных ПАУ и преобладанием фенантрена и пирена, тогда как концентрация высокомолекулярных соединений мала. Соотношение фенантрен/антрацен (Phe/An) составляет 50, а флуорантен/пирен (Fluo/Pyg) - около 0,3. Эти соотношения типичны и для ПАУ нефтяного происхождения. Для нефтяных ароматических УВ, в том числе и полициклических, характерно преобладание метил-, полиметил- и алкилзамещенных моноциклических, бициклических и полициклических ароматических УВ по сравнению с незамещенными. Таким образом, профиль ПАУ может являться признаком их происхождения, а величины отношений (Phe/An) и (Fluo/Pyg) позволяют различать возможные источники образования ПАУ.

С помощью селективного к сере ГХ-детектора можно получать хроматограммы – «отпечатки пальцев» серосодержащих соединений, также, как и для УВ. Характерные хроматограммы серосодержащих соединений очень близки для малосернистых, высокосернистых нефтей и загрязнений очень близки для малосернистых, высокосернистых нефтей и загрязнений в реальных пробах. В результате выветривания исчезают только низкокипящие компоненты. Эти хроматограммы в отличие от углеводородных практически не изменяются в результате действия микроорганизмов. Показано, что дибензотиофены и алкилдибензотиофены являются одними из наиболее информативными при анализе сильно измененных выветрившихся НП и при идентификации нефтяных загрязнений по методу «отметок пальцев».

Признаки старения и выветривания Н и НП.

К специфическим особенностям нефти следует отнести ее низкую стабильность. Она деградирует в почве очень медленно, процессы окисления одних структур ингибируются другими структурами, трансформация отдельных соединений идет по пути приобретения форм, трудноокисляемых в дальнейшем.

При длительном хранении происходит изменение состава нефти вследствие смолообразования. Интенсивность этого процесса зависит от содержания нестабильных углеводородов, которые под воздействием кислорода воздуха образуют смолы. К таким углеводородам непредельные и ароматические соединения, а также и меркаптаны и т.д. Большое влияние на осмоление нефти и нефтепродуктов оказывают условия, в которых они находятся. Доступ воздуха, повышенная температура, свет, материал тары (носитель) - все эти факторы способствуют протеканию радикальных реакций окисления, полимеризации, что приводит к изменению первоначального состава нефти. Помимо процессов испарения и смолообразования происходят изменения, связанные с сорбционными свойствами материалов и веществ (почва и др.). При нахождении в почве нефть подвергается процессам микробиологического преобразования (биodeградации). Процесс окисления нефти сопровождается изменением физико-химических свойств группового и индивидуального углеводородного состава. При этом обычно увеличивается содержание высококипящих фракций вследствие остаточного накопления

смола, а также благодаря новообразованию различных кислородосодержащих соединений.

По легкости окисления насыщенные углеводороды можно расположить в следующий убывающий ряд: н-алканы, изо-алканы, изо-преноидные алканы, моноциклические нафтены и прочие углеводороды. Соотношение нормальных УВ и изо-алканов зависит от степени «старения» и выветривания. Первыми подвергаются биодegradации н-алканы. Соотношение пристана и фитана и ближайших к ним н-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ также зависит от степени «старения» и выветривания.

В начальные этапы окисления (2 месяца) затрагиваются нормальные алканы ($C_{12}-C_{18}$), по мере углубления бактериального процесса содержание их непрерывно убывает, при этом окислению подвергается более широкий спектр этих углеводородов вплоть до C_{34} . К концу 5-го месяца уменьшается и общая концентрация разветвленных алканов (изо-алканов), но относительное концентрационное распределение н-алканов и соотношение пристан/фитан не изменяются, при этом величина изопреноидного коэффициента увеличивается. При воздействии микроорганизмов в течение 18 месяцев полностью разрушаются нормальные и изопреноидные алканы.

ГХ и ХМС позволяют определять ряд индивидуальных соединений в пробе НП. В случае сравнительно легких фракций Н и НП (до С-12) этими методами можно почти полностью охарактеризовать индивидуальный состав смесей. В случае более тяжелых дистиллятов отдельные хроматографические пики соответствуют в основном н-алканам и некоторым изоалканам. Остальные нефтяные УВ элюируются в форме размытого пика, образованного суммой нераздельных органических соединений. Селективные ионные масс-хроматограммы, построенные по характеристическим ионам различных классов соединений, позволяют выделить ряд циклоалканов, ароматических УВ, насыщенных и ароматических серосодержащих соединений. Кроме того, на хроматограммах легко идентифицируются пики сравнительно часто встречающихся органических загрязнений, не относящихся к НП, таких как алкилфталаты, некоторые алкилфенолы, жирные кислоты и т.п.

Обычно с помощью ГХ на первом этапе определяют следующие характеристики НП: распределение н-алканов, наличие и содержание определенных изоалканов, в частности пристана и фитана. Метод ХМС дополнительно позволяет установить наличие в распределении стеранов и тритерпанов, характер неразрешенной сложной смеси УВ и гетероатомных соединений (наличие в ней алканов, циклоалканов, ароматических УВ и серосодержащих соединений).

Для более детальной характеристики анализируемых продуктов можно применять ГХ с селективным детектированием серосодержащих соединений и/или ХМС-анализ. Этот последний метод позволяет охарактеризовать групповой состав неразрешенной сложной смеси «горбе» по усредненному масс-спектру. Обычно определяется содержание алканов, циклоалканов с разным числом конденсированных циклов (от одного до семи), алкилбензолов, нафтенбензолов, алкилнафталинов, алкилнафтенафталинов с

разным числом нафтеновых циклов, алкилфенантронов/антраценов и других ПАУ, алкилсульфидов, тиацикланов с разным числом нафтеновых циклов, алкилтиофенов и т.д., а также распределение по молекулярным массам ароматических УВ и гетероатомных соединений. При использовании различных методов фракционирования (адсорбционная хроматография, ВЭЖХ, комплексообразование и др.) в узких фракциях можно определить более детально индивидуальный состав углеводородов и гетероатомных соединений.

Таким образом, хотя компоненты или признаки, которые однозначно характеризовали бы данный объект как НП, не существуют, определенный набор этих компонентов является специфичным для НП. Если содержание Н и НП относительно велико и нет мешающего влияния других компонентов, то по общему профилю хроматограммы можно достаточно точно идентифицировать Н или НП.

СХЕМА ЭКСПЕРТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ПО УСТАНОВЛЕНИЮ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ Н И НП

Основными вопросами, поставленными на разрешение экспертизы, могут быть следующие:

- Имеются ли на представленных для исследования образцах (пробах почвы) нефтепродукта?

- Если да, то какого вида, какой концентрации?

- Имеют ли общий источник происхождения по генетическому происхождению (единое месторождение) образцы нефти, содержащиеся в образцах почвы и образец нефти, изъятый из емкости нефтехранилища, расположенного рядом с незаконным захоронением нефти?

- Какова давность обнаруженного захоронения нефтепродуктов?

Стандартная схема экспертного исследования состоит из следующих стадий:

- Подготовительная стадия: анализ экспертом поступивших материалов, их оценка на предмет возможности производства исследований (качество, достаточность);

- Производство исследований;

- Оценка полученных результатов и формулирование выводов.

На подготовительной стадии эксперт знакомится с материалами дела, определяет цели и задачи экспертного исследования. Основной задачей подготовительной стадии является экспертный осмотр представленных образцов для производства экспертизы, при необходимости вынесение органу, назначившему экспертизу о предоставлении дополнительных материалов.

При анализе представленных материалов дела в первую очередь эксперт выявляет возможные источники загрязнения: промышленные предприятия, близлежащие мусорные свалки, наличие транспортных магистралей, разливы нефти и нефтепродуктов и т.д.

В ходе экспертного осмотра устанавливается состояние упаковки вещественных доказательств, правильность отбора образцов почвы (изъяты ли

образцы почвы согласно нормативным правилам: с разных точек места захоронения, представлены ли фоновые образцы почвы, представлена ли схема местности, на которой обозначен участок захоронения, определена его площадь).

Проведение исследований

Извлечение целевых загрязнений из почвы, установление химического состава и определение их концентрации. Извлечение целевых загрязнений из почвы, установление химического состава и определение их концентрации проводят в соответствии с вышеуказанными методиками. Для определения химического состава загрязнений используют хроматографические методы (ТСХ; ГХ и ВЭЖХ с различными детекторами), методы элементного анализа (РФА, ААС, ИСП/МС) и др.

Определение количественного содержания нефти в образцах почвы проводят весовым методом по утвержденной в сфере экологического контроля методике. Согласно полученным результатам, отмечают равномерность нефтяных загрязнений в почве, отмечая наибольшую концентрацию. Рассчитывают среднее содержание нефтепродуктов на месте происшествия.

В соответствии со справочными данными: фоновое содержание нефти и нефтепродуктов в почве равно «0» (под фоном понимают однотипную условно не загрязненную почву). Для оценки загрязненности данными веществами используют предельно-допустимую концентрацию (ПДК).

Исследование химического состава нефти проводят с использованием газового хроматографа с масс-селективным детектором.

В результате исследования устанавливают характерные признаки нефтепродуктов (качественный углеводородный состав, присутствие изопреноидов, распределение n-алканов), а также выявляют признаки, свидетельствующие об изменении свойств нефти или нефтепродуктов в результате окислительных процессов в почве, о чем свидетельствует присутствие широких, размытых пиков в конце хроматограммы.

При решении идентификационной задачи о принадлежности нефти определенному источнику происхождения хроматографическое исследование проводят в сравнении с контрольным образцом нефти искомого места происхождения. Совпадение образцов нефти, извлеченной из почвы и изъятой из нефтехранилища по качественному углеводородному составу, концентрационному распределению n-алканов и соотношению изопреноидов (пристан/фитан), является достаточным для вывода о принадлежности сравниваемых образцов нефти общему генетическому источнику происхождения (единое месторождение);

Для определения периода нахождения нефти на исследуемом участке местности проводят исследование структурно-группового состава нефти на наличие в образцах нефти, извлеченных из почвы, высококипящих фракций и окисленных соединений, на характер и степень изменения количественного содержания n-алканов и изопреноидного коэффициента, характеризующие степень биохимической деградации (окисления) за определенный промежуток времени (от 2 до 9 месяцев и более).

Оценка выявленных признаков

На основании комплекса выявленных признаков устанавливают вид техногенного загрязнения почвы, уровень его концентрации.

По результатам химического исследования Н и НП, изменением их структурно-группового состава, в результате нахождения в почве можно установить период времени загрязнения.

На основании результатов проведенных исследований могут быть сделаны следующие выводы:

1. Представленные на исследование образцы почвы содержат в качестве инородной примеси нефтяной природы вида нефть, измененную в процессе окисления.

2. Среднее содержание нефти в почве на месте происшествия составило: 46,2 г/кг.

3. захоронение нефти относится к свежему захоронению. Срок захоронения не более 5-6 месяцев.

4. Нефть, содержащаяся в пробах почвы и образцы нефти, изъятые с резервуаров и нефтеловушки исследуемого объекта (нефтехранилища и др.) имеет общий источник происхождения по генетическому происхождению (единое месторождение).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. В.В.Величкина, С.Б. Акмолдаева. К вопросу об организации судебно-экологической экспертизы в Республике Казахстан, в сб. ЦСЭ МЮ РК, РФЦСЭ МЮ РФ: «Современные направления судебной экспертизы», Алматы, 2005 г., с.359.
 2. Научный отчет за 2006г. «Анализ современных возможностей судебной экспертизы в расследовании экологических преступлений».
 3. Г.Г.Омельянюк. производство судебно-экологической экспертизы- новое направление деятельности СЭУ МЮ России в сб. «Актуальные проблемы теории и практики судебной экспертизы». Доклады и сообщения на международной конференции «Восток-Запад: партнерство в судебной экспертизе.С.189-192.
 4. Г.Г.Омельянюк. Проблемы развития судебно-экологической экспертизы в судебно-экспертных учреждениях МЮ России, в сб. ЦСЭ МЮ РК, РФЦСЭ МЮ РФ: «Современные направления судебной экспертизы», Алматы, 2005 г., с.359.
 5. Временная методика расчета ущерба.
 6. Ю.С. Другов. А.А.Родин. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практич. Рук-во, Москва: Бином, Лаборатория знаний, 2007 г. с424.
 7. Дмитриев М.Т.Казнина Н.И., Пиничина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде М.: Химия, 1989, с.368.
 8. Корте Ф. и др. Экологическая химия. Основы и конуепуии. Пер. с нем. М.:Мир, с.396.
 9. Ревелль П., Ревелль И. Среда нашего обитания. Пер. с англ., Мир., 1995, с.296.
 10. Худoley в.В. и др.Токсикология диоксинов, М.: Изд. «Джеймс», 2000.
 11. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Москва. Бином, Лаборатория знаний, 2007 г., с.270.
 12. Бейхольд Г.А., Севрук С.Г., Шлекенова Е.В. К вопросу об экологической экспертизе. В сб. «Теоретические и практические вопросы судебной экспертизы», вып. V, Алматы, 2002, с.205.
 13. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. Ред. Глазовская М.А., М.: Наука, 1988, с.254.
 14. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984 г.
 15. Оценка степени загрязнения почвы химическими веществами. Ч.1. Тяжелые металлы и пестициды. М.: Минприроды РФ, 1982г.
 16. Инженерно-экологические изыскания для строительства. СП 11-102-97. М.: Госстрой России, 1997, с.40.
 17. Муравьев А.Г. и др. Оценка экологического состояния почвы. Санкт-Петербург: «Крисмас+», 2001, с.151.
- Гигиеническая оценка качества почв из населенных мест. Метод.указания 2.1.7. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы, санитарная охрана почвы. МУ 2.1.7.730-99. М.: Минздрав России, 1999, с.39.

18. ГОСТ 17.4.3.01-83 (СТ СЭВ 3847-82) Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб.
19. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа.
20. Охрана природы. Почва. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
21. ГОСТ 26204-84, 26213-84. Почвы. Методы анализа.
22. Методы определения химических веществ в почве, предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. М.: Минздрав СССР, 1985. с 3-31.
23. Методические указания по определению химических веществ в воде централизованного питьевого водоснабжения. МУК 4.1.646-4.1660-96. М.: Минздрав России, 1997. с.112.
24. Определение органических веществ в почвах и отходах производства и потребления. Сб. метод. Указаний. МУК 4.1.1061-4.1.1062-01. М.: Минздрав России, 1995, с.26.
25. Другов Ю.С. Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство, М.: Лаб Пресс, 2005, с.752.
26. Ajilent technologies/ Chromatography and spectroscopy Supplies/ Reference Guide.2002/2003. p.725\$ 2005/2006,pp.840.
27. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. Пер. с нем. М.: Мир, 1997, с.232.
28. Клисенко М.А., Новикова К.Ф. и др. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Т.1.(с.566) и 2 (с.414), М.: Колос, 1992.
29. Сониясси Р., Сандра П., Шлет К. Анализ воды: органические микропримеси. Практическое руководство. Пер. с англ. Санкт-Петербург, ТЕЗА, 2000, с.250.
30. Клюев Н.А. и др. Диоксины в России. М.: ЮНЕП, 2001, с.210.
31. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, СС 448. Унифицированные методы анализа вод. 2-е издание. Ред. Лурье Ю.Ю., М.: Химия, 1973, с 375.
32. ПНДФ 16.2:2.22-98 МВИ массовой доли НП в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии.
33. Химия нефти/Под ред. Сюняева З.И., Л. Химия, 1984.
34. Геннадиев А.Н. и др. Химия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. М.: изд. МГУ, 1996, СС 190.
35. Саврук С.А. и др. Журнал аналитической химии, 1995, т.50, №11, с.1181.
36. Бродинский Е.С. и др. Журнал аналитической химии, 1998, т.53, №12, с.1238.
37. Петров А.А. Углеводороды нефти, М., «Наука», 1984 г.
38. Современные методы исследования нефтей/ под ред. Богомолова А.И., Темянка М.Б., Хотынцевой Л.И., Л. «Недра», 1984г.

39. Хмельницкий Р.А. Бродский Е.С. Масс-спектрометрия загрязнения окружающей среды. М.: Химия, 1990, сс.182.

40. Пучкова Т.С. Формирование специальных экспертных знаний в свете современных тенденций развития научного знания. Сб. научных трудов ВНИИСЭ. М. 1980, вып.2, с 131-136.

41. Почвоведение в 2-х частях, под ред. Ковды В.А., Розанова Б.Г., Москва «Высшая школа», 1988г.