

На правах рукописи



Шаповал Елена Владимировна

**ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ
И ОЦЕНКА ИХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

03.02.08 – экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Темердашев Зауаль Ахлоевич

Официальные оппоненты: Марютина Татьяна Анатольевна –
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник ГЕОХИ РАН

Павленко Лилия Федоровна –
кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник ФГУП «АзНИИРХ»

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
технологический университет»

Защита диссертации состоится 25 декабря 2014 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан « » ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева Наталия
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важным и достоверным показателем идентификации нефтепродуктов в окружающей среде является содержание полиароматических конденсированных углеводородов (ПАУ). При получении высокооктановых бензинов используются присадки и технологии, следствием которых является возможность появления в их составах ПАУ. Эти соединения образуются, в основном, при каталитическом риформинге нефти в результате термических превращений ароматических углеводородов в полициклические арены, которые накапливаются и обнаруживаются в составах бензинов вследствие их термической стабильности.

При хроматографическом определении ПАУ в нефтях и средних дистиллятах аналит на хроматограммах выходит на фоне «нафтенного горба» и парафинов, которые в условиях электронного удара образуют фрагменты молекул, совпадающие с фрагментами молекул исследуемых веществ по массе ионов, накладываются на них и искажают их масс-спектры, что значительно затрудняет идентификацию и количественную оценку содержания компонентов.

Одним из нормируемых показателей качества бензинов является содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. С другой стороны, в эту группу веществ не входят ПАУ, которые могут входить в состав автомобильных бензинов и являются сильными канцерогенами и мутагенами. Несмотря на присутствие этих компонентов, в нормативных документах на методы испытаний бензинов для двигателя внутреннего сгорания отсутствуют данные о наличии и нормировании в них полициклических ароматических углеводородов.

Настоящая диссертационная работа выполнялась в рамках Госзадания Минобрнауки РФ (*проект № 4.873.2014/К от 18.07.2014 г.*).

Целью настоящей работы являются исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, изучение их поведения в процессах их взаимодействия с окружающей средой и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Анализ нефтей различных месторождений и нефтепродуктов для установления наличия и содержания в них ПАУ.

2. Исследование происхождения и оценка содержания ПАУ в бензинах различных производителей как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия.

3. Разработка идентификационного признака для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

4. Оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессе неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

5. Оценка содержаний ПАУ в окружающей среде в процессах термического воздействия на углеводороды.

Научная новизна. Изучено происхождение и определены содержания ПАУ в нефтях различного происхождения и продуктах их переработки как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия. Проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах термического воздействия на углеводороды и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Предложен хромато-масс-спектрометрический способ оценки содержания ПАУ в нефтепродуктах различного происхождения, обоснован идентификационный параметр для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

Практическая значимость работы

Изучено происхождение и проведена количественная оценка содержаний ПАУ в нефтях различных месторождений, товарных автомобильных бензинах и продуктах их сгорания.

Установлено наличие ПАУ в выхлопных газах автомобилей различных производителей как оборудованных, так и не оборудованных каталитическим нейтрализатором, в состав которых входят фенантрен, антрацен и их метилпроизводные.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований по изучению особенностей определения ПАУ в различных нефтепродуктах;

2. Данные по оптимизации условий твердофазной экстракции ПАУ из различных нефтепродуктов;

3. Результаты исследований по оценке содержания ПАУ в различных нефтепродуктах методом хромато-масс-спектрометрии;

4. Результаты исследований по установлению происхождения и определения ПАУ в бензинах как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия;

5. Характеристические признаки различных нефтепродуктов для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья;

6. Данные по оценке воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах термического воздействия на углеводороды и неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Публикации и апробация работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 печатных изданиях, включая 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК, и 4 тезисов докладов.

Результаты исследований докладывались на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2012), II Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар, 2013), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2014).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы (166 наименований). Работа изложена на 120 страницах, содержит 63 рисунка и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В аналитическом обзоре обсуждаются вопросы происхождения, источники поступления в окружающую среду и экотоксикологии ПАУ. Рассматриваются особенности отбора и подготовки проб экологических объектов к анализу, идентификации и основные методы определения ПАУ в объектах окружающей среды. На основе анализа литературных данных сделаны выводы, сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе приведен перечень используемых материалов, средств

и методов исследования, а также результаты хроматографических исследований по изучению особенностей подготовки и анализа образцов нефти и нефтепродуктов при определении ПАУ, оценены их происхождение и содержание в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений. Проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания.

Личный вклад автора состоял в постановке и выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов, написании статей, подготовке докладов и выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

Реактивы и оборудование

Растворы 3-метилфенантрена, 9-метилфенантрена, 1-метилантрацена, 2-метилантрацена, 9-метилантрацена и 3,6-диметилфенантрена с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точных навесок индивидуальных веществ в ацетонитриле. Растворы с концентрацией 50 мкг/мл готовили разбавлением полученных растворов. Для приготовления растворов 1-метилфенантрена и 2-метилфенантрена 5 мл соответствующего раствора ($C=10$ мкг/мл) переносили в виалу, испаряли и добавляли 1 мл раствора фенантрена в ацетонитриле ($C_{\text{фен}}=50$ мкг/мл). В качестве адсорбентов использовали окись алюминия Al_2O_3 2-ой степени активности по Брокману и силикагель Sorbfil фракции 4–50 мкм.

Исследования проводились на газовом хромато-масс-спектрометре «Shimadzu GC–2010» с детектором «GCMS–QP2010 Plus» на кварцевых капиллярных колонках HP-ULTRA-1 и QUADREX 5MS. Расшифровку спектров осуществляли по электронным библиотекам «Wiley8 mass spectral library» и «NIST–05», интегрированным в программно-аппаратный комплекс прибора, и времени удерживания стандартных веществ: фенантрена, антрацена, 1-метилфенантрена, 2-метилфенантрена, 3-метилфенантрена, 9-метилфенантрена, 1-метилантрацена, 2-метилантрацена, 9-метилантрацена, 3,6-диметилфенантрена.

Объектами исследования были выбраны образцы нефти Троицко-Анастасиевского, Южно-Хыльчуйского (№817, №818, №1216), Западно-Сибирского месторождений, нефть станции «Новая жизнь», мазут, дизельное топливо (Д/Т) Афицкого нефтеперерабатывающего завода (АНПЗ), дизельное топливо компании ОАО «Роснефть»; риформаты

установок каталитического риформинга Л35/5 и Л35/11-30 (Рязань); бензины различных производителей.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Особенности пробоподготовки и определения ПАУ в различных нефтепродуктах

В методиках, применяемых при исследовании содержания ПАУ в нефтепродуктах, предпочтение отдается газохроматографическому исследованию с использованием пламенно-ионизационного и масс-селективного детектирования ввиду их наибольшей селективности, чувствительности и доступности. При определении ПАУ в нефтях и средних дистиллятах аналит на хроматограммах выходит на фоне «нафтового горба» и парафинов, которые в условиях электронного удара образуют фрагменты молекул, некоторые из которых совпадают с фрагментами молекул исследуемых веществ по массе ионов, накладываются на них и искажают их масс-спектры.

На рисунке 1(а) представлена хроматограмма образца нефти Троицко-Анастасиевского месторождения. Как видно, определяемые ПАУ выходят на фоне большого количества парафинов, что существенно затрудняет их идентификацию.

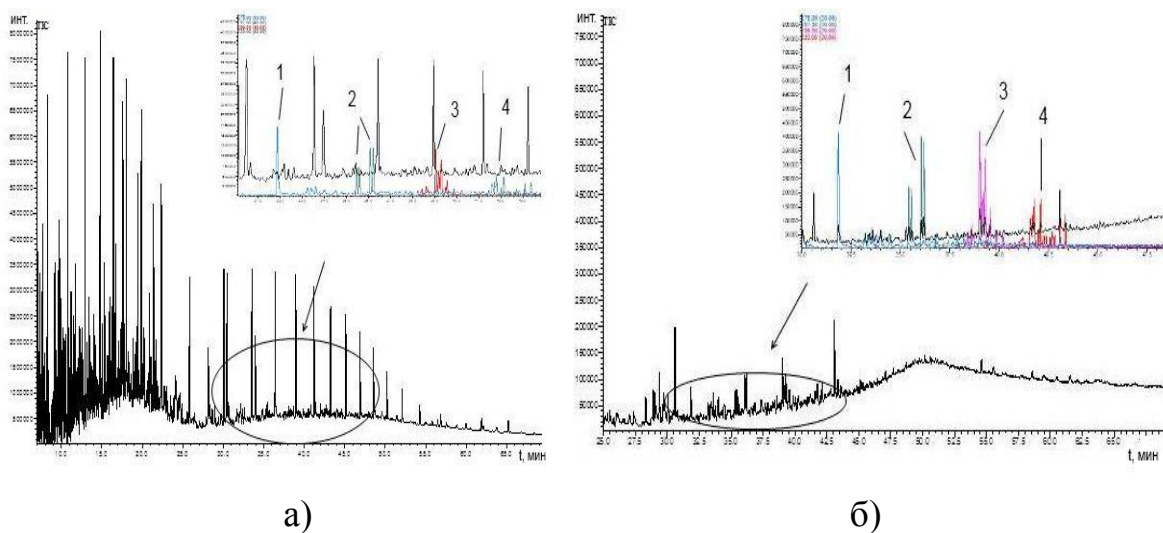


Рисунок 1 – Хроматограммы нефти Троицко-Анастасиевского месторождения ОАО «НК «Роснефть-Краснодарнефтегаз» (а) и выделенной фракции ПАУ при оптимизированных условиях пробоподготовки нефти (б), где 1 – фенантрен, 2–4 – моно-, ди- и три метилпроизводные фенантрена

При проведении таких анализов практически невозможно провести идентификацию, количественное определение веществ и правильно оценить интенсивность сигнала пиков, относящихся к полициклическим конденсированным аренам. Для устранения мешающего влияния матрицы требуется изменение условий пробоподготовки образца. Известны процедуры разделения нефти и продуктов ее переработки с использованием метода твердофазной экстракции, основанные на разделении на сорбенте фракций алифатических, моно-, ди- и полиароматических, гетероциклических углеводородов. Нами в качестве адсорбентов использованы окись алюминия Al_2O_3 2-ой степени активности по Брокману и силикагель Sorbfil фракции 4–50 мкм, которые активировали перед использованием. Экстракция аналита 10%-ом раствором дихлорметана (ДХМ) в гексане позволяет выделить фракцию ПАУ (рисунок 1(б)).

Профили хроматограмм всех образцов нефтей, полученные по вышеописанной схеме пробоподготовки, идентичны. Трициклические конденсированные арены представлены в нефти фенантrenom и его моно-, ди- и триметилпроизводными. В группе монометилпроизводных фенантрена идентифицированы 3-метилфенантрен (3МФ), 2-метилфенантрен (2МФ), 9-метилфенантрен (9МФ) и 1-метилфенантрен (1МФ), при этом интенсивность пиков 3МФ и 9МФ гораздо выше, чем 2МФ и 1МФ. Содержания ПАУ определялись в продуктах переработки нефти: мазуте, дизельном топливе, риформатах, бензине. Образцы дизельного топлива и мазута подвергались фракционированию, остальные образцы нефтепродуктов анализировали без предварительной пробоподготовки. Как и в нефти, трициклические конденсированные арены в полученных образцах представлены, в основном, фенантrenom и его метилпроизводными.

Сырьем для получения риформатов являются легкие дистилляты, в составе которых отсутствуют трициклические конденсированные арены. При анализе риформатов были обнаружены фенантрен, антрацен и их производные, которые образуются на стадии технологического процесса каталитического риформинга и являются ПАУ не нефтяного происхождения.

Анализ профилей хроматограмм мазута, дизельного топлива и нефти показывает, что они идентичны. Для образцов бензина и риформатов, полученных на разных установках каталитического риформинга, наблюдается значительное увеличение интенсивности 3МФ и 2МФ по отношению к остальным монометилпроизводным.

В оптимизированных условиях пробоподготовки и хроматографического анализа представляется возможным количественно оценить содержания ПАУ в нефтях и продуктах их переработки. По результатам обработки полученных хроматограмм испытуемых образцов нефти и нефтепродуктов рассчитывалось содержание в них ПАУ – антрацена, фенантрена и его монометилпроизводных (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание ПАУ в образцах нефти и нефтепродуктов

Образец	А, мг/л	Ф, мг/л	3МФ, мг/л	2МФ, мг/л	9МФ, мг/л	1МФ, мг/л
Нефть Западно-Сибирская	–	32.8±3.1	61.8±5.9	25.1±2.4	49.2±4.4	39.4±3.8
Нефть Троицко-Анастасиевская	–	37.9±3.7	58.1±5.7	30.1±2.9	45.2±4.5	50.2±4.8
Нефть станции «Новая жизнь»	–	39.2±1.2	50.4±1.2	36.5±1.3	46.1±1.2	42.3±1.3
Нефть образец № 818	–	220±12	142±9	110±10	184±11	139±11
Нефть образец № 817	–	270±12	213±13	180±11	247±11	189±12
Нефть образец № 1216	–	196±12	130±11	195±10	228±12	196±14
Мазут (АНПЗ)	–	31.2±2.6	50.7±2.2	26.4±2.1	45.1±1.2	37.4±2.5
Д/Т (АНПЗ)	–	54.5±2.3	86.6±5.2	46.4±3.5	36.8±4.1	39.4±5.7
Д/Т ОАО «НК «Роснефть»»	–	200±13	156±10	160±10	124±10	96.2±7.1
Риформат 35/5	2.9±0.8	91.8±3.4	132±7	124±9	23.1±2.5	48.8±1.2
Риформат 35/11-300	2.3±0.5	63.1±2.3	71.5±2.5	71.7±2.2	14.6±1.9	29.2±2.1
Бензин АИ-92	2.7±0.9	40.4±4.5	70.3±7.2	60.6±6.7	6.2±0.7	10.3±1.8

Происхождение и содержание полициклических ароматических углеводородов в бензинах

Базовой составляющей автомобильных бензинов в России являются компоненты каталитического риформинга и, иногда, каталитического крекинга нефти. В ходе проведенных нами исследований были проанализированы образцы нефтепродуктов, отобранных на разных стадиях

технологического процесса переработки нефти. Анализу подвергали исходное сырье, прямогонный бензин, бензин каталитического риформинга и товарный бензин АИ-92 (рисунки 2–4). На хроматограммах всех исследуемых образцов, кроме бензина прямой перегонки, были идентифицированы фенантрен (m/z 178), антрацен (m/z 178) и их моно (m/z 192) – , ди (m/z 206) – и триметилпроизводные (m/z 220) фенантрена и антрацена.

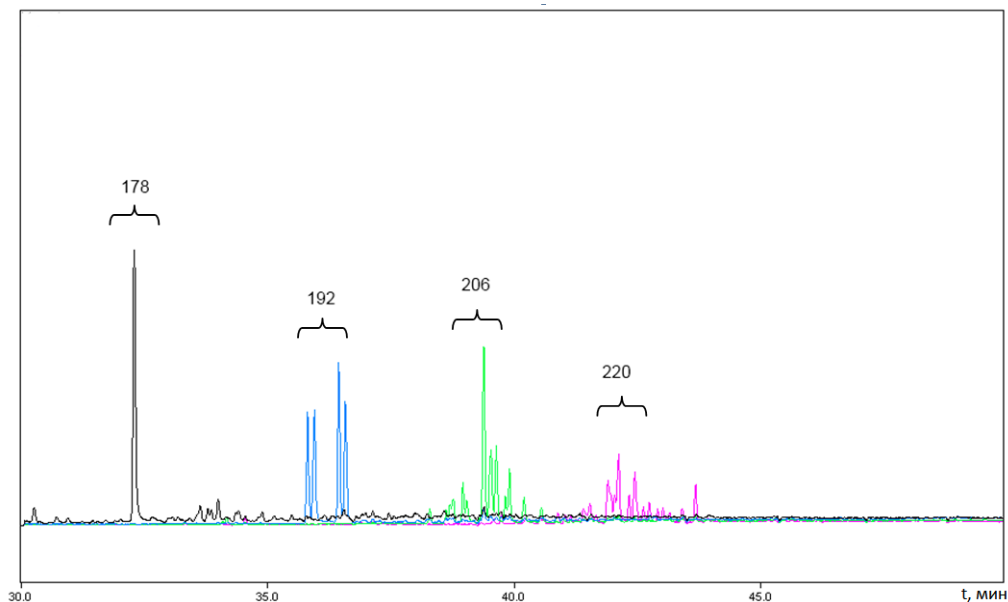


Рисунок 2 – Хроматограмма исходного образца нефти по характеристичным ионам определяемых веществ

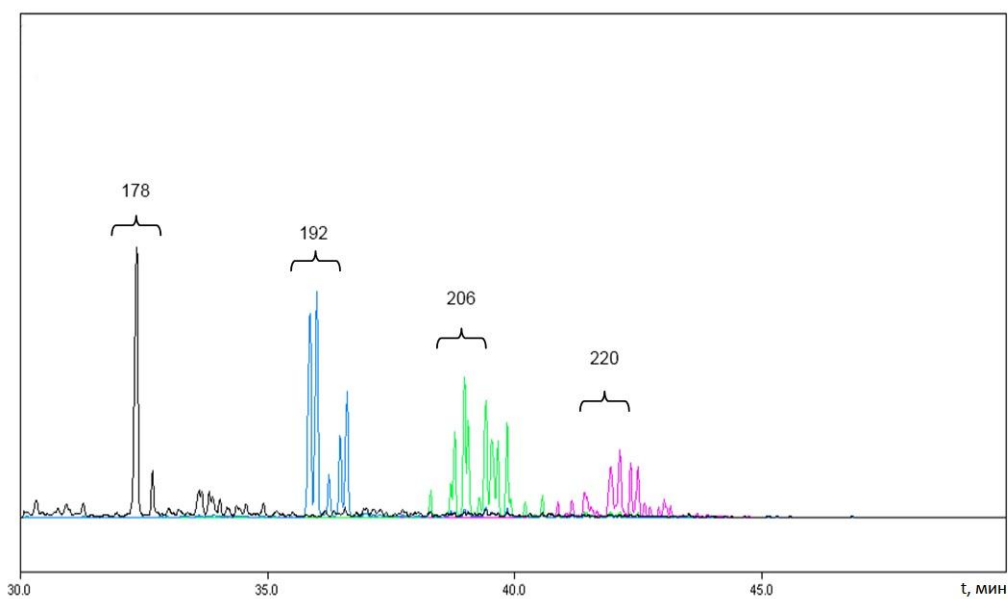


Рисунок 3 – Хроматограмма образца бензина каталитического риформинга по характеристичным ионам определяемых веществ

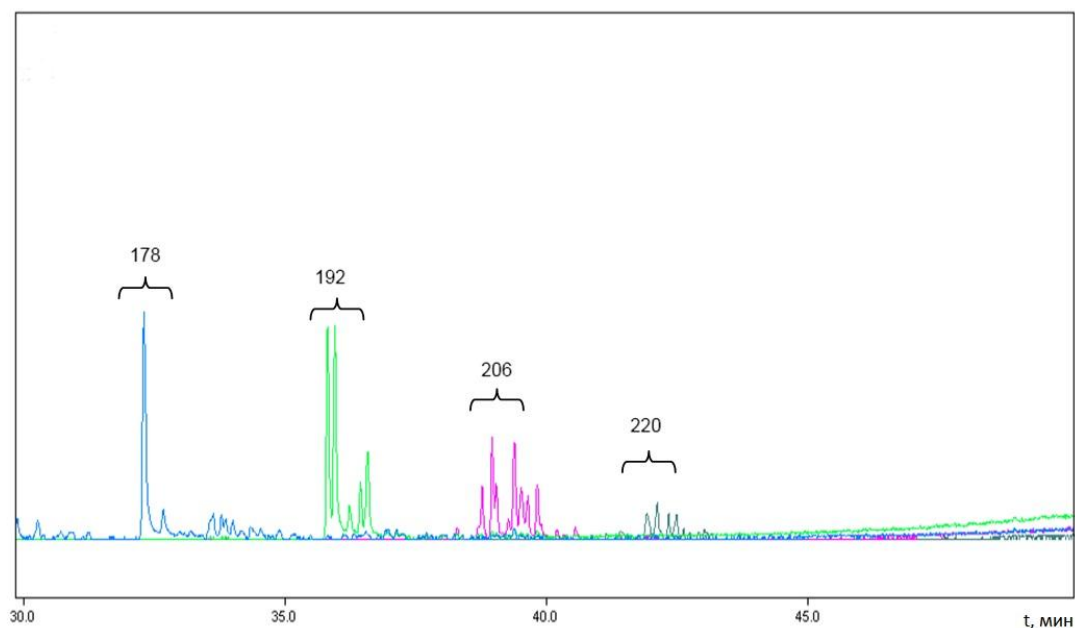


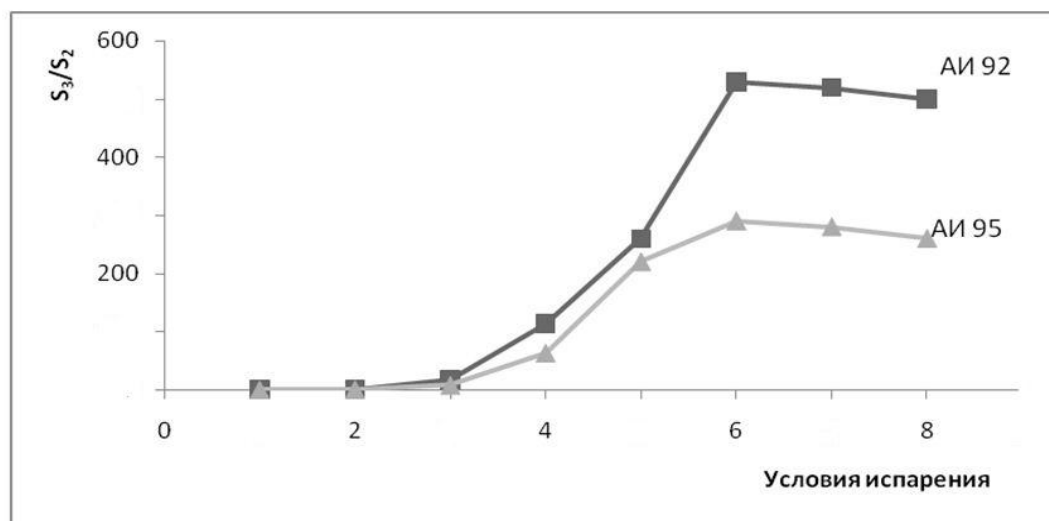
Рисунок 4 – Хроматограмма образца товарного бензина АИ-92 по характеристичным ионам определяемых веществ

Полициклические ароматические углеводороды образуются при каталитическом риформинге нефти в процессе термических превращений ароматических углеводородов, которые вследствие их термической стабильности накапливаются и обнаруживаются в составах различных марок бензина. Присутствие ПАУ в бензине каталитического крекинга объясняется использованием в качестве исходного сырья тяжелых дистиллятов нефти (300–550°C), компонентами которых являются фенантрен и его производные, устойчивые к термическому воздействию. По результатам обработки полученных хроматограмм испытуемых образцов нефтепродуктов были рассчитаны содержания в них ПАУ – антрацена и фенантрена (таблица 2).

Таблица 2 – Содержание ПАУ в образцах нефтепродуктов, отобранных на разных стадиях технологического процесса переработки нефти Афипского НПЗ (n = 3, P = 0.95)

Название образца	Антрацен, мг/мл	Фенантрен, мг/мл
Нефть	–	0.037 ± 0.004
Бензин прямой перегонки нефти	–	–
Бензин каталитического риформинга	0.010 ± 0.001	0.061 ± 0.006
Бензин АИ-92	0.008 ± 0.001	0.045 ± 0.005

Проводились исследования по выявлению устойчивых диагностических и идентификационных признаков, позволяющих устанавливать общую родовую, групповую или иную принадлежность сравниваемых объектов для целей криминалистических экспертиз и экологического мониторинга воздушной среды в процессе изменения составов бензинов в различных условиях их существования. Для идентификации ПАУ в испаренных автомобильных бензинах в температурном диапазоне 20 – 110°C фильтровальную бумагу смачивали исследуемыми образцами, выдерживали при разных температурах и времени, после чего экстрагировали полициклические конденсированные арены хлороформом. Пробы получали выдерживанием образцов при следующих условиях: 1) 20 и 40 мин на воздухе; 2) 20, 40 и 70 мин при 40°C; 3) 20 мин при 50°C; 4) 40 мин при 80°C; 5) 40 мин при 110°C. В дальнейшем, с учетом полученных данных, для каждой стадии испарения образца бензина проводили количественную оценку содержания в них комплекса ПАУ методом ГХ-МС в режиме полного ионного тока. Были рассчитаны суммарные площади пиков три- и бициклических конденсированных аренов (S_3 и S_2 соответственно). Для автомобильных бензинов марок АИ-92 и АИ-95 были построены графики зависимостей параметра S_3/S_2 от условий испарения бензина (рисунок 5).



1 – 20 мин на воздухе; 2 – 40 мин на воздухе; 3 – 20 мин при 40°C;
 4 – 40 мин при 40°C; 5 – 70 мин при 40°C; 6 – 20 мин при 50°C;
 7 – 40 мин при 80°C; 8 – 20 мин при 110°C

Рисунок 5 – Зависимость величины S_3/S_2 от условий испарения бензинов

Как видно, присутствие в образцах бензинов высококипящих соединений приводит к тому, что при испарении более легких алкилнафталинов отношение S_3/S_2 сначала возрастает до максимального значения, а затем начинает уменьшаться по причине испарения метилпроизводных трициклических конденсированных аренов. Результаты проведенных нами анализов образцов подтверждают наличие в них би- и трициклических конденсированных аренов, причем характер изменения отношения площадей их пиков в бензинах разных марок является индивидуальной характеристикой технологии переработки исходного сырья. Данный факт обусловлен тем, что трициклические ароматические углеводороды в нефти представлены главным образом фенантеном и его многочисленными метильными производными, тогда как антрацен образуется на этапе вторичной переработки нефти. Поэтому отношение пиков фенантена и антрацена позволяет судить о технологии переработки исходного сырья.

Известны работы, в которых, с учетом термической стабильности ПАУ, предлагаются варианты возможных идентификационных признаков термически измененных нефтепродуктов на основе анализа их количественных соотношений. Нами оценивались изменения отношений площадей пиков фенантена и антрацена в различных образцах бензинов, претерпевших изменения во времени и при различных температурах (таблица 3). Установлено, что, независимо от степени испарения для каждой партии бензина, отношение площадей пиков фенантена и антрацена в них остается практически постоянным: 5.2 ± 0.5 для образца бензина марки АИ-92 и 7.5 ± 0.5 – для образца АИ-95. Данный признак может быть использован в качестве идентификационного для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

Таблица 3 – Отношения аналитических сигналов фенантрена и антрацена в образцах бензинов (n = 3, P = 0.95)

N п/п	Условия испарения образца бензина		Марка бензина	
	время, мин	температура, °С	АИ-92	АИ-95
1	20	на воздухе	5.6 ± 0.6	7.2 ± 0.7
2	40	на воздухе	5.0 ± 0.5	7.5 ± 0.8
3	20	40	5.4 ± 0.5	7.6 ± 0.8
4	40	40	5.1 ± 0.5	7.7 ± 0.8
5	70	40	5.1 ± 0.5	7.6 ± 0.8
6	20	50	5.1 ± 0.5	7.5 ± 0.7
7	40	80	5.2 ± 0.5	7.4 ± 0.7
8	20	110	5.3 ± 0.5	7.5 ± 0.8

Оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах неполного сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания

Одним из нормируемых показателей качества бензинов стандартов Евро-3 – Евро-5 является содержание в выхлопных автомобильных газах ароматических углеводородов. С другой стороны, в эту группу веществ не входят ПАУ, которые, как показали наши исследования, входят в состав автомобильных бензинов и являются сильными канцерогенами и мутагенами. Однако на сегодняшний день в существующих нормативных документах, включая стандарты Евро, не нормируются содержания ПАУ в бензинах. Нами были проведены исследования ПАУ в товарных автомобильных бензинах различных производителей, а также количественная оценка их содержаний в продуктах сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания.

Объектами исследования были товарные автомобильные бензины марок АИ-92 и АИ-95 различных производителей: ОАО «НК «Роснефть»», ОАО «Лукойл», ОАО АНК «Башнефть», ОАО «Газпромнефть», ОАО «Газпром», ОАО «ТНК». Бензины отобраны на АЗС производителей в 2014 году в г. Краснодаре. Бензины компаний ОАО «Газпром» и ОАО «НК «Роснефть»» по предъявленным документам соответствовали стандарту Евро-3, бензин марки ОАО «ТНК» – Евро-4, остальные – Евро-5.

Отбор отработанных выхлопных автомобильных газов проводился с автомобилей российского и зарубежного производства разных годов выпуска (таблица 4).

Для интерпретации полученных результатов определяли коэффициенты пересчета k_s концентраций трициклических конденсированных аренов по фенантрону, которые устанавливали методом градуировочного графика по стандартным образцам ПАУ в широком диапазоне их концентраций. Детектирование аналитов осуществлялось с использованием селективно заданных масс-ионов (таблица 5). Для всех определяемых веществ в диапазонах их концентраций 0.00002–0.05 мг/мл наблюдалась линейная зависимость с коэффициентами корреляции 0.998–0.999.

Таблица 4 – Некоторые характеристики транспортных средств

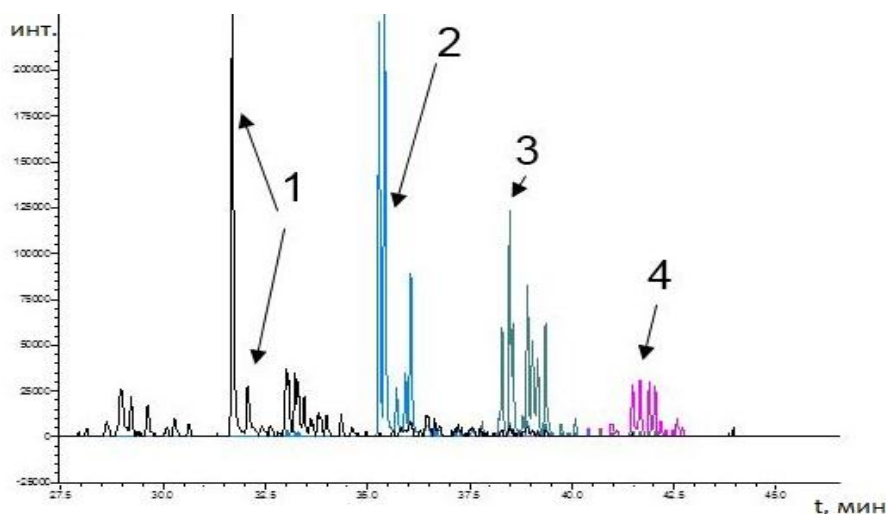
Производитель/ модель	Год выпуска	Вид топлива	Пробег (км)	Наличие каталитического нейтрализатора
ВАЗ 2107	2001	Бензин АИ-92	310000	нет
ВАЗ 2107	2011	Бензин АИ-92	60000	есть
KIA Magentis	2004	Бензин АИ-92	170000	есть
TOYOTA Camry	2006	Бензин АИ-92	100000	есть
TOYOTA Vitz	2001	Бензин АИ-92	140000	есть
TOYOTA Camry	2012	Бензин АИ-95	25000	есть

Таблица 5 – Коэффициенты пересчета концентраций трициклических конденсированных аренов по фенантрону

№ п/п	ПАУ	m/z	Коэффициент пересчета k_s
1	Антрацен	178	1.1
2	1-метилфенантрен	192	1.3
3	2-метилфенантрен	192	1.3
4	3-метилфенантрен	192	1.5
5	9-метилфенантрен	192	1.2
6	1-метилантрацен	192	1.3
7	2-метилантрацен	192	1.1
8	9-метилантрацен	192	1.2
9	3.6-диметилфенантрен	206	1.4

Хроматограммы исследованных образцов и стандартных веществ были получены в одинаковых условиях при детектировании по соответствующим основным (молекулярным) ионам анализируемых веществ. На рисунке 6 приведена хроматограмма бензина АИ-92 (ОАО «ТНК»), которая указывает на наличие в анализируемом образце бензина ПАУ – фенантрона, антрацена и их метилпроизводных. Проведенные хроматографические исследования

показали наличие во всех испытанных образцах бензинов различных марок и производителей ПАУ, совпадающих по качественному составу, но различающихся по количественному содержанию.



1 – фенантрен и антрацен; 2–4 – пики, характерные для моно-, ди- и триметилпроизводных фенантрена и антрацена

Рисунок 6 – Хроматограмма образца бензина АИ-92 (ОАО «ТНК»)

Монометилпроизводные ПАУ представлены на хроматограмме 5 пиками, которые были идентифицированы как 1-метилфенантрен (1-МФ), 2-метилфенантрен (2-МФ), 2-метилантрацен (2-МА), 3-метилфенантрен (3-МФ), 9-метилфенантрен (9-МФ). Наибольшая интенсивность пиков наблюдается для 2-МФ и 3-МФ, наименьшая – для 9-МФ и 2-МА. В комплекс диметилпроизводных трициклических конденсированных аренов входят семь веществ, из которых наиболее интенсивным является пик, характерный для 2,5-диметилфенантрена. Группа триметилпроизводных трициклических конденсированных аренов состоит из нескольких пиков различной интенсивности. По результатам хроматографических исследований образцов бензинов различных марок и изготовителей были определены содержания фенантрена (Ф) и его метилпроизводных (таблица 6).

Таблица 6 – Содержания трициклических конденсированных аренов в образцах бензинов (n = 3, P = 0.95)

Производитель	Марка бензина	Концентрация, мг/л					
		Ф	А	1-МФ	2-МФ	3-МФ	9-МФ
ОАО «Лукойл»	АИ-92	108±12	9.3±1.2	50.1±6.2	177±21	153±18	26.4±3.2
	АИ-95	44.6±5.9	1.2±0.2	17.2±2.2	79.2±9.1	66.3±7.1	6.9±0.9
ОАО «Газпром»	АИ-92	51.4±6.2	1.2±0.2	24.7±3.3	110±14	90.2±6.8	12.5±1.7
	АИ-95	56.2±5.6	2.1±0.3	26.1±2.6	113±11	94.7±9.5	14.6±1.4
ОАО «Газпром Нефть»	АИ-92	54.9±7.1	5.1±0.7	24.5±3.1	121±15	94.6±7.3	9.6±1.2
	АИ-95	58.6±8.2	4.3±0.6	29.2±4.1	109±15	91.1±6.7	14.6±2.1
ОАО «Роснефть»	АИ-92	77.9±9.3	2.5±0.3	41.6±1.8	151±18	126±15	22.7±2.7
	АИ-95	52.4±6.8	2.1±0.3	23.5±3.1	71.7±9.3	78.5±9.4	14.1±1.8
ОАО «ТНК»	АИ-92	51.9±7.7	1.9±0.3	23.5±3.6	81.1±9.5	81.3±8.2	15.7±2.3
	АИ-95	41.3±5.7	1.4±0.2	17.6±2.5	78.1±9.1	63.9±8.8	11.1±1.5
ОАО «АНК «Башнефть»»	АИ-92	102 ±12	2.3±0.3	32.7±3.8	125±15	98.1±7.7	17.7±2.1
	АИ-95	109±14	1.9±0.3	26.4±3.4	120±15	100±13	20.4±2.7

Максимальная концентрация фенантрена в бензинах марки АИ-92 определена в образцах компаний ОАО АНК «Башнефть» и ОАО «Лукойл». Высокие содержания фенантрена и его производных в бензинах связаны, по-видимому, с преобладанием в данном нефтепродукте компонентов каталитического риформинга; косвенным подтверждением данного факта являются повышенные содержания в них 2-МФ и 3-МФ по сравнению с остальными метилпроизводными. Для всех образцов бензинов устанавливались отношения концентраций фенантрена к антрацену и его монометилпроизводным. Полученные отношения фенантрена к 2-метилфенантрону и 3-метилфенантрону для всех образцов находятся в интервале 0.4–1.1, а фенантрена к 9-метилфенантрону и 1-метилфенантрону – 3.3–5.8 и 1.8–4.1, отношения фенантрена к антрацену – в диапазоне 10.8–56.5 (таблица 7).

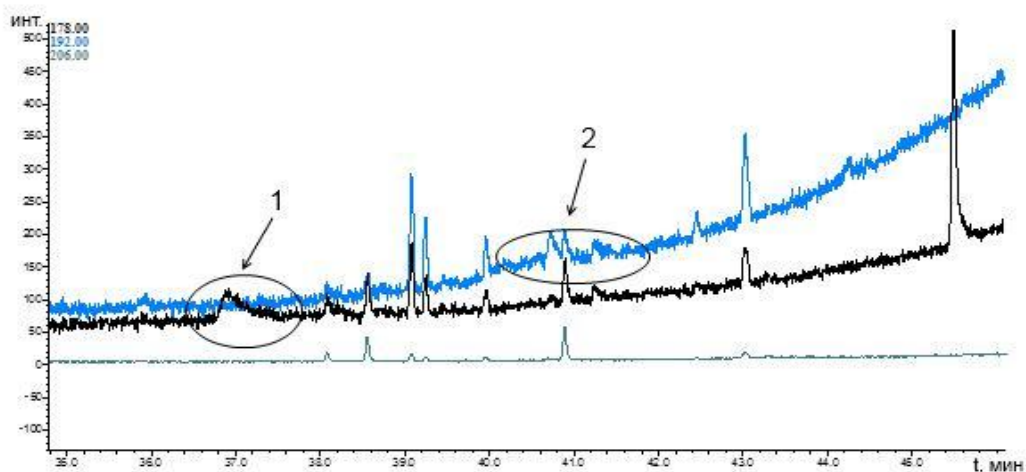
Таблица 7 – Отношение концентраций фенантрена к трициклическим конденсированным аренам в бензинах

Производитель бензина	Ф:А		Ф:1МФ		Ф:2МФ		Ф:3МФ		Ф:9МФ	
	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95	АИ-92	АИ-95
ОАО «ТНК»	27.21	29.35	2.20	2.34	0.64	0.53	0.64	0.65	3.31	3.72
ОАО «Роснефть»	30.10	24.75	1.87	2.23	0.52	0.73	0.62	0.67	3.42	3.45
ОАО «Лукойл»	11.62	35.67	2.15	2.59	0.61	0.56	0.71	0.67	4.09	6.39
ОАО «Газпром»	42.48	27.69	2.07	2.15	0.47	0.50	0.57	0.59	4.09	3.84
ОАО АНК «Башнефть»	42.85	56.50	3.13	4.13	0.82	0.90	1.04	1.08	5.71	5.33
ОАО «Газпром Нефть»	10.75	13.63	2.24	2.00	0.45	0.53	0.58	0.64	5.78	4.01

Как видно, отношения фенантронов для бензинов АИ-92 и АИ-95 одного производителя не меняются практически для всех испытанных образцов. Наличие ПАУ в бензинах различных марок, по-видимому, обусловлено особенностью его технологического процесса производства.

Для снижения токсичности автомобильных выхлопных газов в современных транспортных средствах устанавливают каталитические нейтрализаторы, которые должны окислять бензин до воды и диоксида углерода. Но, по данным Аналитического агентства АВТОСТАТ за 2013 год, в России около 40% легкового транспорта имеют возраст старше 15 лет, и, как следствие, на этих автомобилях отсутствуют нейтрализаторы или, ввиду давности сроков их установки, очень низка эффективность их работы. При неполном сгорании бензина в ДВС ПАУ поступают в воздух и концентрируются на уровне 1–2 метров от земли.

Для установления наличия трициклических конденсированных аренов в выхлопных газах автомобилей различных производителей проводились их испытания с использованием схемы, включающей пробоотбор и дальнейший ГХ-МС – анализ. На рисунке 7 приведена типичная хроматограмма выхлопных газов легкового автомобиля с каталитическим нейтрализатором.



1 – фенантрен и антрацен, 2 – монометилпроизводные фенантрена и антрацена

Рисунок 7 – Хроматограмма ПАУ в выхлопных газах автомобиля KIA Magentis (2004 г. в.) (время концентрирования ПАУ – 120 мин)

Проведенные исследования позволили установить наличие ПАУ в выхлопных газах всех автомобилей различных производителей, в составах ПАУ идентифицированы фенантрен, антрацен и их метилпроизводные (таблица 8).

Таблица 8 – Содержания ПАУ в выхлопных газах автомобилей

Транспортное средство	Концентрация, мкг/м ³					
	Ф	А	1-МФ	2-МФ	3-МФ	9-МФ
ВАЗ 2107 (2001 г.в.)	71.9±7.2	9.3±1.1	24.2±1.9	99.3±9.9	108±15	10.7±1.7
ВАЗ 2107 (2011 г.в.)	0.452±0.082	0.012±0.002	0.042±0.007	0.025±0.004	0.085±0.014	0.015±0.002
KIA Magentis (2004 г.в.)	0.197±0.026	0.004±0.001	0.054±0.008	0.011±0.002	0.061±0.009	0.016±0.002
TOYOTA VITZ (2001 г.в.)	4.7±0.7	0.17±0.03	2.3±0.4	5.7±0.8	6.9±0.9	1.1±0.2
TOYOTA Camry (2008 г.в.)	0.32±0.05	0.068±0.012	0.055±0.009	0.044±0.007	0.068±0.009	0.017±0.003
TOYOTA Camry (2012 г.в.)	0.12±0.02	–	0.03±0.01	0.009±0.001	0.025±0.004	0.009±0.001

Наибольшее количество ПАУ присутствует в выхлопных газах автомобиля, не оборудованного каталитическим нейтрализатором, а наименьшее – в выхлопных газах автомобилей, обеспеченных этими системами. Причиной снижения эффективности работы каталитических нейтрализаторов на автомобилях более ранних лет выпуска может быть уменьшение или разрушение их каталитического слоя, а также качество бензина, наличие присадок и другие факторы.

Выводы

1. Обсуждены проблемы, связанные с особенностями определения полициклических конденсированных ароматических углеводородов в различных нефтепродуктах, являющихся важным и стабильным показателем их идентификации, а также подходы для их решения.

Предложен хромато-масс-спектрометрический способ оценки содержания ПАУ в нефтях различных месторождений, оптимизированы условия пробоподготовки с использованием метода твердофазной экстракции, позволившие исключить влияние мешающих фоновых веществ на идентификацию спектров и выделить трициклические конденсированные арены в отдельную фракцию.

2. Проведена количественная оценка содержания ПАУ в образцах нефтей различных месторождений и бензинах различных производителей. В риформатах были обнаружены фенантрен, антрацен и их производные, которые образуются на стадии технологического процесса каталитического риформинга и представляют ПАУ не нефтяного происхождения. В образцах бензина и риформатах, полученных на разных установках каталитического риформинга, наблюдается значительное увеличение интенсивности 3-метилфенантрена и 2-метилфенантрена по отношению к остальным монометилпроизводным фенантрена.

3. Изучено происхождение и определены содержания ПАУ в бензинах как товарных, так и измененных в процессе термического воздействия. Для всех образцов бензинов установлены отношения концентраций фенантрена к антрацену и его монометилпроизводным. Полученные отношения фенантрена к 2-метилфенантрону и 3-метилфенантрону для всех образцов находятся в интервале 0.4–1.1, а фенантрена к 9-метилфенантрону и 1-метилфенантрону – 3.3–5.8 и 1.8–4.1, отношения фенантрена к антрацену – в

диапазоне 10.8–56.5. Установлено, что независимо от степени испарения для каждой партии бензина отношение площадей пиков фенантрена и антрацена в них остается практически постоянным: 5.2 ± 0.5 для бензина марки АИ-92 и 7.5 ± 0.5 – для бензина АИ-95. Данный признак может быть использован в качестве идентификационного для установления происхождения бензина в зависимости от технологии производства и исходного сырья.

4. Проведенные исследования выхлопных газов автомобилей различных производителей, как оборудованных, так и не оборудованных каталитическим нейтрализатором, показали наличие в них ПАУ, в состав которых входят фенантрен, антрацен и их метилпроизводные. Проведена оценка воздействия ПАУ на окружающую среду в процессах термического воздействия на углеводороды и неполного сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в следующих работах:

1. Темердашев, З.А. Хромато-масс-спектрометрическая оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах и нефтях различных месторождений / З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, И.А. Колычев, Е.В. Шаповал, Б.Д. Елецкий // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2013. – №12. – С.74–77.

2. Темердашев, З.А. О происхождении и содержаниях полициклических ароматических углеводородов в бензинах / З.А. Темердашев, Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Н.В. Киселева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т.79. – №10. – С.75–78.

3. Темердашев, З.А. Исследование происхождения трициклических конденсированных аренов в товарных бензинах и оценка их содержаний в продуктах их сгорания / З.А. Темердашев, Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Б.Д. Елецкий, И.Г. Корпакова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2014. – №11. – С.85–91.

4. Шаповал, Е.В. Количественная оценка содержания ПАУ в нефтепродуктах методом ГХ-МС / Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Н.В. Киселева, З.А. Темердашев // Всероссийская конференция по

аналитической спектроскопии: материалы конференции с международным участием. Краснодар. – 2012. – С.209.

5. Шаповал, Е.В. ГХ-МС-исследование бензинов, измененных в процессе термического воздействия / Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Н.В. Киселева, З.А. Темердашев // Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез: материалы II Всероссийской конференции. Краснодар. – 2013. – С.154.

6. Шаповал, Е.В. Особенности определения ПАУ в продуктах переработки автомобильного топлива / Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Н.В. Киселева, З.А. Темердашев // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием. Краснодар. – 2014. – С.266.

7. Шаповал, Е.В. Определение ПАУ в нефтях и автомобильных бензинах / Е.В. Шаповал, И.А. Колычев, Н.В. Киселева, З.А. Темердашев // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии: материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием. Краснодар. – 2014. – С.267.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность к.х.н. Колычеву И.А. за неоценимую помощь в ходе выполнения диссертации; к.х.н., доценту Киселевой Н.В. за постоянное внимание к настоящей работе и помощь в подготовке диссертации.

Подписано в печать

. Формат 60x84 1/16

Печать трафаретная. Бумага тип. № 1.

Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ №

350040 г. Краснодар, ул. Ставропольская № 149.

Центр “Универсервис”, тел. 219-95-51