

УДК 631.416:631.453

ОСОБЕННОСТИ НОРМИРОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ

Околелова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Тарасов А.П., Кастерина Н.Г.

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

Чрезвычайно важный вопрос – учёт санитарных функций почв, которые она выполняет, независимо от того, «запечатана» она асфальтом или нет, и содержание нефтепродуктов в урболандшафтах. В нормативных документах приведены различные способы оценки степени накопления поллютантов в почве. Данная статья рассматривает методы определения нефтепродуктов в почвах и трудности, с этим связанные. Рассмотрена возможность определения нефтепродуктов с учетом содержания органических соединений естественного и антропогенного происхождения в почвах. Для объективной оценки концентрации нефтепродуктов в почвах предложен коэффициент накопления K_n , позволяющий по значению органического углерода определить концентрацию нефтепродуктов в почвах. Установлено на примере 108 нефтяных месторождений России из 15 регионов, что K_n изменяется в узком диапазоне 1,19–1,21. Предлагаем принять его равным 1,2.

Ключевые слова: оценка, нефтепродукты, нормирование содержания, степень загрязнения, почвы, органический углерод антропогенного и естественного происхождения, коэффициент накопления

FEATURES RATIONING OF PETROLEUM PRODUCTS IN SOIL COVER

Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Tarasov A.P., Kasterina N.G.

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

Accounting the soil sanitary functions that it performs, whether «sealed» it asphalt or not, and the petroleum content of urbolandshaft – this is an extremely important question. The normative documents are the different methods for assess the degree of accumulation of pollutants in the soil. In this article the methods is considered designation of oil in a soil and the difficulties associated with it. The possibility of oil designation is considered with the content of organic compounds of natural and anthropogenic origin. To do an objective appraisal of the oil concentration in a soil accumulation, K_n factor is suggested to consider the value of organic carbon concentration in the soil of petroleum products. As it was designated by the example of 108 oil fields from 15 regions of Russia, K_n changes in a narrow range of 1,19–1,21. We offer to take it equal to 1.2.

Keywords: assessment, oil, rationing content, pollution degree, soil, organic carbon anthropogenic and natural origin, coefficient of accumulation

Учитывая санитарные функции почв, которые она выполняет, независимо от того, «запечатана» она асфальтом или нет, содержание нефтепродуктов в урболандшафтах – отдельный и чрезвычайно актуальный вопрос. Разработка рациональных методов снижения содержания нефти, нефтепродуктов и фенолов и предупреждение негативных изменений свойств почв невозможно без точного определения их концентрации [4, 5, 8]. Детоксикация нефтезагрязненных почв – одна из самых актуальных проблем охраны и защиты почв от деградации.

Материалы и методы исследования

В 2010–2012 гг. были исследованы следующие территории. Объект № 1 – АЗС № 1 г. Волжского, светло-каштановая глинистая почва. Объект № 2 – АЗС № 3 г. Волжского, аллювиальная песчаная. Объект № 3, окрестности ГЭС, аллювиальная песчаная. Объект № 4 – АЗС № 2, р.п. Средняя Ахтуба, светло-каштановая песчаная. Объект № 5 – заброшенная АЗС Тракторозаводского района Волгограда, светло-каштановая песчаная. Объект № 6 – целина, 30 км от города, светло-каштановая легкосуглинистая. Объект № 7 – СЗЗ «Химпром», светло-каштановая супесчаная. Объект № 8 – Григорова балка [2].

Методы исследования. Отбор проб и подготовку почв к анализам проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02-84. Содержание гумуса – по И.В. Тюрину в модификации Д.С. Орлова и Л.А. Гришиной, анализ водной вытяжки проводили по ГОСТу 26423-85. Концентрацию нефтепродуктов (НП) определяли экстракцией n-гексаном на приборе «Флюорат 02-3М ЛЮМЭКС».

Результаты и обсуждение и их обсуждение

В нормативных документах приведены различные способы оценки степени накопления поллютантов в почве. В МУ 99 предложены критерии оценки степени химического загрязнения почв органическими веществами (табл. 1).

Критерий «очень сильная» оценки загрязнения почв элементами 1 класса опасности дан в двух категориях: в пределах от 2 до 5 ПДК и выше 5.

Критерий «слабая» при содержании веществ от 1 до 2 ПДК не зависит от класса опасности элемента. Неочевидно разделение критериев в зависимости от класса опасности. Это снижает объективность оценки, особенно если учесть, что речь идет о самых опасных элементах.

Таблица 1
Критерии оценки степени загрязнения почв органическими веществами

Содержание в почве (мг/кг)	Класс опасности		
	1	2	3
≥ 5 ПДК	Очень сильная	Очень сильная	Сильная
От 2 до 5 ПДК	Очень сильная	Сильная	Средняя
От 1 до 2 ПДК	Слабая	Слабая	Слабая

В п. 2 ГОСТа 17.4.3.06-86. другие оценки загрязнения почв по степени загрязнения почвы подразделяют на следующие:

1) сильнозагрязненные. Содержание загрязняющих веществ в несколько раз превышает ПДК. Не указано, во сколько.

2) среднезагрязненные. Превышение ПДК без видимых изменений в свойствах почв.

3) слабозагрязненные. Содержание химических веществ не превышает ПДК, но выше естественного фона. Не оговорено, что принимать за фон.

В этом нормативном документе предложен коэффициент концентрации загрязнения почвы и две формулы его определения, одна с учетом фона, другая – ПДК. Для таких компонентов, как нефтепродукты, ПДК нет и, скорее всего, не будет установлено, в силу того что входящие в состав нефти и нефтепродуктов органические соединения одновременно являются и неспецифическими органическими соединениями любой почвы. Фоновое их содержание тоже противоречит логике. Поэтому нужен совсем другой подход для их оценки.

Нефть и нефтепродукты. Независимо от методики определения нефтепродуктов в почвах необходим обязательный учет содержания в почве органических соединений самой почвы [5, 7, 8]. При значительном накоплении нефтепродуктов актуальна проблема правильного расчета их содержания. Существуют способы, по которым долю нефтепродуктов в почве определяют по содержанию в ней органического углерода. Но сами нефтепродукты содержат не только углерод. Значит, их концентрация будет больше.

Для повышения информативности их оценки предлагаем 2 способа.

1. Определять органический углерод в почве и дифференцировать его по происхождению – естественный (содержащийся в незагрязненной почве) и антропогенный (привнесенный с органическими поллюгантами). Формула определения органического

углерода антропогенного происхождения ($C_{\text{ант}}$) будет иметь вид

$$C_{\text{ант}} = C_{\text{орг}} - C_{\text{фон}}, \%$$

где $C_{\text{фон}}$, $C_{\text{орг}}$ – органический углерод соответственно в незагрязненной и загрязненной почвах.

2. Предлагаем для учета количества нефтепродуктов ввести поправочный коэффициент накопления (K_n) нефтепродуктов в почве и формулу его определения:

$$K_n = \frac{100}{n},$$

где n – суммарная доля углерода всех индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефти, %; 100 – общая доля нефтепродуктов.

$$n = \sum X_{\text{(общ)}} = X_{\text{(C}_2\text{H}_6)} + X_{\text{(C}_3\text{H}_8)} + X_{\text{(C}_4\text{H}_{10})},$$

где $\sum X_{\text{(общ)}}$ – общая сумма углерода всех соединений, входящих в состав нефти; $X_{\text{(C}_2\text{H}_6)}$ – этана; $X_{\text{(C}_3\text{H}_8)}$ – пропана; $X_{\text{(C}_4\text{H}_{10})}$ – бутана (n -бутана и изо-бутана) в составе нефти, %.

Расчет суммарной доли углерода представлен на примере качественного состава нефти Коробковского месторождения Волгоградской области: этана (C_2H_6) – 2,30% массовые, пропана (C_3H_8) – 19,60, изобутана (C_4H_{10}) – 21,00, n -бутана (C_4H_{10}) – 57,10 [9].

Долю углерода в молекуле этана рассчитывали по формуле

$$A = 24/30 = 80,$$

где $A(\text{C}_2\text{H}_6)$ – доля углерода в молекуле этана; 24 – атомный вес двух атомов углерода; 30 – атомный вес этана.

Для определения процентного содержания этана в составе нефти (x) составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 2,30 &- 100\% \\ x &- 80\%, \end{aligned}$$

тогда получим $X = C(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,84$ г.

Аналогично рассчитываем долю углерода в молекуле пропана:

$$C(\text{C}_3\text{H}_8) = 36/44 = 81,82 \text{ г},$$

где $C(\text{C}_3\text{H}_8)$ – доля углерода в молекуле пропана; 36 – атомный вес углерода; 44 – атомный вес пропана.

Для определения процентного содержания пропана в составе нефти (x) составляем пропорцию:

$$\begin{aligned} 19,60 &- 100\% \\ x &- 81,82\%, \end{aligned}$$

из пропорции получим $X = 16,04$ г.

Суммарная доля n-бутана и изо-бутана составляет 78,1%, а значит, доля углерода в молекуле бутана будет равна

$$A(C_4H_{10}) = 48/58 = 83$$

где $A(C_4H_{10})$ – доля углерода в молекуле бутана; 48 – атомный вес четырех молекул углерода, 58 – атомный вес молекулы бутана.

Подставляем полученное значение в пропорцию:

$$\begin{aligned} 78,10 - 100\% \\ x - 83, \end{aligned}$$

получим $X = 64,82$.

Складываем долю $C_{орг}$ в составе нефти:

$$1,84 + 16,04 + 64,82 = 82,70 -$$

и находим коэффициент накопления:

$$K_n = 100/82,7 = 1,2.$$

Используя данные о качественном составе нефтей, расположенных в различных географических регионах Российской Федерации, опубликованные в Информационный банке данных [9], мы просчитали коэффициент накопления для 106 нефтяных месторождений 15 регионов (табл. 2).

Мы осознаем, что при наличии более детальных данных о качественном составе нефти значение коэффициента накопления будет уточняться.

Нами показана возможность определения нефтепродуктов в почве для основных регионов России. Коэффициент накопления изменяется в узком диапазоне, равном

1,19–1,21. Для определения доли нефти или нефтепродуктов в почве по содержанию органического углерода антропогенного происхождения предлагаем его значение умножать на коэффициент накопления, который в среднем равен 1,2 [2, 7].

Для определения доли НП в почве по содержанию $C_{орг}$ антропогенного происхождения, предлагаем его значение умножать на коэффициент накопления:

$$НП = C_{ант} \cdot K_n,$$

где НП – содержание нефтепродуктов, %; $C_{ант}$ – значение органического углерода в загрязненной почве, %.

Мы определили долю НП в почвах обследованных объектов (табл. 3).

Анализируя полученные данные, предлагаем градацию степени загрязнения почв нефтепродуктами (табл. 4).

Согласно предложенной градации целинная почва УНПЦ «Горная поляна» и окрестности исследуемых АЗС практически не содержат НП, допустимое их содержание в СЗЗ «Химпром» и на АЗС № 1 (срок ее работы один год). Почвенный покров самих АЗС можно оценить как сильно и очень сильно загрязненный.

Для установления степени токсикации почв нефтью и нефтепродуктами предлагаем:

1. Определять долю органического углерода в условно незагрязненной почве и в исследуемой почве. При пересчете на нефтепродукты применять коэффициент, равный 1,2.

Таблица 2

Состав нефтей и значения коэффициента накопления K_n

Регион	Качественный состав, %			$\sum X_{(общ)}$, %	K_n
	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}		
Республика Башкирия	2,66	22,34	56,57	81,57	1,23
Республика Коми	2,09	23,86	57,63	83,57	1,20
Республика Татарстан	3,69	31,41	48,72	83,99	1,19
Республика Удмуртия	8,51	20,61	54,36	83,48	1,20
Республики Чечня, Ингушетия	9,84	19,09	54,44	83,37	1,20
Восточная Сибирь	4,45	29,14	49,49	83,08	1,20
Западная Сибирь	1,43	9,11	67,93	83,48	1,20
о. Сахалин	3,50	14,16	66,36	84,02	1,19
Краснодарский край	5,6	22,2	27,8	83,39	1,20
Ставропольский край	11,54	13,81	64,58	83,21	1,20
Волгоградская область	1,89	19,6	64,71	83,4	1,20
Оренбургская область	1,73	20,48	61,34	83,55	1,20
Пермский край	6,18	12,9	64,10	83,17	1,21
Самарская область	2,58	25,77	55,28	83,63	1,20
Саратовская область	0,66	9,34	73,08	83,08	1,20

Примечание. $\sum X_{(общ)}$ – общая доля $C_{орг}$ в составе компонентов нефтепродуктов.

Таблица 3

Содержание углерода органических соединений в почвах

Объект	Окрестности АЗС				Территория АЗС		
	$C_{орг}$	$C_{фон}$	$C_{ант}$	НП	$C_{орг}$	$C_{ант}$	НП
Высокий уровень антропогенного загрязнения							
АЗС № 1, светло-каштановая глинистая	2,00	1,53	0,47	0,56	5,20	3,67	4,40
АЗС № 2, аллювиальная песчаная	1,96	1,45	0,51	0,61	69,67	68,22	81,86
АЗС № 3 «Лукойл», светло-каштановая песчаная	1,67	1,27	0,40	0,47	69,00	67,73	81,27
Заброшенная АЗС, светло-каштановая песчаная	1,77	1,27	0,50	0,59	66,16	64,89	77,86
Низкий уровень антропогенного загрязнения							
Санитарно-защитная зона «Химпром» светло-каштановая супесчаная	2,45	1,27	–	–	2,45	1,18	1,41
УНПЦ «Горная поляна» светло-каштановая легко-суглинистая	2,72	1,27	–	–	2,72	1,45	1,73

Таблица 4

Градации степени загрязнения почв нефтепродуктами

Градация	Отсутствует	Допустимая	Умеренная	Средняя	Сильная	Очень сильная
Концентрация нефтепродуктов в почвах, %	≤ 1	1–2	20–40	40–60	60–80	≥ 80

2. Определять долю НП в условно незагрязненной почве и в исследуемой почве. В условно незагрязненной почве в качестве «нефтепродуктов» определяются неспецифические органические соединения самой почвы.

«Часто наблюдается несогласованность толкования терминов в словарях и других документах, не говоря уж о научных публикациях. Необходимо учитывать вероятностный характер любых нормативов, следующий из-за ошибок измерения показателей, статистического характера связей почвенных показателей с той или иной прикладной оценкой» [10].

Выводы

1. Для объективной оценки содержания нефтепродуктов в почвах предложен коэффициент накопления K_n , позволяющий по содержанию органического углерода антропогенного происхождения определить концентрацию нефтепродуктов в почвах.

2. Установлено на примере 108 нефтяных месторождений России из 15 регионов, что K_n изменяется в узком диапазоне 1,19–1,21. Предлагаем принять его равным 1,2.

3. Проведена оценка накопления нефтепродуктов в исследуемых почвах. Предложена градация их содержания. Выявлено очень сильное и сильное загрязнение почв АЗС (77,9 – 81,8%), допустимое – их окрестностей, СЗЗ ОАО «Химпром» и целинной почвы УНПЦ «Горная поляна».

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.3.06-86. Охрана природы. Почвы Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ.

2. Кокорина Н.Г., Околелова А.А., Голованчиков А.Б. Детоксикация нефтезагрязненных почв хитозаном. – Волгоград. 2012. – 204 с.

3. Методические указания «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест». – М, 2003. Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 7.02.1999 № 2.1.7.730-99.

4. Околелова А.А., Безуглова О.С., Егорова Г.С. Экологические принципы сохранения почвенного покрова. – Волгоград. 2006. – 96 с.

5. Околелова А.А., Безуглова О.С., Кастерина Н.Г. Нефтепродукты в почвах. Терминология и проблемы учета // Живые и биокосные системы. – 2013. – Вып.4.

6. Околелова А.А. Желтобрюхов В.Ф., Мерзлякова А.С. Оценка состояния почвенного покрова в зоне влияния нефтехимического предприятий // Проблемы региональной экологии. – 2012. – № 5. – С. 59–61.

7. Околелова А.А. Желтобрюхов В.Ф., Егорова Г.С., Кастерина Н.Г., Мерзлякова А.С. Особенности почвенного покрова Волгоградской агломерации. – Волгоград. ВГАУ. 2014. – 224 с.

8. Околелова А.А., Карасева А.С., Куницына И.А. Методы определения и расчёта органических поллютантов в нефтезагрязнённых почвах // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8 (часть 3). – С. 687–689.

9. Радченко Е.Д. Информационный банк данных по качеству нефтей СССР и нефтепродуктов / Е.Д. Радченко, Э.Ф. Каминский, З.В. Дриадская, М.А. Мхчян, И.В. Тершина // Каталог-справочник. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, ч. 1, 1983. – 197 с.

10. Фрид А.С. Экологическое нормирование свойств почв при антропогенных воздействиях // Ресурсный потенциал почв – основа продовольственной и экологической безопасности России: матер. межд. Научн. Конф., посвящ. 1650-летию В.В. Докучаева. – СПб., 2011. – С. 498–499.

References

1. GOST 17.4.3.06-86. Oхрана prirody. Pochvy. Obschie trebovaniya k klassifikacii pochv po vliyaniyu na nikh khimicheskikh zagryaznyayuschikh veshhestv.
2. Kokorina N.G., Okolelova A.A., Golovanchikov A.B. Detoksikaciya neftezagryaznennykh pochv khitozonom. Volgograd. 2012. 204 p.
3. Metodicheskie ukazaniya «Gigienicheskaya ocenka kachestva pochvy naselennykh mest». M., 2003. Utv. Glavnym gosudarstvennym sanitarnym vrachom RF 7.02.1999 no. 2.1.7.730-99.
4. Okolelova A.A., Bezuglova O.S., Egorova G.S. Ekologicheskie principy sokhraneniya pochvennogo pokrova. Volgograd. 2006. 96 p.
5. Okolelova A.A., Bezuglova O.S., Kasterina N.G. Nefteprodukty v pochvax. Terminologiya i problemy ucheta. Zhivye i biokosnye sistemy. 2013. vyp.4.
6. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Merzlyakova A.S. Ocenka sostoyaniya pochvennogo pokrova v zone vliyaniya neftekhimicheskogo predpriyatii // Problemy regionalnoj ekologii. 2012. no. 5. pp. 59–61.
7. Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Egorova G.S., Kasterina N.G., Merzlyakova A.S. Osobennosti pochvennogo pokrova Volgogradskoy aglomeracii. Volgograd. VG AU. 2014. 224 p.
8. Okolelova A.A., Karaseva A.S., Kunicyna I.A. Metody opredeleniya i rascheta organicheskikh pollyutantov v neftezagryaznyonnykh pochvakh // Fundamentalnye issledovaniya. 2011. no. 8 (chast 3). pp. 687–689.
9. Radchenko E.D. Informacionnyy bank dannykh po kachestvy neftey SSSR i nefteproduktov / E.D. Radchenko, E.F. Kaminskiy, Z.V. Driadskaya, M.A. Mkhchyan, I.V. Tereshina // Katalog-spravochnik. M.: CNIITENeftexim, ch. 1, 1983. 197 p.
10. Frid A.S. Ekologicheskoe normirovaniye svoystv pochv pri antropogennykh vozdeystviyakh. Mater. mezhd. Nauchn. Konf, posvyasch. 1650-letiyu V.V. Dokuchaeva. «Resursnyy potencial pochv osnova prodovolstvennoy i ekologicheskoy bezopasnosti Rossii». SpB. 2011. pp. 498–499.