

УДК 665.766.4+504.4.054

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716-2019-2-25-14>

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОД ФЕНОЛАМИ В РАЙОНАХ НАФТОВИДОБУТКУ

Романюк О.І.¹, Шевчик Л.З.¹, Жак Т.В.¹, Боруцька Ю.З.²,
Сахнюк І.І.³, Ощеповський І.В.⁴, Жак О.В.⁴

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії імені Л.М. Литвиненка
Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, 79053, м. Львів

²Екологічний коледж Львівського національного аграрного університету
вул. Замарстинівська, 167, 79068, м. Львів

³Інститут геології і геохімії горючих копалин
Національної академії наук України
вул. Наукова, 3а, 79053, м. Львів

⁴Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005, м. Львів

Проведено кількісну оцінку можливого переходу фенолів у водне середовище за нафтового забруднення та здатності забрудненої фенолами води до самоочищення. Встановлено, що під час контакту води з нафтою чи нафтовмісними породами у водну фазу з легкістю потрапляють феноли. Насичення відбувається за 5 хвилин у динамічних або за 14 днів у статичних умовах. Чим вище об'ємне співвідношення нафта : вода, тим більше фенолів потрапляє у водну фазу. За об'ємного співвідношення 10 : 20 000 досягається верхня межа переходу фенолів у воду, з 1 мл нафти вилучається до 16 мкг фенолу. У воді феноли швидко розкладаються на світлі, і цей процес досягає свого максимуму на 7–14 день залежно від початкової концентрації забруднювача. Ґрунти, у разі просочування крізь них забрудненої води, сорбують феноли і нафту, зменшуючи концентрацію забруднювача на 40% та 95% відповідно. *Ключові слова:* фенол, нафта, забруднення води, забруднення ґрунту, очищення води.

Закономерности загрязнения природных вод фенолами в районах нефтедобычи. Романюк О.И., Шевчик Л.З., Жак Т.В., Боруцкая Ю.З., Сахнюк И.И., Ощеповский И.В., Жак О.В. Проведена количественная оценка возможного перехода фенолов в водную среду при нефтяном загрязнении и способности загрязненной фенолами воды к самоочищению. Установлено, что при контакте воды с нефтью или нефтесодержащими породами в водную фазу с легкостью попадают фенолы. Насыщение происходит через 5 минут в динамических или 14 дней в статических условиях. Чем выше объемное соотношение нефть : вода, тем больше фенолов попадает в водную фазу. При объемном соотношении 10 : 20 000 из 1 мл нефти изымается до 16 мкг фенола. В воде фенолы быстро разлагаются на свету, этот процесс достигает своего максимума на 7–14 день в зависимости от начальной концентрации загрязнителя. Почвы, при просачивании сквозь них загрязненной воды, сорбируют фенолы и нефть, уменьшая концентрацию загрязнителя на 40% и 95%, соответственно. *Ключевые слова:* фенол, нефть, загрязнение воды, загрязнение почвы, очищение воды.

The regularities of pollution of natural waters by phenols in oil extraction areas. Romaniuk O., Shevchyk L., Zhak T., Borutska Y., Sahnyuk I., Oshchapovsky I., Zhak O. The quantitative assessment of possible transition of phenols into water environment in course of oil pollution and self-cleaning ability of phenol-polluted water was carried out. It was established that phenols easily get to water phase on its contact with oil or oil-containing rocks. Saturation occurs in 5 minutes under dynamic conditions or in 14 days under static conditions. The higher is oil: water volumetric ratio, the more phenols are transferred into the aqueous phase. At the volumetric ratio 10 : 20 000 about 16 mkg of phenol is extracted from 1 ml of oil. Phenols quickly decompose in water environment under illumination and this process reaches its maximum in 7–14 days depending on the initial concentration of the pollutant. The soils, through which contaminated water passed, absorbed phenols and oil, reducing the concentration of pollutants by 40% and 95% respectively. *Key words:* phenol, oil, water pollution, soil contamination, purification of water.

Значна кількість органічних сполук потрапляють до довкілля у процесі техногенезу, зокрема під час освоєння нафтових ресурсів. Гідросфера, як одна з ланок довкілля, не лише потерпає від забруднення,

але й унаслідок своєї динамічності сприяє його розповсюдженню. Широкий спектр природних сполук, що беруть участь у формуванні органічного тла гідросфери, ускладнює чітку ідентифікацію привнесе-

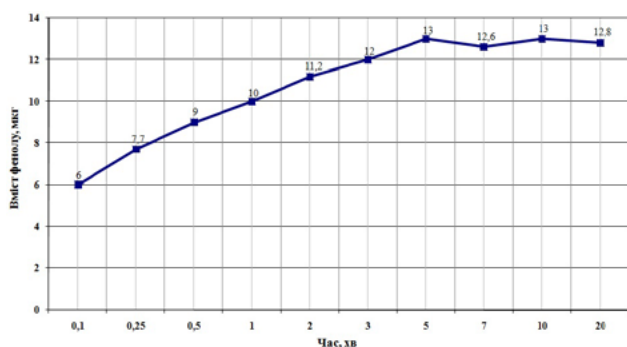


Рис. 1. Надходження фенолів у водну фазу в динамічних умовах залежно від часу контакту нафти з водою. Співвідношення нафта : вода = 10:100. Температура 20 °С

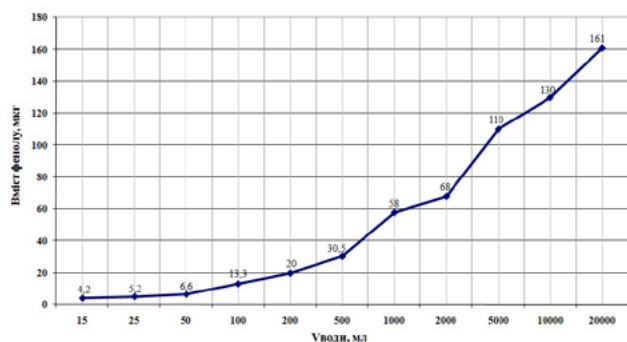


Рис. 2. Надходження фенолів у водну фазу в динамічних умовах залежно від початкового об'ємного співвідношення нафта : вода = 10 : (15 ÷ 20 000). Температура 20 °С

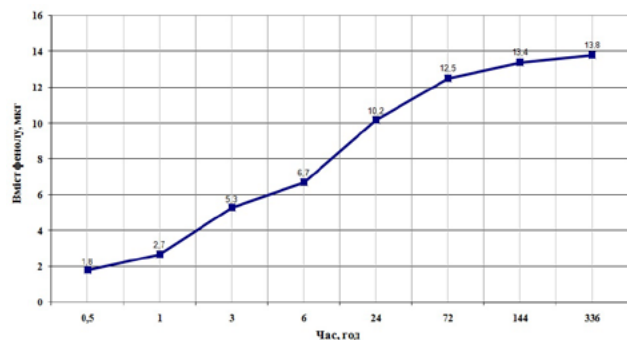


Рис. 3. Надходження фенолів у водну фазу в статичних умовах залежно від часу контакту нафти з водою. Співвідношення нафта : вода = 10 : 100. Температура 20 °С

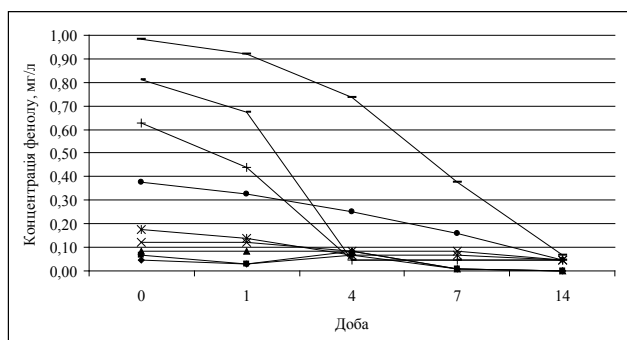


Рис. 4. Часова зміна концентрації фенолу у воді за температури 20 °С

ного органічного забруднення, яке досить швидко трансформується і перерозподіляється завдяки багатом чинникам.

Під час пошуків, розвідки та розробки родовищ нафти і газу різко збільшується відсоток потрапляння в навколишнє середовище широкого спектра органічних сполук, зокрема фенолів.

Фенольні сполуки за поширенням у біосфері й екологічною небезпекою посідають третє місце після важких металів і нафтопродуктів. Це зумовлено їхніми специфічними фізико-хімічними властивостями, а саме доброю розчинністю як у водній, так і в органічній фазі, низьким тиском парів та високою реакційною здатністю [7].

У природних умовах феноли утворюються під час біохімічного розкладу органічних речовин ґрунту, вимиваючись потім у гідрологічну систему ґрунтовими водами. Походження фенолів у підземних водах у разі нафтового забруднення раніше найчастіше пов'язували із процесами окиснення ароматичних вуглеводнів [11]. Однак така думка суперечила твердженню про стійкість бензольного кільця до окиснення, яке можливе лише за високих температур і тисків, нехарактерних для природних умов. Тому деякі дослідники походження фенолів у водах пояснювали розщепленням більш складних кисневмісних сполук смолистих компонентів нафти, у складі яких наявні гідроксильні і карбонільні групи [12].

У роботі Гольцмана вперше встановлено наявність похідних фенолів у фракціях бориславської нафти – до 25% арилоксипохідних. Експерименти В. Колодія і О. Штогрин [2] щодо взаємодії нафти і води підтвердили можливість трансформації фенолів із нафти: від слідів до 8 мг/дм³. Незважаючи на значний об'єм досліджень із вивчення водорозчинних органічних речовин нафтовидобувних районів [1; 8; 10], чітких критеріїв виділення нафтової складової частини органічного забруднення природних вод на даний час не розроблено. Лише зазначено, що під дією нафтових покладів природні води можуть збагачуватися низкою специфічних органічних сполук, серед яких феноли [4; 6]. Мінімізація надходження фенолів у водне середовище в разі нафтового забруднення, вивчення процесів їхнього природного знешкодження є актуальною проблемою сьогодення.

Мета роботи – кількісна оцінка можливого переходу фенолів у водне середовище в разі нафтового забруднення та здатності забрудненої фенолами води до самоочищення.

Методика досліджень. Феноли у воді визначали колориметрично (530 нм) із *n*-нітроаніліном, після відгонки летких фенолів із проби води й екстракції органічної речовини *n*-бутанолом [3]. Визначення нафтопродуктів у воді проводили шляхом екстракції нафтопродуктів із води тетрахлоридом вуглецю з наступним ІЧ-спектрофотометричним визначенням [3]. Фітотоксичність ґрунту та води визначали за допомогою тест-об'єкта льону звичайного (*Linum*

usitatissimum L.) [5; 9]. Наважку ґрунту 20 г поміщали в чашки Петрі, зволожували 10 мл води (до вологості 33,3%), розкладали насіння тест-об'єкта (20 штук). Для визначення фітотоксичності води, забрудненої фенолами, у чашки Петрі поміщали фільтрувальний папір, який змочували 2 мл води, яку аналізували. Висаджували насіння льону звичайного, прикривали ще одним фільтрувальним папером, змоченим 2 мл вихідного розчину. В обох варіантах чашки Петрі закривали і поміщали в термостат за температури +24 °С для проростання насіння. На 5 добу визначали схожість, довжину кореня та висоту пагона.

Виклад основного матеріалу. Проведено експериментальне моделювання систем «нафта – вода», «порода – вода», досліджено поведінку фенолів у цих системах. Експерименти проводили з використанням природної води р. Стрий, відібраної неподалік Гірненського водозабору, та нафти з Бориславського нафтового родовища.

На першому етапі досліджень визначали час, необхідний для максимального переходу фенолів із нафтової фази у водну. Встановлено, що за об'ємного співвідношення нафта : вода = 10 : 100 в динамічних умовах (струшування) уже в перші секунди відбувається перехід фенолів у воду (рис. 1). Для досягнення системою рівноваги в динамічних умовах достатньо 5 хвилин, за цей час у воду переходить до 1,3 мкг фенолу з 1 мл нафти.

Визначали, як об'ємне співвідношення нафта : вода впливатиме на вилучення розчинних фенольних сполук із нафти в динамічних умовах за оптимального часу контакту двох фаз (5 хвилин). Для цього однаковий об'єм нафти змішували з різними об'ємами води, струшували 5 хвилин, після розділення фаз визначали вміст фенолів у воді. Результат засвідчив, що за співвідношення нафта : вода = 10 : 20 000 з 1 мл нафти вилучається до 16 мкг фенолу (рис. 2), що досягає верхньої межі трансформації фенолів із нафти [2]. За подальшого збільшення співвідношення нафта : вода вилучення залишається таким же.

Щоби простежити динаміку надходження фенолів із нафтової фази у водну у статичних умовах, витримували суміш нафти з водою протягом 30 днів,

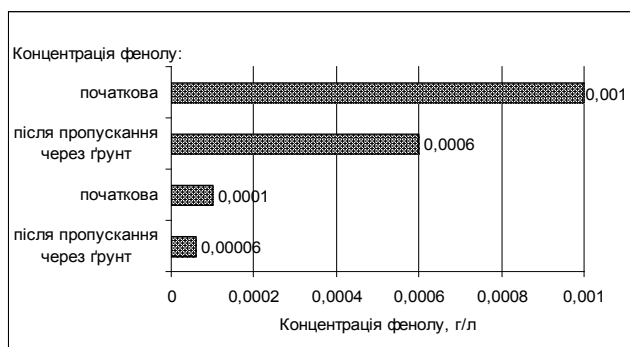


Рис. 5. Зміна концентрації фенолу у воді після пропускання через ґрунт за різного початкового забруднення (0,001 г/л та 0,0001 г/л)

періодично визначаючи вміст фенолів у водній фазі (рис. 3). Встановлено, що в статичних умовах системі необхідно 14 днів для досягнення рівноваги. З 1 мл нафти вилучається до 1,3 мкг фенолів за початкового об'ємного співвідношення нафта : вода = 10 : 100.

Досліджено також надходження фенолів у водну фазу в системі «порода – вода». Встановлено, що з 10-ти грамів нафтоматеринських бітумінозних аргілітів менілітової світи, фракція 0,5–1 мм, через 1 годину у водну фазу переходить до 13 мкг фенолів.

Отже, завдяки добрій розчинності феноли легко потрапляють у водну фазу під час контакту води з нафтою чи нафтовмісними породами. Достатньо 5 хвилин контакту в динамічних умовах або 14 днів у статичних для максимального переходу фенолів у воду. Чим вище об'ємне співвідношення нафта : вода, тим більше фенолів потрапляє у водну фазу. За об'ємного співвідношення 10 : 20 000 система досягає верхньої межі трансформації фенолів із нафти, з 1 мл нафти вилучається до 16 мкг фенолу.

Наступним етапом досліджень було оцінювання здатності забрудненої фенолами води до самоочищення. Досліджували воду, забруднену фенолами: 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг/л, яку витримували у відкритих ємностях на світлі в лабораторних умовах за 20 °С, періодично визначаючи концентрацію забруднювача. Встановлено, що вже в перші дні відбувається значне зменшення концентрації фенолів (рис. 4), які досягають своїх мінімальних значень на 7–14 добу залежно від початкової концентрації.

Однак важливо зазначити, що в умовах постійного контакту нафти з водою відбувається «підживлення» води новими порціями фенолу з нафти, що нівелює процеси природного розкладання фенолів. Тому заходи з очищення води від фенолів насамперед мають включати ліквідацію та запобігання міграції нафти у водне середовище та видалення тієї частини нафти, яка вже встигла потрапити у воду. У разі усунення контакту нафти з водою вода «самоочищується» від фенолів за 2 тижні.

Досліджували також потенційну можливість самоочищення або проникнення забруднення в більш глибокі горизонти за фільтрації води через шар ґрунту. Для цього проведено модельні дослідження з водою, забрудненою фенолами в кількості 0,001 г/л;

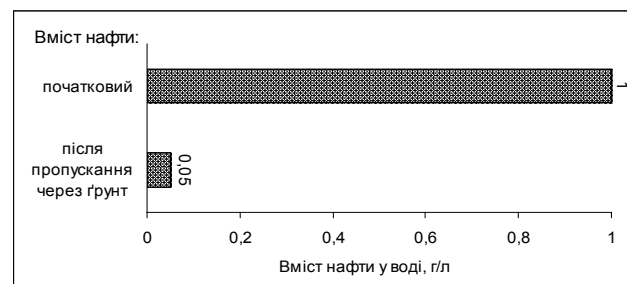


Рис. 6. Зміна кількості нафти у воді після пропускання через ґрунт. Початковий вміст нафти у воді – 1 г/л

0,0001 г/л, а також нафтою в кількості 1 г/л (рис. 5, 6). Встановлено, що ступінь очищення води від фенолів за швидкості фільтрації через ґрунт 0,35 мл/хв та масове співвідношення вода : ґрунт 5 : 1 становить 38–40% і не залежить від початкової концентрації фенолу в межах 0,001 г/л; 0,0001 г/л (рис. 5).

Ступінь очищення води від нафти сягає понад 95% (рис. 6), і очищення триває до моменту повного насичення зерен ґрунту забруднювачем. Однак такий ґрунт (забруднений нафтою) утрачає здатність до затримки фенолів унаслідок набутої гідрофобності, а також стає джерелом вторинного забруднення вод, що фільтруються через нього.

Для підтвердження факту очищення від фенолів та нафти води, що фільтрувалася через ґрунт, нами проведено не лише аналітичні, але й екоотоксикологічні дослідження. Так, проведено оцінку фітотоксичності вихідної забрудненої води; води, що профільтрувалася через ґрунт; вихідного ґрунту; ґрунту, через який фільтрувалася забруднена вода. Відносна висота пагона та довжина кореня тест-об'єкта, вирощеного на воді, що пройшла через ґрун-

товий фільтр, зросла на 30% (рис. 7), що свідчить про зменшення токсичності води в 1,4 рази після її фільтрації через ґрунт.

ґрунт сорбує нафту з води і стає токсичним, що підтверджують результати досліджень його фітотоксичності до і після пропускання через нього нафтозабрудненої води (рис. 8).

Проведено дослідження токсичності води, забрудненої фенолами, після проходження через «ґрунтовий фільтр» (рис. 9). Токсичність забрудненої фенолом води зменшується в 1,2 рази після її фільтрації через ґрунт. Водночас ґрунт, через який фільтрували воду, набуває токсичності внаслідок сорбції фенолу (рис. 10). Така закономірність спостерігається для концентрацій: 0,001; 0,0001 г/л.

Головні висновки. Під час контакту води з нафтою чи нафтовмісними породами у водну фазу з легкістю потрапляють феноли. Насичення відбувається за 5 хвилин у динамічних або за 14 днів у статичних умовах. Чим вище об'ємне співвідношення нафта : вода, тим більше фенолів потрапляє у водну фазу. За об'ємного співвідношення 1 : 2000

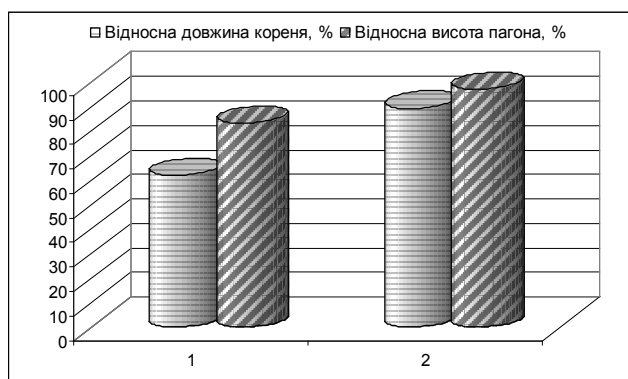


Рис. 7. Зміна фітотоксичності нафтозабрудненої води після проходження через ґрунт. Рісткові показники тест-об'єкта *Linum usitatissimum* L., вирощеного на: 1 – воді, забрудненій нафтою, 1 г/л, 2 – нафтозабрудненій воді після пропускання через ґрунт

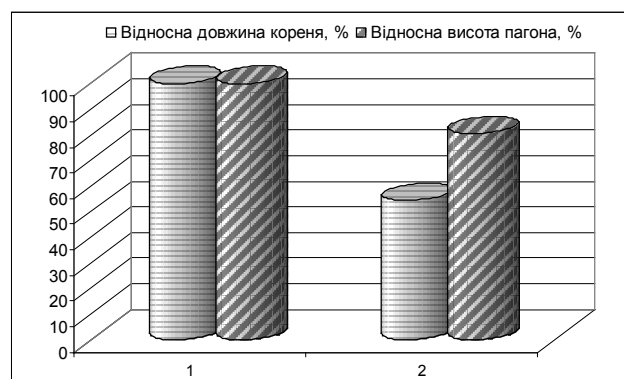


Рис. 8. Зміна фітотоксичності ґрунту після пропускання через нього нафтозабрудненої води. Рісткові показники тест-об'єкта *Linum usitatissimum* L. для: 1 – незабрудненого ґрунту, 2 – ґрунту, через який пропускали забруднену нафтою водою (1 г/л)

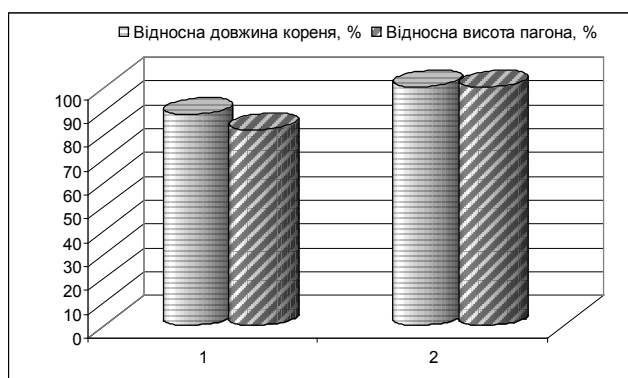


Рис. 9. Зміна фітотоксичності забрудненої фенолом (0,001 г/л) води після пропускання через ґрунт. Рісткові показники тест-об'єкта *Linum usitatissimum* L., вирощеного на: 1 – воді, забрудненій фенолом, 2 – воді після пропускання через ґрунт

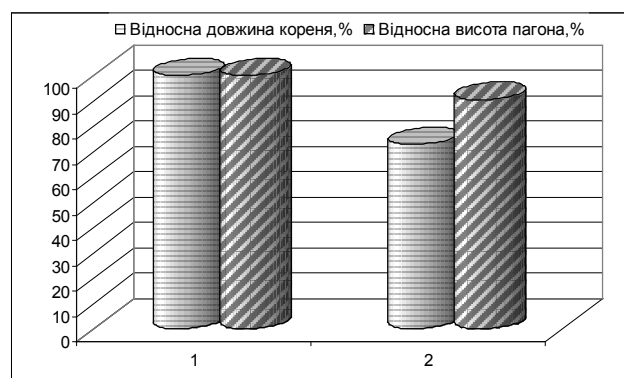


Рис. 10. Зміна фітотоксичності ґрунту після пропускання забрудненої фенолом води (0,001 г/л). Рісткові показники тест-об'єкта *Linum usitatissimum* L., вирощеного на: 1 – незабрудненому ґрунті, 2 – ґрунті після пропускання забрудненої фенолом води

досягається верхня межа переходу фенолів у воду, з 1 мл нафти вилучається до 16 мкг фенолу.

У воді феноли швидко розкладаються на світлі, і цей процес досягає свого максимуму на 7–14 день

залежно від початкової концентрації забруднювача. Ґрунти, за просочування крізь них забрудненої води, сорбують феноли і нафту, зменшуючи концентрацію забруднювача на 40% та 95% відповідно.

Література

1. Елин Е. Геоэкологическая роль фенольных соединений в Тюменском нефтегазовом регионе. Исследования эколого-географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: теория, методы и практика. Нижневартовск, 2000. С. 162–166.
2. Колодий В., Штогрин О. Органические вещества в подземных водах Крымско-Причерноморской нефтегазоносной области и их поисковое значение. Киев : Наукова думка, 1982. 267 с.
3. Лурье Ю., Рыбникова А. Химический анализ производственных сточных вод. Москва : Химия, 1974. 336 с.
4. Путилина В. Миграция загрязняющих органических соединений в подземные воды. *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2003. № 4. С. 309–317.
5. Методика екологічного оцінювання нафтозабруднених ґрунтів / О. Романюк та ін. *Вісник Дніпропетровського університету*. Біологія, екологія. 2016. № 24 (2). С. 264–269.
6. Чому риба пахне гасом?.. (Поширення нафтопродуктів і фенолів у поверхневих водах басейну річки Стрий) / М. Спринський та ін. *Зелені Карпати*. 2008. № № 1–2 (27–28). С. 27–35.
7. Харлампович Г., Чуркин Ю. Фенолы. Москва : Химия, 1974. 376 с.
8. Ходжакулиев Я., Суббота М., Абрамова О. Водорастворенное органическое вещество и его нефтегазопроисхождение: статистика. Ашхабад, 1972. 203 с.
9. Шевчик Л., Романюк О. Дослідження деяких закономірностей впливу нафти на початкові ростові параметри рослинних тест-об'єктів. *Вісник Львівського університету*. Серія «Біологічна». 2014. Вип. 67. С. 129–137.
10. Edwards N. T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH's) in the terrestrial environment are view. *Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1983. Vol. 12. № 4. P. 427–441.
11. Licha T. Short chained alkylphenols (SCAP) in groundwater. Chemical Analysis, Adsorption Mechanism and Field Cases. Ph. D. Thesis, Friedrich Schiller University of Jena. 2002. 87 p.
12. The effect of oil-water-rock partitioning on the occurrence of alkylphenols in petroleum systems / P. Taylor et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1997. № 61 (9). P. 1899–1910.