

СОДЕРЖАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ТОКСИЧНОСТЬ ПОЧВЫ НЕФТЕШЛАМОНАКОПИТЕЛЕЙ «СОКОЛОВСКИЕ ЯМЫ», РАСПОЛОЖЕННЫХ В ВОДООХРАННОЙ ЗОНЕ РЕКИ КИЗАНЬ

Пюрбеева З.Ю.¹, Котельников А.В.¹

¹ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», Астрахань, e-mail: kotas@inbox.ru

На территории двух нефтешламонакопителей, расположенных в Астраханской области на берегу реки Кизань («Соколовские ямы»), исследовано содержание нефтепродуктов и методом биотестирования с использованием в качестве тест-объекта дафнии рода *Daphnia magna* Straus выполнена оценка токсичности почвы. Пробы анализировались из центральной и прибрежной части нефтешламонакопителей. Установлено, что содержание нефтепродуктов в грунте на территории исследованных объектов превышает допустимые концентрации. Отмечена вертикальная и горизонтальная неоднородность содержания загрязняющих веществ, имеющая свои особенности в каждом нефтешламонакопителе. Наиболее загрязненной нефтепродуктами является территория первого шламонакопителя. При этом для ямы № 1 наибольшее содержание нефтепродуктов было зарегистрировано на глубине 2 м, а во второй - на глубинах 1 и 4 м, где превышение допустимых норм составляло от 133 до 260 раз. Также отмечено высокое содержание нефтепродуктов на прилегающих территориях, особенно в районе первой нефтяной ямы. Содержание полициклических углеводородов (ацетафтена и флуорена) на поверхности шламонакопителей было значительно выше на территории ямы № 2, а на глубине 10 м – наоборот, и при этом наибольшая концентрация была характерна для аценафтена. Анализ токсичности почвенной вытяжки как с центральной, так и с прибрежной части первого и второго шламонакопителя выявил, что почва на всех исследованных участках обладает острой токсичностью. Для снижения токсичности среды до безопасного уровня необходимо ее десятикратное разбавление.

Ключевые слова: нефтепродукты, нефтешлам, «Соколовские ямы», токсичность почвы, биотестирование.

THE OIL CONTENT AND TOXICITY OF SOIL OF WASTE OIL PITS "SOKOLOVSKY PIT" LOCATED IN THE FLOODPLAINS OF THE RIVER KIZAN

Pyurbееva Z.Y.¹, Kotelnikov A.V.¹

¹Astrakhan State Technical University, Astrakhan, e-mail: kotas@inbox.ru

In two of waste oil pits located in the Astrakhan region on the Bank of the river Kizan ("Sokolovsky pit") studied the oil content and by the method of biotesting using as a test-object *Daphnia* the genus *Daphnia magna* Straus evaluated the toxicity of the soil. Samples were analysed from central and coastal part of the waste oil pits. The content of petroleum products in soil on the territory of the investigated object exceeds the allowable concentration. Marked vertical and horizontal heterogeneity of contaminants has its own peculiarities in each neftechemical. The most contaminated with petroleum products is the territory of the first slurry tank. Thus, for the pit No. 1 the highest oil content was registered at a depth of 2 m and the second at depths of 1 and 4 m, where the excess of admissible norms ranged from 133 to 260 times. Also was marked a high content of oil products in adjacent areas, especially in the area of the first oil pit. The content of polycyclic hydrocarbons (azatavan and Florina) on the surface of the tailings pond was significantly higher on the site pit No. 2, and at a depth of 10 m, on the contrary while the highest concentration was characteristic for acenaphthene. Analysis of the toxicity of the soil extracts from the central and coastal parts of the first and second slurry tank revealed that the soil in all the studied sites has acute toxicity. To reduce the toxicity of the environment to a safe level, you need a tenfold dilution.

Keywords: oil, oil sludge, «Sokolovsky pit», soil toxicity, biotesting.

В начале XX века на территории Астраханской области купцами Соколовым и Ассадулаевым были организованы земляные ямы для хранения отходов нефтепереработки, которые в дальнейшем получили название «Соколовские ямы». Эти ямы расположены на береговой части реки Кизань – одного из рукавов реки Волга. На протяжении длительного времени хозяин этих хранилищ неоднократно менялся. С 50-х годов XX века нефтеналивные

ямы более 40 лет эксплуатировались «Главнефтеснабом» для приема нефтесодержащих отходов после зачистки всех нефтебаз Астраханской области, а в последнее время «Соколовские ямы» оставались заброшенными и бесхозными. Ранее нефтепродукты из нефтяем частично откачивались и вывозились. Сведения о полной чистке емкостей за период их существования отсутствуют [4].

Близость шламонакопителей к реке и подверженность их затоплению в период половодья создают угрозу поступления нефтепродуктов в водотоки дельты реки Волга и далее в Каспийское море, что может нанести непоправимый ущерб уникальной экосистеме региона. Кроме того, в почвах нефть и нефтепродукты могут вызывать глубокие, необратимые изменения морфологических, физических, физико-химических и микробиологических свойств почв, а при сильной и очень сильной степени загрязнения могут провоцировать существенные изменения почвенного профиля и, как следствие, потерю плодородия и отторжение территории от сельскохозяйственного использования [13].

В связи с этим необходимы проведение регулярных мониторинговых исследований, разработка и реализация природоохранных мероприятий на данных объектах.

При оценке состояния окружающей среды особое значение имеют биологические тесты. Это обусловлено тем, что результаты химического анализа не всегда позволяют оценить истинную опасность тех или иных загрязнителей на среду обитания, прогнозировать последствия их воздействия на живые организмы. Загрязняющие вещества, попадая в окружающую среду, могут претерпевать в ней различные превращения, изменяя при этом свое токсическое действие. По этой причине целесообразно применять методы биотестирования [10; 11].

Целью исследования стало изучение содержания нефтепродуктов и полициклических ароматических углеводородов на территории шламонакопителей, а также оценка токсичности верхнего слоя грунта методом биотестирования.

Объект и методы исследования

Нефтешламонакопители «Соколовские ямы» расположены в Прикаспийской низменности, на территории Приволжского района Астраханской области в границе прибрежной защитной и водоохраной зоны р. Кизань, которая является источником хозяйственно-питьевого водоснабжения и водотоком высшей рыбохозяйственной категории. Северные границы обоих шламонакопителей непосредственно примыкают к береговой части реки, визуально определяется граница размыва стенок обвалования бывших шламонакопителей с выходом на дневную поверхность нефтешламов и замазученных грунтов, которые имеют прямой контакт с водным объектом. Ближайшая существующая

жилая застройка (частный жилой сектор) расположена на расстоянии 10 м от участка ямы № 2 и на расстоянии 160 м от участка ямы № 1. Расстояние между шламонакопителями – 360 м.

Шламонакопители представлены двумя земельными участками: яма № 1, $S = 9016 \text{ м}^2$ и яма № 2, $S = 8520 \text{ м}^2$. Сведения о глубине объектов отсутствуют.

Пробы отбирали в центральной и береговой части каждой ямы, а также с прилегающей территории, расположенной выше береговой линии. Отбор проб, их транспортировку и хранение осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ [1; 2], а также согласно рекомендациям методики определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний [6].

На территории каждого шламонакопителя (центр и береговая зона отдельно) с площади около 100 м^2 с профиля до 40 см и поверхности до 10 см отбирали по 10 проб, массой около 1 кг каждая, и готовили объединенную пробу. Далее пробы квартовали, отбирали 1/4 часть и делили ее на 9 квадратов. Из центра квадратов в стеклянную банку отбирали около 2 кг образца для проведения анализов.

Содержание нефтепродуктов на территории шламонакопителей оценивали до глубины 10 м при бурении инженерно-геологических скважин, содержание полициклических ароматических углеводородов (аценафтена и флуорена) – на поверхности и глубине 10 м. Было выполнено бурение по одной скважине в пределах нефтешламонакопителей № 1 и № 2 установкой УГБ-50М механическим ударно-канатным способом. Работа выполнена с привлечением материально-технической базы ФГУ «СевКасптехмордирекция». При бурении скважин пробы для анализа массой около 1 кг отбирали через каждый метр.

Содержание нефтепродуктов в образцах почвы, отобранных в исследуемом районе, определяли методом ИК-спектрометрии [7], оценку содержания полициклических ароматических углеводородов осуществляли согласно методике выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [8]. Анализ выполнен на базе аккредитованной лаборатории Государственного центра агрохимической службы (ФГБУ ГЦАС «Астраханский»).

Приготовление водной вытяжки из почв для биотестирования осуществляли согласно рекомендациям методики определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний [6].

В качестве тест-объекта были использованы дафнии рода *Daphnia magna* Straus. Культивирование и синхронизирование культуры *Daphnia magna* Straus выполнено в соответствии с методикой определения токсичности воды и водных вытяжек из почв,

осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний [6] в ФГБУ «ЦЛАТИ по ЮФО» - ЦЛАТИ по Астраханской области. В качестве контроля использовали среду выращивания дафний. Для анализа использовали исходную почвенную вытяжку и ее разбавление в двух- и десятикратном значении, время эксперимента составило 96 часов. Учет выживших особей проводили через 1, 6, 24, 48, 72, 96 часов. Выжившими считались особи, если они свободно передвигались в толще воды или всплывали со дна сосуда не позднее 15 с после его легкого покачивания.

Все исследования выполнены в трех повторностях.

При выполнении исследования в боксе для культивирования дафний контролировали и обеспечивали следующие условия для тест-объекта: температура в пробах – 20-22 °С, рН в пределах 7,0-8,2; освещенность 2000 лк лампами дневного света при фотопериоде 12+12 часов, аэрация воды до содержания растворенного кислорода около 6 мг/дм³.

Для определения токсичности (А) использовалась формула:

$$A = ((X_K - X_T) / X_K) \times 100\%,$$

где X_K – количество выживших дафний в контроле; X_T – количество выживших дафний в тестируемой воде.

При $A \leq 10\%$ тестируемая вода или водная вытяжка не оказывает острого токсического действия. При $A \geq 50\%$ тестируемая вода, водная вытяжка оказывает острое токсическое действие. Разбавление вытяжки использовали для расчета безвредной кратности разбавления тестируемой среды [5].

Полученные данные статистически обработаны с использованием критерия Стьюдента.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание в грунте нефтепродуктов. Результаты лабораторных исследований образцов почвогрунтов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание нефтепродуктов в поверхностном слое нефтешламонакопителей (мг/кг)

Наименование пробы	Нефтепродукты
Яма № 1 (середина)	916,2±229,1
Яма № 1 (береговая зона)	>100 000
Яма № 2 (середина)	610,7±152,7
Яма № 2 (береговая зона)	1117,8±279,4

Полученные данные свидетельствуют о том, что наиболее загрязненной нефтепродуктами является территория первой ямы, где в двух точках зафиксирован

повышенный уровень содержания нефтепродуктов – более 100 000 мг/кг. Территория второй ямы характеризуется меньшим, по сравнению с первым объектом, содержанием нефтепродуктов.

Для ямы № 1 наибольшее содержание нефтепродуктов было зарегистрировано на глубине 2 м и составило до 133 000 мг/кг грунта, что превышает ОДК, которое составляет 1000 мг/кг, в 133 раза, а во второй - на глубинах 1 и 4 м, где их количество достигало 260 000 мг/кг, что превысило ОДК в 260 раз.

На территориях, прилегающих к шламонакопителям, содержание нефтепродуктов составило $8096,4 \pm 2024,1$ мг/кг в районе ямы № 1 и $952,1 \pm 167,4$ мг/кг в районе ямы № 2. Такие показатели содержания нефтепродуктов характеризуют степень загрязнения земель химическими веществами как «умеренно опасная» и «опасная» [5].

Полициклические ароматические углеводороды являются важнейшим классом ксенобиотиков, воздействующих на природную среду и человека, что требует особого контроля к их содержанию в компонентах окружающей среды [12].

Результаты лабораторных испытаний проб грунтов показали, что на поверхности шламонакопителей содержание аценафтена и флуорена было значительно выше на территории ямы № 2 (табл. 2), а на глубине 10 м – наоборот, и при этом наибольшая концентрация была характерна для аценафтена.

Таблица 2

Содержание в грунтах полициклических ароматических углеводородов (мкг/кг)

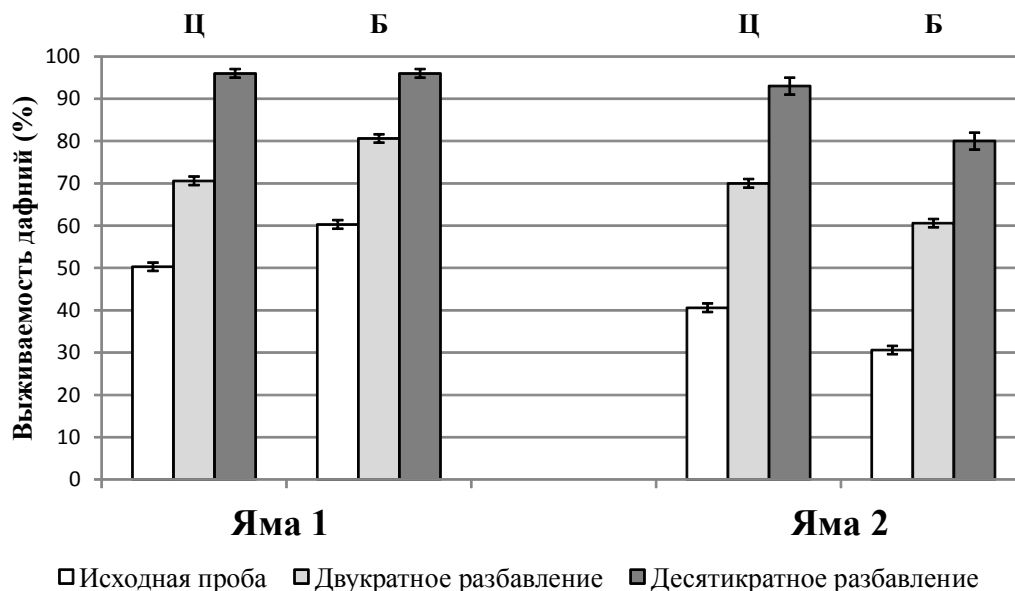
Точка взятия проб	Аценафтен		Флуорен	
	Поверхность	Глубина 10 м	Поверхность	Глубина 10 м
Яма № 1	$17,7 \pm 7,1$	$22,0 \pm 9,0$	$15 \pm 6,2$	$9,0 \pm 3,6$
Яма № 2	$62 \pm 25,0$	$11,0 \pm 4,0$	$70 \pm 28,1$	<6

Оценка токсичности почвы. В контрольной среде было зафиксировано 100%-ное выживание дафний. В пробах ямы № 1 самая низкая выживаемость дафний была зафиксирована в исходной вытяжке, приготовленной из почвы, взятой в ее центральной части, что составило около 50% (рис.). Это свидетельствует об острой токсичности среды. В вытяжке, приготовленной из почвы береговой зоны, выживаемость дафний была на 10% выше.

При двукратном разбавлении исходной вытяжки выживаемость дафний увеличилась в среднем на 20% как в пробах, приготовленных на основе почвы из центрального участка, так и береговой зоны. При этом в пробах из береговой зоны, как в случае с исходной вытяжкой,

выживаемость дафний была также на 10% выше по сравнению с пробами из центрального участка. Но при этом среда в обоих случаях еще проявляла токсические свойства.

Самая высокая выживаемость дафний была выявлена при десятикратном разведении исходной вытяжки. При этом в пробах из центральной и береговой зон шламонакопителей токсичность уменьшалась до безопасного уровня (смертность составляла около 4% в обоих случаях).



Выживаемость дафний в почвенных вытяжках

Ц – центральный участок Б – береговая зона

Таким образом, только при больших разбавлениях (в 10 раз) почвенная вытяжка не оказывала острого токсического действия на тест-объект. В исходной пробе и двукратном разбавлении вытяжка оказывала токсичное действие.

Более высокая выживаемость дафний в вытяжке из береговой зоны шламонакопителя может быть связана с ее близостью к воде (яма примыкает к руслу реки) и, как следствие – с более эффективным вымыванием токсических веществ из почвы.

Яма № 2 расположена дальше и выше от реки Кизань, в связи с чем результаты биотестирования почвенной вытяжки имели другие значения (рис.).

В исходной вытяжке, приготовленной из почвы береговой и прибрежной зоны, доля выживших дафний была менее 50%, что свидетельствует об остром токсическом эффекте среды. Причем количество погибших тест-объектов в вытяжке из почвы береговой зоны было на 10% больше по сравнению с центральным участком.

Двукратное разбавление исходной вытяжки значительно повышало выживаемость дафний (в 1,7 раза для центрального участка и в 2 раза для береговой зоны), однако токсичность среды в обоих случаях оставалась высокой.

Десятикратное разбавление исходной вытяжки обеспечивало безопасность среды только в случае с пробой, взятой из центральной части ямы.

Таким образом, токсичность почвы ямы № 2 в прибрежной части оказалась выше по сравнению с ее центральным участком.

Сравнительный анализ токсичности почвенной вытяжки разных участков первого и второго шламонакопителя выявил, что токсичность почвы на всех исследованных участках можно охарактеризовать как «острая токсичность». Вместе с тем пробы, взятые из центральной и береговой зоны ямы № 2, по своей токсичности были выше относительно аналогичных проб, взятых на территории ямы № 1. Наибольшая токсичность была отмечена для береговой зоны второй ямы, а наименьшая – для центрального участка первой. Выявленные отличия могут быть связаны с различным содержанием токсических веществ в почвах нефтешламонакопителей и их особенностями расположения относительно реки Кизань, воды которой могут способствовать вымыванию из почвы токсических веществ, особенно в период паводка.

Заключение

Результаты проведенных исследований выявили высокую степень загрязнения нефтепродуктами почвы и грунтов на территории расположения нефтешламонакопителей «Соколовские ямы». Превышения допустимого уровня по содержанию нефтепродуктов в некоторых участках составляет сотни раз. Кроме того, выявлена вертикальная и горизонтальная неоднородность содержания загрязняющих веществ, имеющая свои особенности в каждом нефтешламонакопителе. Наиболее загрязненной нефтепродуктами является территория первого шламонакопителя. При этом для ямы № 1 наибольшее содержание нефтепродуктов было зарегистрировано на глубине 2 м, а во второй - на глубинах 1 и 4 м. Также отмечено высокое содержание нефтепродуктов на прилегающих территориях, особенно в районе первой нефтяной ямы. Содержание полициклических углеводородов (ацетафтена и флуорена) на поверхности шламонакопителей было значительно выше на территории ямы № 2, а на глубине 10 м – наоборот, и при этом наибольшая концентрация была характерна для аценафтена.

Как следствие этого, на территории шламонакопителей зафиксирована высокая токсичность почв. Вместе с тем прямой зависимости степени токсичности почвы от количества содержащихся в ней нефтепродуктов выявлено не было. Общее содержание нефтепродуктов было больше в первой нефтяной яме, в то время как токсический эффект почвы был сильнее выражен в пробах, взятых в яме № 2. Это может быть связано с тем, что нефтешламы содержат не только нефтепродукты, но и ряд других веществ, обладающих

токсическими свойствами, которые по-разному распределены в исследуемых шламонакопителях.

В задачи данного исследования не входило изучение содержания других токсикантов в почвогрунтах нефтяных ям, но согласно исследованиям других авторов, занимающихся проблемами данных нефтешламонакопителей, в составе нефтешламов были обнаружены ртуть, свинец, мышьяк, кадмий и другие особо опасные вещества [3]. Очевидно, выявленный токсический эффект почв является обобщенным, возможно, синергичным действием всех находящихся в них загрязняющих веществ, что в очередной раз характеризует метод биотестирования как интегральный показатель оценки токсичности окружающей среды.

Кроме того, в результате исследования было установлено, что для снижения токсичности среды до безопасного уровня необходимо ее десятикратное разбавление. Санитарными правилами рекомендованы на таких землях проведение мероприятий по снижению уровня воздействия источников загрязнения почв и по снижению доступности токсикантов для растений, организация и ведение контроля за содержанием токсикантов в почвах, поверхностных и подземных водах [9].

Список литературы

1. ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. – М. : Изд-во стандартов, 2004. – 4 с.
2. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. – М. : Стандартинформ, 2008. – 3 с.
3. Зайцев В.Ф., Мельник И.В., Обухова О.В., Васильева Е.Г., Докучаев Д.Д., Денисов А.А. Современное геоэкологическое состояние Соколовских нефтям (Астраханская область) // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. «Географические науки и образование». – Астрахань, 2015. - С. 243-246.
4. Мельников Г.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2015. – № 1. – С. 84-93.
5. Методика определения острой токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по смертности дафний. - М. : АКВАРОС, 2011. – 45 с.
6. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний: ФР.1.39.2007.03222. – М., 2006. - 46 с.

7. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. – М., 1998. – 21 с.
8. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М., 2009. – 23 с.
9. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами : утв. Роскомземом 10.11.1993 г. и Минприроды РФ 18.11.1993 г.
10. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы: СанПиН 2.1.7.1287-03 : утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 17.04.2003 г. № 53.
11. Селивановская С.Ю. Биологические методы оценки токсичности отходов и почв / С.Ю. Селивановская, П.Ю. Галицкая. - Казань : Изд-во Казанского университета, 2011. - 96 с.
12. Христофоров О.В. Биотестирование водных вытяжек почв, подвергшихся воздействию выбросов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2013. – № 4. – С. 90-92.
13. Saranya K. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions / K. Saranya, T. Palanisami, V. Kadiyala, B.L. Yong, N. Ravi, M. Mallavarapu // Chemosphere. – 2017. – Vol. 168. – P. 944-968.
14. Weihang S. Ecotoxicity monitoring and bioindicator screening of oil-contaminated soil during bioremediation / S. Weihang., Z. Nengwu, C. Jiaying, W. Huajin, D. Zhi, W. Pingxiao, L. Yidan, S. Chaohong // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2016. – Vol. 124. – P. 120-128.