

УДК 634.41

## ФЕНОЛЬНАЯ ТОКСИКАЦИЯ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА В ЗОНЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Мерзлякова А.С.

ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный технический университет»,  
Волгоград, e-mail: allaokol@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследования почвенного покрова на территориях зоны влияния нефтеперерабатывающего предприятия. Изучено содержание фенолов в почве 23 объектов. Объектами изучения были почвы расположенные в пяти функциональных зонах: рекреация (дачный массив, фоновый участок), жилой массив (селитебная зона), санитарно-защитная зона, территория предприятия и окрестностях мест захоронения жидких и вязких отходов, пруда-накопителя. Исследования проводили в течение 2009–2012 годов, по сезонам года – весна, лето, осень. В любой почве присутствуют неспецифические органические соединения, постоянным компонентом которых являются фенолы. За фоновое содержание в почве фенолов естественного происхождения принята территория дачного массива. Содержание фенолов в почвах других объектов превышает долю фенолов на фоновом участке. Для объективной оценки токсикации почв фенолами предложен расчет их определения с учетом фенолов естественного и антропогенного происхождения.

**Ключевые слова:** фенолы, метод определения, почвенный покров, жилой массив, санитарно-защитная зона, промышленная зона, пруд-накопитель, полигоны вязких и твердых отходов, фон

## PHENOLIC TOKSIKATION OF THE SOIL COVER IN THE ZONE OF ACTIVITY OF THE PETROCHEMICAL ENTERPRISE

Okoilelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Merzlyakova A.S.

Volgograd State Technical University, Volgograd, e-mail: allaokol@mail.ru

This paper presents the results of a study of soil in the zone of influence of the refinery. The content of phenols in soil 23 objects. The objects of the study were located in the soil five functional areas: recreation (holiday array, residential area (residential area), sanitary protection zone, the territory of the enterprise and around the burial places of liquid and viscous waste pond. Investigations were carried out during 2009–2012, according to the seasons – spring, summer, autumn. In any soil present nonspecific organic compounds, which are a regular part of phenols. For background content in the soil naturally occurring phenols adopted suburban area of the array. The phenol content in the soils of other objects larger than that of phenol in the background section. For objective assessment of intoxication soil phenols proposed settlement of their determination with the phenols of natural and anthropogenic origin.

**Keywords:** phenols, methods for determination, soil mantle, residential massif, sanitary-hygienic zone, industrial zone, gathering pond, landfill designated for disposal of solid and tough wastes, background, methods of analysis

Устойчивое развитие промышленных городов возможно при надежной защите природной среды от негативного воздействия, источниками которого являются нефтехимические и химические предприятия.

Почвенный покров – основной элемент ландшафта, он первым принимает на себя «экологический удар». В связи с механическим нарушением и нередко химическим загрязнением происходит постепенная деградация почв, которая стала одной из основных экологических проблем нефтегазового комплекса.

Разнообразие почвенных и климатических условий на территории России, изменение потенциальной способности почв к самоочищению требует дифференцированного подхода к развитию существующих методов и разработке новых методов оценки экологического состояния урбололандшафтов.

В любой почве присутствуют неспецифические органические соединения, постоянным компонентом которых являются фенолы. За фоновое содержание в почве фенолов естественного происхождения

принята территория дачного массива. Содержание фенолов в почвах других объектов превышает долю фенолов на фоновом участке. Для объективной оценки токсикации почв фенолами предложен расчет их определения с учетом фенолов естественного и антропогенного происхождения.

**Цель работы** – исследовать функционирование нефтехимического предприятия как источника антропогенного воздействия, определить концентрацию фенолов в почвах исследуемых объектов; выявить сезонную и годовую динамику изменения концентрации поллютантов в почве; оценить информативность данных об аккумуляции фенолов в почве.

### Материалы и методы исследования

Нами были отобраны объединенные пробы из слоя 0–20 см (методом конверта ГОСТ 17.4.3.01–83). Подготовку почвы к анализу проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02–84. Измерение массовой доли летучих фенолов в почвах проводили фотометрическим методом после отгонки паром на электрофотокалориметре КФК-2. Метод основан на реакции фенолов в щелочной среде с диазосульфаниловой кислотой.

В дистилляте измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при длине волны 440 нм [2]. Повторность четырехкратная. Погрешность  $P = 0,95$ ; результаты пересчитывают на абсолютно сухую почву.

**Результаты исследования  
и их обсуждение**

Основными источниками фенолов являются предприятия химической и нефтехимической промышленности Волгограда (ОАО «Каустик», ОАО «Пласткард», ОАО «Лукойл-Волгоград нефтепереработка», ОАО «Завод технического углерода», ОАО «Химпром»). На ОАО «Пласткард» при пиролизе легких нефтяных фракций кроме основных продуктов (ацетилена и этилена) в результате реакции полимеризации ацетилена и диенового синтеза образуются ароматические соединения с образованием производных фенола [7].

На ОАО «Химпром» производят пластификаторы полимерных материалов различных марок, в частности, трифенилфосфат и трикрезилфосфат. На предприятии ООО «Лукойл Волгоград нефтепереработка» при получении алкилфенольных присадок к смазочным маслам происходит алкилирование фенола полимер-дистиллятором или тримерами пропилена.

Процесс очистки масляных фракций от примесей – один из основных в технологической схеме получения смазочных масел. В качестве растворителя на установках селективной очистки масел типа А-37/1 длительное время применяли фенол, в послед-

ние годы внедряют N-метилпирролидон. На предприятии ООО «Завод технического углерода» в качестве сырья используют различные масляные фракции, в их состав входят конденсированные ароматические соединения. В ходе высокотемпературных процессов переработки сырья происходит расщепление углеводородов с образованием элементарного углерода (сажа) и ряда побочных продуктов, которые при взаимодействии образуют производные фенолов.

Объектом изучения послужила территория и окрестности ООО «ЛУКОЙЛ-Волгоград нефтепереработка», которое расположено в южной части Волгограда. Почвенная толща площадки претерпела значительные изменения и представляет собой перемешанно-насыпные культурные отложения тяжелого гранулометрического состава с трансформированным профилем, в некоторых местах с антропогенными включениями. Почвы окрестностей светло-каштановые. С учетом интенсивности антропогенной нагрузки объекты были распределены по категориям: фон; жилой массив, санитарно-защитная зона (СЗЗ), объекты, расположенные на расстоянии 1 км по периметру от промзоны (жилые массивы, поселки, дачный участок); промышленная зона; полигоны вязких и твердых отходов, пруд-накопитель. За фон приняты окрестности дачного массива, расположенного на расстоянии 2 км от предприятия. Семилетний мониторинг состояния почвы на содержание фенола, проводимый с 1994 по 2000 гг., представлен в табл. 1 [1].

**Таблица 1**

Динамика изменения содержания фенолов в почве, мг/кг

Место отбора	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	Среднее
Промзона	6,48	5,20	5,00	6,30	4,50	2,70	1,98	4,59
СЗЗ	2,62	2,87	4,15	4,40	3,75	2,50	1,50	3,11
Жилой массив	0,65	0,55	0,35	0,72	0,48	0,45	0,40	0,51

Анализ имеющихся фондовых данных показывает тенденцию снижения содержания фенола в почвах в течение семи лет. Его концентрация в почве жилого массива в 9,2 раза ниже, чем в почвах промзоны.

Нами также проведено определение доли фенолов в почве за период с 2009 по 2012 годы (табл. 2). Доля фенолов закономерно снижается в почвах: жилой массиве – в 2,6 раза; в СЗЗ – в 1,5; в промзоне – в 2,2, в полигонах – в 3 раза.

**Таблица 2**

Содержание фенолов в почвах, мг/кг

Годы	Фон	Жилой массив	СЗЗ	Промзона	Полигоны
2009	0,73	1,05	1,02	1,70	2,64
2010	0,5	1,15	1,00	1,37	2,34
2011	0,5	0,55	0,82	0,91	2,07
2012	0,5	0,40	0,66	0,78	0,89

**Фоновый участок.** Минимальное содержание фенола выявлено в почвах дачного массива (меньше 0,5). В 2009 г. в жилом

массиве доля фенолов наименьшая и весной, и летом у школы № 71 – соответственно 0,43 и 0,38 мг/кг. В остальных объектах жилого

массива концентрация фенолов летом возрастает, наибольшая – у поселка Керамический (2,02). В 2010 г. в почвах жилого массива выявлено значительное накопление фенолов в летний период, в 2–4 раза превышающее фон. В 2011 г. превышение фона отмечено только летом в почве у школы № 71 (0,81 мг/кг). В 2012 г. превышение фона выявлено только у школы № 71 (0,89 мг/кг) весной.

**Санитарно-защитная зона (СЗЗ). 2009 г.** Меньше всего фенолов содержится в почве у ДК «Царицын» весной (0,27 мг/кг), к осени его доля возрастает до 1,59. Высокая доля фенолов весной в почве овощной базы (1,28), осенью – у стеллы «Волгоград» (1,79) и в окрестностях очистных сооружений (1,76 мг/кг). Высокая доля фенолов в почвах СЗЗ летом 2010 г. отмечена в окрестностях очистных сооружений (1,3 мг/кг) и у автобазы (0,87), весной у нефтебазы (2,19) и автобусной остановки (2,55).

**2010 г.** За все сезоны только в депо и у причалов доля фенолов в почве соответствует фону. Максимальное их количество выявлено весной в почве ДК «Царицын» (1,87 и в окрестностях очистных сооружений (1,23 мг/кг), летом – у нефтебазы (1,52) и в окрестностях очистных сооружений (1,51 мг/кг).

**2012 г.** Содержание фенолов, соответствующее фоновому, за все сезоны отмечено у почв нефтебазы, стеллы «Волгоград» и причалов. Весной происходит накопление фенолов в почве у автобазы (1,09 мг/кг), к лету их доля снижается до 0,86. Летом их доля максимальна в окрестностях очистных сооружений (1,43 мг/кг) и у нефтебазы (1,02).

**Промзона. 2009 г.** За год наибольшее содержание фенолов в почвах около установки селективной очистки масел (2,76), наименьшее – у резервуарного парка товарной продукции (0,49 мг/кг). Максимальное накопление фенолов летом отмечено у большинства объектов промзоны: факельного хозяйства (2,82), трубопроводов (3,13), установки селективной очистки масел (3,36), водоблоков (3,16), реагентного хозяйства (2,85), установки по производству присадок (2,50), резервуарных парков топливного блока (0,93), площадки очистных сооружений (3,50). **2010 г.** Накопление фенолов, более чем в четыре раза превышающее фон, выявлено у факельного хозяйства. Установки селективной очистки масел, водоблоков, реагентного хозяйства площадки очистных сооружений соответствует фоновому значению содержания фенолов в течение года у ремонтно-механического цеха и установки по производству присадок. В остальных объектах фоновые значения превышены в 1,5–3 раза.

**2011 г.** Концентрация фенолов, соответствующая фоновой, выявлена у установки

по производству присадок и резервуарного парка топливного блока. Весной их накопление выявлено у установки селективной очистки масел (2,85) и площадки очистных сооружений (2,36 мг/кг), летом также у установки селективной очистки масел (1,57) и у факельного хозяйства (1,43 мг/кг). Максимальная доля фенолов определена летом у реагентного хозяйства, равная 4,42 мг/кг.

**2012 г.** Доля фенолов, равная фоновой, в течение года обнаружена только у почв резервуарного парка товарной продукции. Максимальное превышение фона (в 3–4 раза) у установки селективной очистки масел, водоблоков, реагентного хозяйства.

**Места захоронения отходов. 2009 г.** Максимальное количество фенолов сконцентрировано в почвах у полигона твердых отходов (2,80–2,82 мг/кг), в почвах у пруда-накопителя, их концентрация с весны до лета и осени незначительно возрастает соответственно – 2,52, 2,61 и 2,70 мг/кг. У полигона вязких отходов их количество изменяется от 2,2 весной до 2,73 – летом и 2,56 мг/кг – осенью.

**2010 г.** Летом доля фенолов в полигонах изменяется в узких пределах – от 2,33 до 2,53 мг/кг. Летом в пруду-накопителе их доля снижается с 2,42 до 2,06, к осени фенолы накапливаются и их доля составляет 2,25 мг/кг. У полигона твердых отходов возрастает к осени от 2,33 до 3,48, к осени – до 3,51. У полигона вязких отходов снижается с 2,53 до 1,12 летом и осенью вновь концентрируется (1,94 мг/кг).

**В 2011 г.** максимальная доля фенолов весной у полигона твердых отходов (3,59), летом у пруда-накопителя (1,88 мг/кг). Во всех полигонах доля фенолов летом ниже, чем весной. **2012 г.** Полигон вязких отходов рекультивирован. Весной в почвах у пруда-накопителя и полигона твердых отходов доля фенолов соответствовала фону, летом возросла соответственно до 1,37 и 2,20 мг/кг.

За четыре года наблюдений максимальное накопление фенолов обнаружено в почвенном покрове жилого массива у школы, в СЗЗ закономерностей накопления не выявлено, в промзоне наименьшая их концентрации у парка товарной продукции, наибольшая – в окрестностях очистных сооружений. Средние значения фенолов, как и нефтепродуктов, наименьшие в фоновой почве и почвах СЗЗ, затем последовательно возрастает к промзоне. В почвенном покрове полигонов содержание фенолов в 1,6–2 раза выше, чем в промзоне.

При исследовании содержания фенолов в Кемерово в зоне действия выбросов завода полукоксования О.А. Неверова [4] в загородной зоне установила его концентрацию, составляющую 0,74 мг/кг, в черте города – 0,9–0,11. Эти результаты сопоставимы с данными, полученными нами.

Почвоведы принимают первый уровень содержания фенола в почве – меньше ПДК, второй не установлен, третий – от 1 до 5, четвертый – от 5 до 10 и пятый – больше [5]. Но ПДК для фенолов не установлено. Поэтому мы предлагаем определять не только общее содержание фенолов в почве. Считаем необходимым разделять их на фенолы естественного и антропогенного происхождения [5, 6]. Для определения доли фенолов антропогенного происхождения предлагаем формулу расчета:

$$\Phi_{\text{ант}} = \Phi_{\text{общ}} - \Phi_{\text{фон}}$$

где  $\Phi_{\text{ант}}$  – доля фенолов антропогенного происхождения;  $\Phi_{\text{фон}}$ ,  $\Phi_{\text{общ}}$  – соответственно

доля фенолов в фоновой (незагрязненной) и исследуемой загрязненной почвах, мг/кг.

Примем содержание фенолов в фоновом участке как долю фенолов естественного происхождения. Для определения содержания фенолов антропогенного происхождения введем формулу:

$$\Phi_{\text{ант}} = \Phi_{\text{общ}} - \Phi_{\text{ф}}$$

где  $\Phi_{\text{ант}}$  – содержание фенолов в почве антропогенного происхождения;  $\Phi_{\text{общ}}$  и  $\Phi_{\text{ф}}$  – соответственно содержание фенолов в загрязненной и фоновой почвах, %.

По предложенной формуле рассчитаем долю фенола антропогенного происхождения (табл. 3).

**Таблица 3**

Доля фенолов антропогенного происхождения, мг/кг

Годы	Жилой массив	СЗЗ	Промзона	Полигоны
2009	0,55	0,52	1,21	2,14
2010	0,4	0,50	0,87	1,84
2011	0,1	0,32	0,41	1,31
2012	0	0,16	0,28	0,49

Из анализа данных табл. 3 очевидно наличие фенолов антропогенного происхождения в исследуемых почвах. В почвах полигонов его содержание в 3,6–9 раз больше, чем в почвах СЗЗ и в 2–3 раза превышает его содержание в почвах промзоны. Во всех объектах за годы наблюдений доля фенолов антропогенного происхождения существенно снижается, в жилом массиве соответствует фону, в СЗЗ – в 3,25 раза, в промзоне – в 4,32 раза, у полигонов – в 4,37.

**Выводы**

1. При оценке токсикации почв поллютантами органического происхождения в зоне деятельности нефтехимических предприятий наиболее информативным показателем является содержание фенолов.

2. Концентрация фенола закономерно снижается в ряду почв → полигоны захоронения отходов → промышленная зона → санитарно-защитная зона → жилой массив → фон. В почвенном покрове полигонов их аккумуляровано вдвое выше, чем в промзоне.

3. Содержание фенолов в почве закономерно снижается в 1,5–2 раза за весь период наблюдений – с 2009 по 2012 гг.

4. Во всех объектах за годы наблюдений доля фенолов антропогенного происхождения существенно снижается, в жилом массиве соответствует фону, в СЗЗ – в 3,25 раза, в промзоне – в 4,32 раза, у полигонов – в 4,37.

**Список литературы**

1. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2010 году. – Волгоград: Изд. Панорама. 2011. – 304 с.  
 2. Методика измерений массовой доли летучих фенолов в почвах и донных отложениях фотометрическим методом после отгонки с паром. М 10-2011. – Волгоград, 2011. – 17 с.  
 3. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. – М.: МГУ, 2007. – 237 с.

4. Неверова О.В. Оценка содержания фенола и биологической активности почв в зоне действия выбросов завода ОАО «Завод полукоксования». Эл. Ресурс. ecotext.ru/162. Html. 3 июня 2010.

5. Окоделова А.А. Фонд почвенно-генетического разнообразия и Красная книга почв Волгоградской области // Почвоведение. – 2006. – № 8. – С. 1012–1018.

6. Окоделова А.А., Карасева А.С., Кожевникова В.П. Методы определения и расчета органических поллютантов в нефтезагрязненных почвах // Фундаментальные исследования. – 2011. – Ч. 3. – № 8. – С. 687–689.

7. Очистка сточных вод от фенолов / В.П. Ущенко, Ю.В. Попов, С.В. Павлова, Э.Ю. Узиков, Е.В. Баева, А.С. Карасева // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 6. – С. 34–37.

**References**

1. Report on the state of the environment of the Volgograd region in 2010. Volgograd.: Ed. Panorama. 2011. 304.

2. Procedure of estimation of mass ratio of evaporatinf phenols in soils and mucks by photometric method after the vapour distillation. М 10-2011.Volgograd. 2011. 17 p.

3. Motuzova G.V. Bezuglova O.S. Environmental monitoring of soil. Moscow: Moscow State University. 2007. 237 p.

4. Neverova O.V. Estimation of phenol content and biological activity of soils in zone of influence of emission of semicoking enterprise Electronic resource ecotext.ru/162. Html. June, 3, 2010

5. Okolelova A.A. Foundation soil and genetic diversity and the Red Book of the Volgograd region soils // Soil Science. 2006. no. 8. pp. 1012–1018.

6. Okolelova A.A., Karasyova A.S., Kozhevnikova V.P. Methods for determination and calculation of pollutants in oily soils / Basic researches. 2011. Part 3. no. 8. pp. 687–689.

7. Uschenko V.P., Popov Yu.V., Pavlova S.V., Uzakov E.Yu., Bayeva E.V., Karasyova A.S. Purification of waste water of phenols / Chemical industrial today. 2010. no. 6. pp. 34–37.

**Рецензенты:**

Голованчиков А.Б., д.т.н., профессор, зав. кафедрой процессов и аппаратов технических производств (ПАХП) Волгоградского государственного технического университета, г. Волгоград;

Егорова Г.С., д.с.-х.н., профессор, декан агрономического факультета, зав. кафедрой почвоведения и общей биологии Волгоградского государственного аграрного университета, г. Волгоград.

Работа поступила в редакцию 08.02.2013.