

УДК 629.782.519.711

ТЕХНОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ НЕФТЕДОБЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ

Цомбуева Б.В.

ФГБОУ ВПО «Калмыцкий государственный университет», Элиста, Россия (358000, Элиста, 5 микрорайон, корпус 5 КалмГУ), e-mail: bairacom@mail.ru

Проведена оценка содержания полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах буровых площадок нефтедобывающего комплекса. Изучение влияния деятельности нефтедобывающего комплекса на природные экосистемы проведено по данным материалов обследования пяти нефтяных месторождений, находящихся в юго-восточных районах Калмыкии – Каспийское, Комсомольское, Улан-Хольское, Состинское, Баирское. Было показано, что загрязнения почв полициклическими углеводородами имеет поверхностный характер. Содержание бенз(а)пирена в поверхностном слое почвы больше чем на глубине 20–30 см. Низкое содержание изучаемого поллютанта на глубине 20–30 см позволяет предположить поверхностный характер загрязнения. Исследован уровень загрязнения почв тяжелыми металлами, установлена закономерность распределения ТМ в почвах нефтепромыслов. Между содержанием ТМ и бенз(а)пирена в почвах нефтепромыслов был вычислен коэффициент корреляции.

Ключевые слова: загрязняющие вещества, почвенный покров, полициклические ароматические углеводороды, бенз(а)пирен, нефтепродукты, тяжелые металлы.

TECHNOGENIC POLLUTION OF SOILS IN A ZONE OF INFLUENCE OF THE MINING COMPLEX OF THE REPUBLIC OF KALMYKIA

Цомбуева Б.В.

Kalmyk state university, Elista, Russia (358000, Elista, 5 microraiion 4 korpus KalmGU), e-mail: bairacom@mail.ru

The estimation of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils of drilling platforms in the oil-producing complex. Study of impact of a mining complex on natural ecosystems carried out according to the materials of the investigation, five oil and gas fields situated in the South-Eastern parts of Kalmykia. It was shown that soil contamination polycyclic hydrocarbons has a superficial character. The content of Benz(a)pyrene in the surface layer of the soil is greater than the depth of 20-30 cm and Low content of studied pollutant at a depth of 20-30 cm suggests superficial pollution. Investigated level of soil pollution by heavy metals, established pattern of distribution of metals in soils of the region. Between the content of TM and benzo(a)pyrene in soil oil fields was calculated correlation coefficient.

Keywords: pollutants, soil cover, polycyclic aromatic hydrocarbons, benzo(a)pyrene, oil, heavy metals.

Введение

Нефтяная отрасль справедливо считается одной из основных отраслей промышленности, ответственных за загрязнение окружающей среды. Наиболее агрессивными разрушительными факторами для природной среды являются химические загрязнения, связанные с нефтепродуктами [6].

В последнее время довольно интенсивно происходит освоение нефтяных запасов Калмыкии. Число проектов относительно добычи и транспортировки нефти растет очень быстро, но если даже часть из них будет реализована – это приведет к значительному возрастанию экологического риска.

На территории Республики Калмыкия числится 41 месторождение углеводородного сырья, в том числе 19 нефтяных, 11 газовых, 6 нефтегазовых и 5 нефтегазоконденсатных.

В процессе трансформации нефтяных соединений в почве происходит накопление высокомолекулярных конденсированных ароматических структур с высокой степенью водородной ненасыщенности. Количество их зависит от времени трансформации нефти в почве и степени активности протекания этого процесса в верхнем горизонте, чему способствует свободный доступ кислорода.

Полиароматические углеводороды (ПАУ), наиболее токсичные компоненты нефти, относятся к сильным канцерогенам. Токсические свойства связаны с их строением. ПАУ образуют незамещенные и замещенные бензольные кольца, способные полимеризоваться, для них характерна высокая устойчивость. Окружающую среду загрязняют: нафталин, антрацен, фенантрен, флуорентен, бенз(а)антрацен, хризен, пирен, бенз(а)пирен, дибензантрацен и др. Среди незамещенных ПАУ наиболее токсичны соединения с 4 или 5 кольцами: бенз(а)пирен (БП), бензперилен (БПЛ) и бенз(б)флуорентен. Среди замещенных ПАУ сильным канцерогенным действием обладают метилзамещенные, например, 5-метилхризен. Уровни суммарного содержания ПАУ в загрязненных почвах колеблются от единиц до сотен и даже тысяч (2000-4000) мкг/кг почвы [4].

Главным маркером загрязнения почв полициклическими ароматическими углеводородами, подлежащим обязательному контролю во всем мире, является бенз(а)пирен – канцероген и мутаген 1 класса опасности. Минимальное содержание бенз(а)пирена в почве, при котором повышается его содержание в растениях, измеряется величинами 50–100 мкг/кг почвы. ПДК бенз(а)пирена в почве составляет 20 мкг/кг [1].

Из большого числа разнообразных химических веществ, поступающих в окружающую среду из антропогенных источников, особое место занимают тяжелые металлы. Нефтедобывающая промышленность является важным источником загрязнения почв тяжелыми металлами (ТМ) [3].

Целью данного исследования является загрязнение почв углеводородами и тяжелыми металлами в зоне нефтедобывающего комплекса Республики Калмыкии.

Материалы и методы исследования

Изучение влияния деятельности нефтедобывающего комплекса на природные экосистемы проведено по данным материалов обследования пяти нефтяных месторождений, находящихся в юго-восточных районах Калмыкии – Каспийское, Комсомольское, Улан-Хольское, Состинское, Баирское.

Отбор проб почвы на территории исследуемых площадок производился в соответствии с требованиями ГОСТ 28168 [5] (Практикум по агрохимии, 2001) с глубины 0–20 см, 20–30 см.

В отобранных образцах почв определяли БаП и ПАУ методом высокожидкостной хроматографии на жидкостном хроматографе Люмохром с флюориметрическим детектором. Почвенные образцы отбирались, подготавливались для химического анализа в соответствии с требованиями ГОСТ 28168.

Определение валовых форм Co, Pb, Cd, Mn, Cu, Ni, Cr, Zn, As проводили методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с пламенной атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Квант" в пламени ацетилен-воздух.

Результаты исследования и их обсуждение

Учитывая то, что нефть включает широкий спектр ТМ, была выделена группа металлов, доля которых в составе нефти изучаемого региона и в выбросах значительна и представляет опасность в токсикологическом отношении: цинк (Zn), медь (Cu), кадмий (Cd), свинец (Pb), марганец (Mn), кобальт (Co), никель (Ni), хром (Cr), ртуть (Hg) и мышьяк (As) [7].

Содержание ТМ в исследуемых почвах не превышают ПДК (ОДК), кроме кобальта.

Содержание As – вещества, относящегося к 1-му классу опасности, в пробах почв нефтепромыслов находится выше ПДК (2,0 мг/кг). Концентрация As в пробах почв составляет 2,24–3,34 (табл. 1).

Таблица 1. Среднее содержание мышьяка и тяжелых металлов в почвах месторождений, мг/кг

Использованные земли	В числителе – среднее по месторождению, в знаменателе – среднее по фоновой территории, мг/кг									
	Hg	As	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Mn	Cr	Co
Каспийское месторождение	<u>0,017</u> 0,01	<u>2,68</u> 2,24	<u>0,16</u> 0,21	<u>8,82</u> 4,2	<u>16,6</u> 11,0	<u>20,54</u> 14	<u>18,98</u> 5,5	<u>83,2</u> 79,2	<u>12,63</u> 8,4	<u>5,34</u> 5,0
Улан-Хольское месторождение	<u>0,022</u> 0,019	<u>2,91</u> 2,87	<u>0,14</u> 0,13	<u>6,48</u> 6,30	<u>13,93</u> 13,2	<u>20,46</u> 18	<u>7,08</u> 6,5	<u>104,5</u> 101,2	12,23 12,4	<u>5,9</u> 5,9
Комсомольское месторождение	<u>0,013</u> 0,01	<u>2,8</u> 2,36	<u>0,26</u> 0,16	<u>7,4</u> 6,8	<u>13,8</u> 11,5	<u>21,3</u> 18,8	<u>7,8</u> 6,5	<u>120,3</u> 81,6	<u>12,2</u> 8,6	<u>6,7</u> 5,8
Состинское месторождение	<u>0,019</u> 0,015	<u>2,96</u> 3,1	<u>0,13</u> 0,21	<u>6,57</u> 5,0	<u>17,6</u> 20,9	<u>18,5</u> 20,0	<u>8,25</u> 6,5	<u>103,9</u> 145,2	<u>10,0</u> 13,9	<u>5,3</u> 4,0
Баирское месторождение	н.о	н.о	<u>0,24</u> 0,20	<u>7,83</u> 5,4	<u>36,74</u> 21,0	<u>9,13</u> 6,4	<u>10,11</u> 6,2	<u>139,40</u> 142,0	<u>19,64</u> 14,0	<u>4,74</u> 4,3

Почвы и грунты считаются загрязненными, если концентрации нефтепродуктов достигают величин, при которых в природных комплексах возникают негативные экологические сдвиги, и они не могут сами справиться с загрязнением. В среднем нижний предел концентраций нефти и нефтепродуктов (НП) в загрязненной почве изменяется от 0,1 до 1,0 г/кг.

Наиболее высокие концентрации нефтепродуктов (НП) установлены на территории Улан-Хольского месторождения. Содержание НП у устья наибольшая – 19,7 г/кг, так как здесь происходит утечка нефти или разлив ее при заполнении цистерн из емкости. На территории

Состинского месторождения концентрация НП в пределах 0,03–11,6 г/кг. Наиболее высокое значение НП приурочено к устью – 11,6 г/кг, низкое у рва – 0,03 г/кг.

Имеющиеся материалы, включающие и собственные исследования, свидетельствуют о том, что поведение нефти и нефтепродуктов (битуминозных веществ) в бурых полупустынных почвах нефтепромыслов юго-востока Калмыкии достаточно сложное.

Наиболее высокие концентрации нефти и нефтепродуктов (НП) установлены на территории Каспийского месторождения. Содержание НП у устья наибольшая – 19,7 г/кг, так как здесь происходит утечка нефти или разлив ее при заполнении цистерн из емкости (табл. 2).

Таблица 2. Содержание бенз(а)пирена и нефтепродуктов в исследуемых пробах почв

№	Место отбора проб	Глубина, см	Бенз(а)пирен, мкг/кг	Нефтепродукты, г/кг
	1	2	3	4
Каспийское месторождение				
1	Скважина №70	0-20 см	0,075	19,7
2	Скважина №70	20-30 см	0,039	7,43
3	Скважина №100	0-20 см	0,068	13,5
4	Скважина №100	20-30 см	0,002	0,82
5	Скважина №67	0-20 см	0,026	6,31
6	Скважина №67	20-30 см	0,0016	1,46
7	Скважина №73	0-20 см	0	0,80
8	Скважина №73	20-30 см	0	0,43
9	Скважина №76	0-20 см	0,022	3,39
10	Скважина №76	20-30 см	0	0,37
11	У рва	0-20 см	0	0,17
12	фоновая	0-20 см	0	0,18
Улан-Хольское месторождение				
13	Скважина	0-20 см	0	0,8
14	Скважина	20-30 см	0	0,07
15	фоновая	0-20 см	0	0,23
16	На рву у скважины	0-20 см	0	0,40
17	У шламохран.	0-20 см	0,01	1,57
18	У шламохран.	20-30 см	0,015	2,92
19	Берег шламохранилища	0-20 см	0,002	0,041
Комсомольское месторождение				
20	скважина	0-20 см	0,053	15,30
21	скважина	20-30 см	0,068	20,00
Состинское месторождение				
22	У рва	0-45 см	0	0,03
23	Скважина №3	0-20 см	0,093	11,60
24	Скважина №3	20-50 см	0,001	1,10
25	Скважина №9	0-50 см	0,002	0,08
26	Фоновая	0-20 см	0	0,96
Баирское месторождение				
27	Скважина №7	0-20 см	0,002	2,95
28	Скважина №5	0-40 см	0,016	11,60

29	Скважина №3	0-20 см	0,003	1,10
----	-------------	---------	-------	------

На территории Состинского месторождения концентрация НП в пределах 0,03–11,6 г/кг.

Наиболее высокое значение НП приурочено к устью – 11,6 г/кг, низкое у рта – 0,03 г/кг.

Почвы Улан-Хольского месторождения менее загрязнены нефтепродуктами, наибольшая концентрация НП у шламохранилища – 2,92 г/кг. На всех буровых площадках содержание нефтепродуктов превышает фоновое значение. Следует отметить, что наибольшая концентрация НП в поверхностном слое 0–20 см. Практически во всех образцах почвы содержание НП выше максимального уровня содержания.

Во всех образцах были определены содержания ПАУ, в том числе бенз(а)пирен (табл. 3). Суммарное содержание ПАУ в образцах почв изменяется от 9,675 мкг/кг до 58,08, максимальное значение отмечено у устья скважины Комсомольского месторождения. По углеводородному составу преобладает содержание нафталина и 2-метилнафталин. Содержание полициклических углеводородов не превышает ПДК, но во много превышает по сравнению с фоновым значением. Наибольшая концентрация ПАУ отмечается в поверхностном слое, у устья скважин.

Таблица 3. Среднее содержание ПАУ по месторождениям

ПАУ, мкг/кг		Каспийское	Улан-Хольское	Комсомольское	Состинское
2-ядерные	нафталин	10,67	18,68	44,34	17,01
	2-метил-нафталин	4,39	2,61	3,99	4,47
	бифенил	1,31	0,765	3	1,6
	аценафтилен	0,05	0,0285	0,197	0,8345
	аценафтен	0,0625	0,055	0,1865	0,1095
	флуорен	0,158	0,1365	0,4865	0,094
3-ядерные	фенантрен	0,782	0,3745	1,37	0,286
	антрацен	0,053	0,0035	0,0855	1,1245
	флуорантен	0,081	0,0395	0,1645	0,1157
4-ядерные	пирен	0,081	0,0585	0,21	0,4705
	хризен	0,073	0,016	0,082	0,8365
	бенз(а)антрацен	0,03	0,029	0,104	0,013
	бенз(б)флуорантен	0,05	0,106	0,172	0,0685
	бенз(к)флуорантен	0,02	0,0315	0,037	0,0595
5-ядерные	бенз(а)пирен	0,13	0,1245	0,035	0,047
	дибенз(а,н)антрацен	0,00225	0,003	0,0045	0,058
6-ядерные	бенз(г,н,и)перилен	0,34	1,132	0,98675	0,885

Характерно, что наибольшее количество ПАУ содержится в поверхностном слое 0–20 см (рис. 1). Среднее содержание ПАУ в слое 0–20 см Каспийского месторождения 25,3 мкг/кг, слое 20–30 см – 14,02 мкг/кг. Содержание ПАУ в образцах Улан-Хольского месторождения в слое 0-20 см – 24,06 мкг/кг, в слое 20-30 см – 23,95 мг/кг. В почвах Комсомольского месторождения у шламохранилища концентрация ПАУ наибольшая – 53,386 в слое 0–20 см

и 58,0 мкг/кг в слое 20–30 см. На площадках Состинского месторождения – 44,43 мкг/кг в слое 0–20 см и 11,25 в слое 20–30 см.

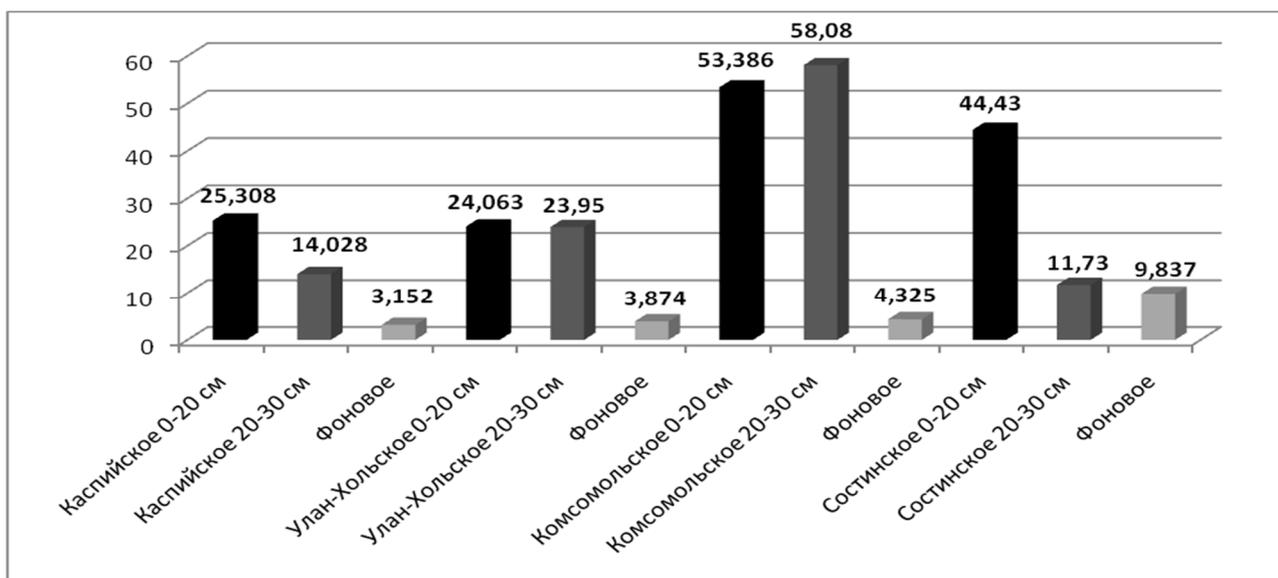


Рис. 1. Среднее содержание ПАУ в мониторинговых площадках

Содержание бенза(а)пирена в мониторинговых площадках варьирует в пределах от 0 до 0,093 мкг/кг. Самое высокое содержание бенз(а)пирена у устья – 0,093 мкг/кг Состинского месторождения в поверхностном слое. Содержание бенз(а)пирена находится в пределах ПДК. На фоновых территориях бенз(а)пирен не был обнаружен.

Содержание БП в поверхностном слое почвы больше чем на глубине 20–30 см. Низкое содержание изучаемого поллютанта на глубине 20–30 см позволяет предположить поверхностный характер загрязнения.

Указанный характер загрязнения отмечен в почвах всех мониторинговых площадок. Это свидетельствует о слабой миграционной способности 3,4-бенз(а)пирена в почвенном профиле, что подтверждается и литературными данными [2], в которых авторы утверждают, что в почвенном профиле, формирующимся в условиях интенсивной техногенной нагрузки, наблюдается резкая приповерхностная аккумуляция ПАУ, среди которых преобладают 3–5 ядерные углеводороды, в том числе и 3,4-бенз(а)пирен.

Снижение концентрации 3,4-бенз(а)пирена в слое 20–30 см в среднем в 2 раза обусловлено его низкой растворимостью в воде и слабой подвижностью в почвенном профиле.

Между содержанием ТМ и бенз(а)пирена в почвах нефтепромыслов был вычислен коэффициент корреляции (табл. 4). Коэффициенты корреляции, рассчитанные для слоя почвы 0–20 см, показывают, что содержание валовых форм большинства тяжёлых металлов слабо коррелирует с содержанием бенз(а)пирена в почвах буровых площадок. Исключение составляют данные по накоплению и распределению валовых форм свинца и кадмия,

которые имеют среднюю и высокую степень зависимости с распределением с бенз(а)пирена в почвах мониторинговых площадок.

Таблица 4. Коэффициент корреляции между содержанием ТМ и бенз(а)пирена в почвах буровых площадок в слое почвы

№	Me	Каспийское	Улан-Хольское	Комсомольское	Состинское месторождение
1	Co	0,25739	-0,80403025	0,13311821	-0,384503
2	Mn	0,25739	-0,55165171	0,00626214	-0,152822
3	Cu	0,661173	-0,16283474	0,14679324	0,2023009
4	Cr	-0,32856	0,81525355	-0,8532068	0,2046632
5	Zn	0,760053	0,07987231	0,98338313	0,0798723
6	Cd	0,588284	0,80403025	-0,9509784	-0,253355
7	Pb	0,750262	-0,53873808	0,67240895	0,0929053
8	Ni	0,18299	0,15743121	-0,9379555	-0,322464
9	Hg	0,568337	0,88073051	-0,9637222	-0,536828
10	As	-0,13882	-0,02948232	-0,9228162	-0,783574

Коэффициент корреляции между содержанием 3,4-бенз(а)пирена и суммарными показателями загрязнения почв мониторинговых площадок тяжёлыми металлами составляет $r = 0,40$, что указывает на слабую зависимость между закономерностями накопления 3,4 бенз(а)пирена и общим уровнем загрязнения почв тяжёлыми металлами.

Выводы

1. Исследован качественный и количественный состав полициклических ароматических углеводородов в почвах исследуемых площадок. Была определена закономерность распределения углеводородов в почве.
2. По результатам исследований во всех нефтезагрязнённых пробах почв содержание бенз(а)пирена не превышает ПДК; наибольшая концентрация бенз(а)пирена и нефтепродуктов наблюдается в поверхностном слое почвы у устья скважины буровой площадки;
3. Практически во всех пробах почв наблюдается превышение содержания бенз(а)пирена по сравнению с фоновой в 2–5 раз, а превышение концентрации нефтепродуктов по сравнению с фоновой во много раз.
4. Исследован уровень загрязнения почв тяжёлыми металлами, установлена закономерность распределения ТМ в почвах нефтепромыслов. Все концентрации ТМ не превышают ОДК, кроме мышьяка и кобальта.
5. Между содержанием ТМ и бенз(а)пирена в почвах нефтепромыслов был вычислен коэффициент корреляции.

Список литературы

1. Габов Д.Н., Безносиков В.А., Кондратенко Б.М., Яковлева Е.В. Критерии оценки загрязнения почв полициклическими ароматическими углеводородами // Экология и промышленность России. – 2008. – № 11. – С. 42-45.
2. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах / Под ред. А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 192 с.
3. Добровольский Г.В. Глобальные циклы миграции ТМ в биосфере // ТМ в окружающей среде и охране природы. Материалы 2-й Всесоюзной конференции 28–30 декабря 1987 г. Ч. 1. – М.: ВНИИСУЭИНТИ, 1988. – С. 4-13.
4. Мукатанов А.Х., Ривкин П.Р. Влияние нефти на свойства почв // Нефтяное хозяйство. – 1980. – № 5. – С. 53-54.
5. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. – 2-е изд., перераб. и дополн. / Под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. – М.: Изд-во Московского государственного университета, 2001. – 164 с.
6. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. – М.: Изд-во МГУ, 1998 г. – С. 376.
7. Цомбуева Б.В., Сангаджиева Л.Х., Сангаджиева О.С., Даваева Ц.Д., Ходыков В.П. Тяжелые металлы в компонентах ландшафтов Калмыкии // Юг России: экология, развитие. – Махачкала, 2010. – № 1. – С.156-161.

Рецензенты:

Сангаджиева Л.Х., д.б.н., профессор кафедры химии ФГБОУ ВПО Калмыцкого государственного университета, г. Элиста.

Моисейкина Л.Г., д.б.н., профессор кафедры зоотехнии ФГБОУ ВПО Калмыцкого государственного университета, г. Элиста.