
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕХНОГЕННЫХ КАТАСТРОФАХ (РАЗЛИВ НЕФТИ)

*Г.П. Лапина¹, Н.М. Чернавская², М.Е. Литвиновский¹,
С.В. Сазанова¹*

¹ Тверской государственный университет, Химический факультет,
Кафедра биоорганической химии

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ),
Научно-исследовательский вычислительный центр (НИВЦ),
Лаборатория информатики

В 2001 году на территории Краснохолмского района Тверской области произошел аварийный выброс нефти на рельеф местности. В работе обсуждаются экспериментальные результаты комплексной физико-химической экспертизы по ряду важных параметров. Изучена неорганическая составляющая различных проб почвы в месте техногенной катастрофы и на различных расстояниях от нее. Определены значения следующих физико-химических характеристик: рН, буферность, загрязненность хлоридами и сульфатами, общая щелочность почвы. Определено качественное содержание ионов кальция, хлорида, сульфата. Найдено уменьшение содержания хлорид- и сульфат-ионов и увеличение содержания ионов кальция по мере удаления от места разлива. Рассчитана общая щелочность каждого из образцов для определения степени засоленности почвы в месте техногенной катастрофы.

In 2001 the emergency petroleum spill happened on the territory of Tver Region (Krasnoholmskiy district). In the article the experimental results of the complex physicochemical examination of series of important parameters are discussed. Inorganic components of the different soil samples in accident site and at different distances from it were studied. The values of following physicochemical characteristics were determined: pH, buffering, chlorides and sulfates contamination, total soil alkalinity. The qualitative content of calcium, chloride and sulfate ions was determined. It was found the decrease of the content of chloride and sulfate ions and the increase of the content of calcium ions with moving away from accident site. The total alkalinity of every soil sample for the determination of ground salinity degree was calculated.

Введение

В настоящее время при нарастающем техногенном загрязнении окружающей среды (ОС) активно увеличивается и спонтанное проявление чрезвычайных ситуаций. Наибольшую опасность создают разливы нефти ввиду большого вреда не только ОС, но и здоровью населения.

Поскольку очистка от таких загрязнений сложна и длительна, большую актуальность приобретает разработка четких и эффективных технологий ликвидации последствий загрязнения. Поэтому работы в этом направлении, как теоретические, так и экспериментальные, становятся необходимыми и актуальными.

В 2001 году на территории Краснохолмского района Тверской области произошел аварийный выброс нефти на рельеф местности. В данной работе приведены экспериментальные результаты комплексной физико-химической экспертизы по ряду важных параметров, а также дан общий обзор по опасности нефтяных загрязнений.

Литературный обзор

Нефть и нефтепродукты являются распространенными загрязнителями окружающей среды. Попадая в природные экосистемы, нефтяные углеводороды вызывают нарушение биологического равновесия в течение длительного

времени. Поэтому проблема предотвращения и ликвидации нефтяных загрязнений в почве и воде является весьма целенаправленной. Проблемы управления качеством ОС наиболее ярко проявляются на предприятиях нефтяного комплекса, особенно в условиях больших городов, так как огромная энергонасыщенность предприятий, образование и выбросы вредных веществ не только создают техногенную нагрузку на ОС, но и представляют реальную опасность для здоровья людей.

Примером могут служить предприятия топливно-нефтехимического профиля, специализирующиеся на выпуске топлив различного назначения, строительных материалов на битумной и полимерной основах, изделий из пластмасс. Для таких производств необходима разработка методов комплексного подхода к решению проблемы повышения уровня экологической безопасности и управления качеством ОС, включающая анализ опасности и оценку риска современного нефтеперерабатывающего производства. Необходима разработка и внедрение системы мониторинга ОС, основными задачами которого являются: слежение за качеством ОС, выяснение источников загрязнений, предупреждение возможных аварийных ситуаций и оперативное принятие мер по их устранению на базе многофакторных исследований и совершенствования технологических процессов.

В больших городах и окружающих населенных пунктах наибольший вред нефтяные загрязнения приносят почвам, поскольку именно почвы являются и депонентом, и донором загрязнений всех сред: водных и воздушных. В условиях города почвы подвергаются значительному техногенному загрязнению. Среди разнообразных поллютантов выделяются различные органогенные загрязнители, в том числе нефть и нефтепродукты, различные виды топлива, масла, битумы и др. Попадая в почву, они оказывают на ее гумусовое состояние существенное – как прямое, так и опосредованное – воздействие. Опосредованное воздействие заключается в значительном (вплоть до необратимого) изменении всех химических, физико-химических и физических свойств почвы. Это приводит к нарушению жизнедеятельности почвенной микробиоты и изменению всех процессов гумусообразования – гумификации, транс-

формации и минерализации почвенного органического вещества. Непосредственное влияние нефтезагрязнений проявляется в химическом взаимодействии углеводородов нефти с собственно почвенными гумусовыми кислотами, что вызывает изменения как фракционного состава гумусовых кислот, так и их химического строения и функциональных свойств.

В ряде работ [1, 2] были исследованы почвы из разных мест загрязнения: расположенные на транспортных территориях (гаража, автозаправочной станции, близ транспортных магистралей, в дворовых участках) и в качестве контроля – наименее загрязненные почвы лесопарковой зоны. Наиболее существенные изменения были выявлены на почвах, где загрязнению подвергался верхний слой, содержащий гумус.

Таким образом, во всех почвах, испытывающих техногенное загрязнение нефтью и нефтепродуктами, отмечено достоверное уменьшение содержания собственно гумусовых кислот, которые, как известно, составляют основу почвенного плодородия. При этом резко возрастает доля негидролизуемого остатка, то есть не извлекаемой в процессе фракционирования гумуса различными химическими экстрагентами части органических веществ, который в почвах естественных ландшафтов представлен гумином и гуминоподобными веществами: трудногумифицируемыми растительными остатками типа лигнинов, терпенов, воско-смола и битумов.

Почвы различных климатических зон неоднородно загрязняются и, соответственно, очищаются от нефтяных загрязнений. Это необходимо учитывать при рекультивации почв и по-разному оценивать процессы самоочищения.

В почвенно-климатических зонах и провинциях усиление накопления нефтепродуктов при их попадании в почву возрастает с юга на север, от песчаных почв к глинистым, от среднеувлажненных к переувлажненным, от обрабатываемых к целинным. С целью охраны и контроля качества земель, а также для разработки или подбора технологий, мероприятий и приемов, способствующих получению нормативно чистой продукции, необходима оценка по глубине и степени проявления показателей загрязнения. Уже разработаны критерии содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, облегчающие правильное их использование и восстановление,

безопасное проживание людей на загрязненной территории и получение нормативно-чистой растениеводческой продукции. Ранжирование загрязненных участков [3] производят согласно инструкции «Порядок определения ущерба от загрязнения земель химическими веществами» (1993) в зависимости от степени загрязнения (мг/кг): допустимая меньше ПДК; слабая 1000–2000; средняя 2000–3000; очень сильная больше 5000. На слабозагрязненных почвах всех типов и разного гранулометрического состава можно получить растениеводческую продукцию на производственные цели, фураж и семена без ограничений. Рекомендуются ограниченно использовать среднезагрязненные почвы, то есть возможно репрофилирование землепользования с обязательным контролем содержания загрязняющих веществ, увеличение доли многолетних трав в структуре посевных площадей. Сильнозагрязненные почвы исключают из хозяйственного применения и проводят профилактические мероприятия по их реабилитации. При загрязнении сельскохозяйственных угодий нефтью и нефтепродуктами на значимых площадях для их реабилитации и дальнейшего использования требуются, как правило, особая организация территории и система севооборотов, специальные технологии и структура посевных площадей, так как приходится выращивать ограниченные виды и сорта сельскохозяйственных культур.

Для отработки сценариев очистки почв разных климатических зон рассмотрим несколько примеров [4].

Химическое загрязнение болот нефтью и минерализованными водами, а также подтопление территорий приводит к изменению основных характеристик почвенного покрова болотных фитоцентров. Число видов в напочвенном покрове снижается в 1,5–3,0 раза, общее проективное покрытие видов – в 6 раз и более, а продуктивность наземной фитомассы напочвенного покрова – в 10–36 раз по сравнению с ненарушенными болотными фитоценозами. Урожайность ягод клюквы болотной *Oxycoccus palustris* Pers. на верховых олиготрофных болотах Среднего Приобья составляет 56,1 шт. на м². Под влиянием факторов нефтедобычи снижается урожайность ягод и уменьшается ягодоносная площадь, что приводит к значительным потерям

биологического урожая ягод клюквы болотной (от 38 до 100%).

Действие нефти отражается и на почвенной биоте, хотя некоторые виды биоты могут быть и очистителями. Как известно, в загрязненной почве происходят необратимые процессы, связанные с глубокими изменениями всех свойств почв в результате ухудшения ее физико-химических свойств и поглощения нефти почвенными агрегатами. Для понимания механизма действия нефти на почвенную биоту необходимо в первую очередь оценить роль отдельных компонентов нефти в ее суммарном повреждающем эффекте [5]. Так, легкие фракции нефти могут оказывать следующий эффект: при низких концентрациях не влияют на почвенную микробиоту; при высоких концентрациях действуют не только на почвенные микроорганизмы, но и на высшие растения и микроскопических почвенных животных; при более высоких концентрациях выступают как основной субстрат для углеводородоксилирующих микроорганизмов.

Таким образом, при попадании нефти в почву можно ожидать изменений как органической, так и неорганической составляющей почвы. Результатом этих изменений может быть взаимодействие компонентов почвы и нефти или продуктов ее деструкции. Это может привести к негативным изменениям естественного состава почвы.

В данной работе рассматривалось влияние нефти на неорганическую составляющую почвы.

Анализ образцов почвы проводился традиционно с изучением следующих характеристик: определение сухого остатка, влажности, водородного показателя, щелочности, буферности, качественное определение содержания некоторых видов ионов.

Обсуждение полученных экспериментальных данных

При загрязнении почвенного покрова нефтью рекомендуется, как правило, следующая схема исследования неорганической составляющей почвы, включающая:

1. измерение водородного показателя водных суспензий почв;
2. определение буферности почв по Аррениусу;

3. определение общей щелочности почв;
4. качественное определение содержания хлорид-ионов;
5. качественное определение содержания сульфат-ионов;
6. качественное определение содержания ионов кальция.

По этой схеме проанализированы 4 вида образцов почвы. Образцы почвы (пробы № 1 – № 4), взятые в районе техногенного воздействия на различных расстояниях от места катастрофы, были упакованы в пластиковые контейнеры. Пробы взяты по истечении 25-ти месяцев с момента техногенной катастрофы.

На рис. 1 представлена схема местности, на рельеф которой в результате техногенной катастрофы было выброшено два десятка кубометров нефтепродуктов, где № 1, 2, 3 и 4 – пробы почвы, взятые, соответственно, в эпицентре разлива нефти (ЭРН), на расстоянии 8 м от ЭРН в

сторону реки Тушанка, на расстоянии 100 м от ЭРН и на расстоянии 200 м от ЭРН, влево от нефтепровода 1.

Проанализируем данные исследуемых параметров.

1. По результатам определения водородного показателя, измеренным по [6], можно судить о закономерностях изменения этой величины (табл. 1).

Таблица 1. Результаты измерения водородного показателя различных образцов почв

№ пробы	Значение pH	Температура, °С
1	6,40	23,1
2	5,99	23,1
3	5,43	23,1
4	5,23	23,2

Видно, что по мере удаления образца от эпицентра разлива нефти значение водородного показателя снижается с 6,4 до 5,23, а, следовательно, увеличивается кислотность почвы. Обращает на себя внимание наибольшее значение pH, найденное в пробе № 1, – месте техногенной катастрофы.

Выявленные изменения значений pH почвенных проб позволяют сделать следующий вывод: исследуемые образцы почвы относятся к типу дерново-подзолистых [6]. На принадлежность анализируемых почв именно к этому типу указывают значения pH, меняющиеся в интервале от 3,0–4,0 до 5,5–6,5. По мере удаления образцов от эпицентра разлива нефти значения pH почв приближаются к норме, что можно объяснить меньшим количеством нефти, локализовавшимся на поверхности почвы, а, следовательно, меньшим воздействием техногенного фактора. По этой причине за образец сравнения принимаем образец № 4. По данным [7] допустимое изменение значений pH почвенных проб должно быть следующим: под действием различного рода воздействия на 50 м – изменение в 0,2 ед. pH. Более точно описать состояние почвы возможно, используя комплекс физико-химических методов исследований. Одним из информативных является метод определения буферности почв, по результатам которого складывается более четкое представление об

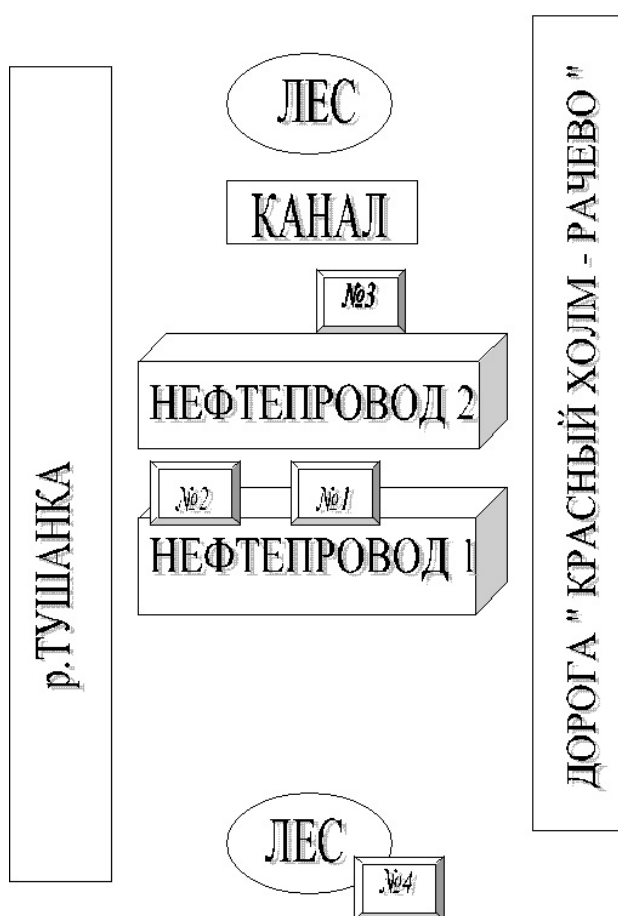


Рис. 1. Схематическое изображение территории нефтепровода «Ярославль–Кириши» Краснохолмского района Тверской области, на которой произошел аварийный выброс нефти

изменениях в образцах почвы, взятых на различных расстояниях от места техногенной аварии.

2. Судить о результатах измерения буферности можно лишь, имея в наличии графики буферности, которые дают полную информацию о площадях буферности и, соответственно, об экологическом состоянии почвы. По данным [8] малобуферные почвы имеют неустойчивую реакцию среды, быстро и значительно изменяющуюся, например, при выпадении дождей, поливах, внесении удобрений и других воздействиях. В ряде случаев это может отрицательно влиять на растения. По данным [9] почвы с высокой буферностью обеспечивают стабильные кислотно-основные условия для сельскохозяйственных культур. В связи с этим выяснение

буферности почв является важным параметром, позволяющим судить о пригодности почв для выращивания на них сельскохозяйственных культурных растений, то есть для земледелия.

В связи с этим были получены, построены и проанализированы кривые буферности, полученные на основе данных титрования 4-х типов образцов почв кислотой и щелочью (рис. 2–9). Образцом-стандартом был песок.

Проведем количественный анализ площади буферности различных проб почвы (табл. 2).

Видно, что площади буферности различаются для всех изученных образцов почвы, а именно, максимальная площадь буферности выявлена для образца почвы № 4, а минимальная – для образца почвы № 1. Это может свидетельствовать об изменениях со-

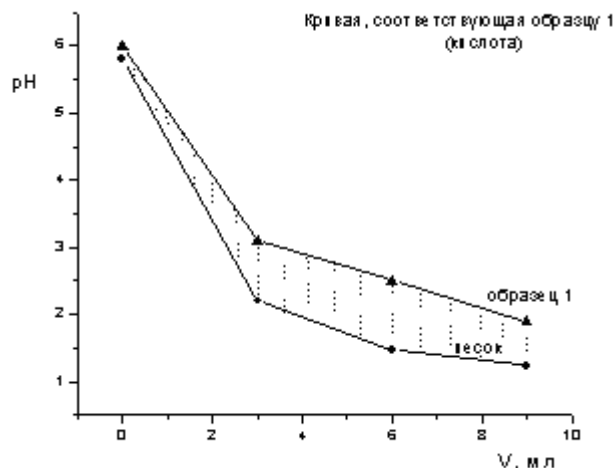


Рис. 2. Кривые титрования образца почвы № 1 и стандарта (песок) кислотой

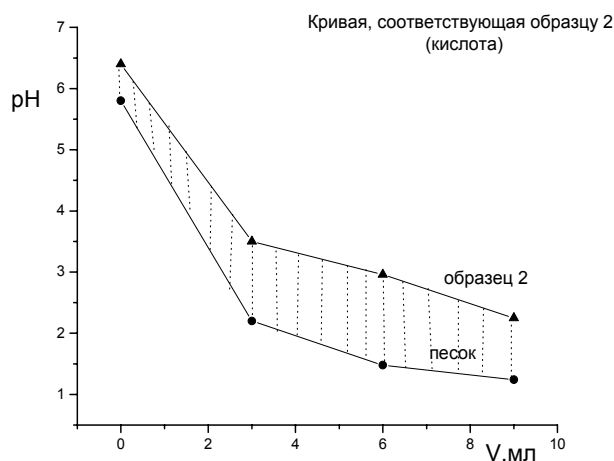


Рис. 3. Кривые титрования образца почвы № 2 и стандарта (песок) кислотой

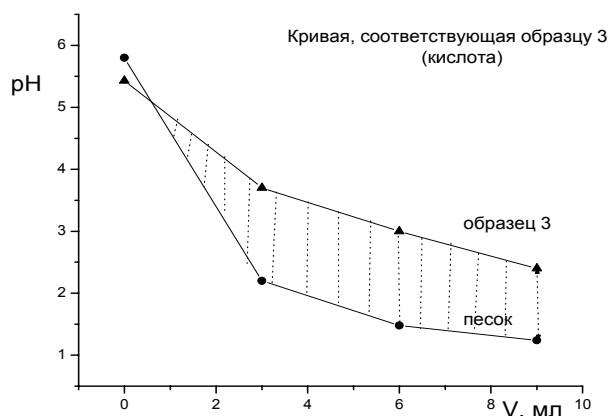


Рис. 4. Кривые титрования образца почвы № 3 и стандарта (песок) кислотой

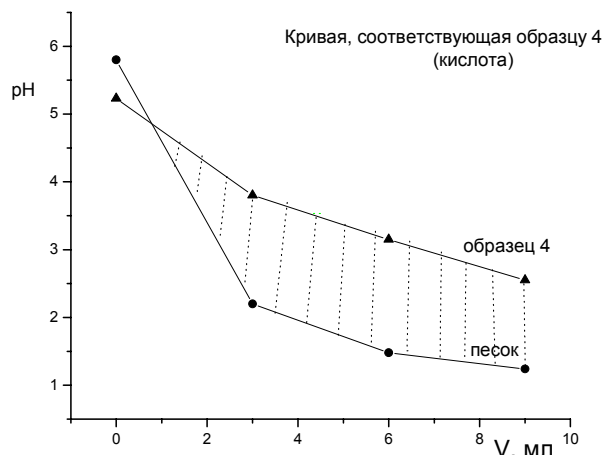


Рис. 5. Кривые титрования образца почвы № 4 и стандарта (песок) кислотой

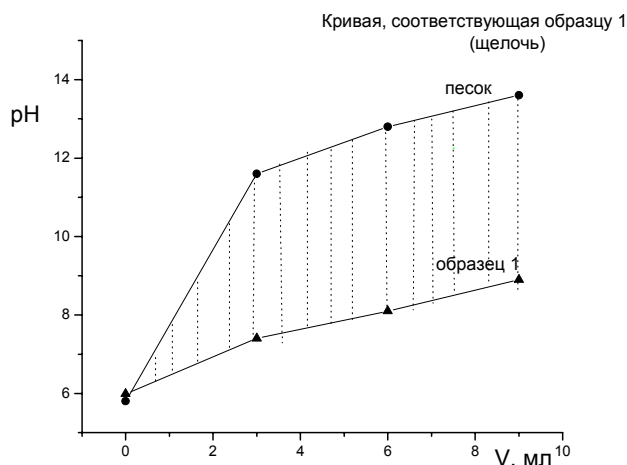


Рис. 6. Кривые титрования образца почвы № 1 и стандарта (песок) щелочью

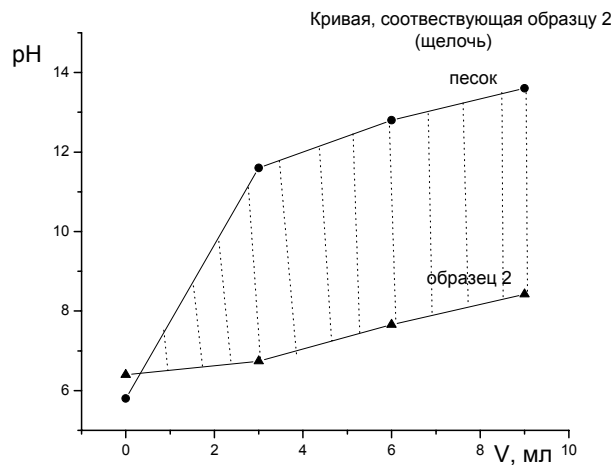


Рис. 7. Кривые титрования образца почвы № 2 и стандарта (песок) щелочью

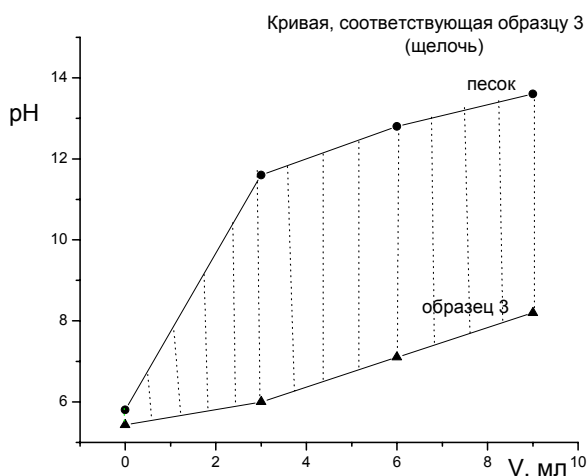


Рис. 8. Кривые титрования образца почвы № 3 и стандарта (песок) щелочью

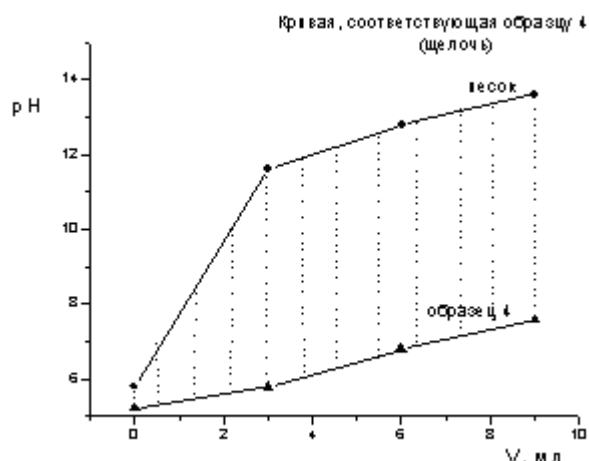


Рис. 9. Кривые титрования образца почвы № 4 и стандарта (песок) щелочью

стояния почвенного состава в зависимости от удаления от ЭРН.

Наиболее пригодной для сельскохозяйственных и других видов деятельности по данным оценки кривых буферности является почва, соответствующая образцу № 4, то есть наиболее удаленная от ЭРН. Известно, что почвы с высокой буферностью обеспечивают стабильные кислотно-основные параметры для создания благоприятных условий роста и развития сельскохозяйственных культур.

Однако результатов только этого метода недостаточно для полной оценки состояния окружающей природной среды. Для характери-

стики почвы необходимо определение такого показателя, как общая щелочность почв, по результатам которого можно судить о степени засоленности и, соответственно, о пригодности почвы к каким-либо видам деятельности и о ее использовании.

3. При определении и расчете общей щелочности по [10] получены следующие данные:

$$A = \frac{HCO_3 \% 100}{61} = \text{мэкв на 100 г почвы,}$$

где A – содержание гидрокарбонат-ионов в миллиэквивалентах.

Из данных табл. 3 видно, что образец № 1 является наиболее подверженным засолению,

так как на 100 г образца почвы приходится наибольшее количество мэкв гидрокарбонат-ионов, составляющее 0,036.

На основе полученных результатов можно выделить различные степени засоленности почв. Причиной этого может быть накопление

органических кислот, содержащихся в нефти, попавшей в почвенные образцы.

4. Далее определяли содержание сульфат-, хлорид-ионов и ионов кальция. О содержании хлорид-, сульфат-ионов и ионов кальция можно судить по данным, приведенным в табл. 4–6.

Таблица 2. Количественная оценка кривых буферности

№ образца почвы	Площадь, соответствующая титрованию щелочью, см ²	Площадь, соответствующая титрованию кислотой, см ²
1	12,36	6,04
2	12,98	7,23
3	13,25	8,17
4	13,41	8,41

Таблица 3. Содержание ионов HCO₃⁻ в различных образцах почвы

№ образца почвы	Количество H ₂ SO ₄ , пошедшее на титрование, мл	Содержание ионов HCO ₃ ⁻ , мэкв на 100 г почвы
1	1,8	0,036
2	1,1	0,022
3	0,5	0,01
4	0,2	0,004

Таблица 4. Оценка примерного содержания ионов хлора в анализируемых пробах почвы

№ пробы	Внешний вид осадка	Примерное содержание ионов хлора, мг/л
1	Выпавший хлопьевидный осадок, через 1 ч 30 мин	50–100
2	Осадок в виде слабой мути появился через 1ч 30 мин	1–10
3	Не обнаружено	Не обнаружено
4	Не обнаружено	Не обнаружено

Таблица 5. Оценка примерного содержания сульфат-ионов в анализируемых пробах почвы

№ пробы	Внешний вид осадка	Примерное содержание сульфат-ионов, мг/л
1	Выпавший хлопьевидный осадок, через 2 ч 40 мин	30–60
2	Осадок в виде слабой мути появился через 3 ч 10 мин	5–20
3	Не обнаружено	Не обнаружено
4	Не обнаружено	Не обнаружено

Таблица 6. Оценка примерного содержания ионов кальция в анализируемых пробах почвы

№ пробы	Внешний вид осадка	Примерное содержание ионов кальция, мг/л
1	Осадок в виде слабой мути появился через 1 ч 50 мин	20–40
2	Осадок в виде слабой мути появился через 1 ч 30 мин	50–70
3	Осадок в виде слабой мути появился через 1 ч 10 мин	90–120
4	Выпавший хлопьевидный осадок, через 40 мин	120–150

Определение содержания именно этих ионов было выбрано по причинам, которые указаны в [9]: сульфат- и хлор-анионы относятся к классу вредных по [11], так как именно эти ионы при связывании с гидрокарбонат-ионом и поливалентными катионами (например, Al^{+3}) образуют соли, определяющие степень засоленности почв, а ионы кальция оказывают положительное влияние на флору. Их содержание влияет на рост, физиологический и биохимический состав растений, а именно, чем выше содержание ионов кальция, тем благоприятнее развитие флоры. В данной работе получены полуколичественные данные о содержании ионов, свидетельствующие о том, что ионы Cl^- и SO_4^{2-} оказывают пагубное влияние, особенно, в зависимости от их концентрации. Более точные выводы можно сделать, основываясь на данных, приведенных в табл. 4 и 5.

Ионы хлора обнаружены только в пробах № 1, № 2 (табл. 4). Полученные экспериментальные данные можно объяснить тем, что именно эти пробы отбирались на территории, которая находится в радиусе наибольшей аккумуляции нефти. Как видно из данных табл. 5, сульфат-ионы обнаружены только в пробах № 1 и № 2.

Альтернативный характер изменений был найден для ионов кальция.

Выводы

1. Изучена неорганическая составляющая различных проб почвы в месте техногенной катастрофы и на различных расстояниях от нее.

Определены значения следующих физико-химических характеристик: pH, буферность, загрязненность хлоридами и сульфатами, общая щелочность почвы [12, 13].

2. На основе определения буферности показано, что в зоне ЭРН (проба № 1 и проба № 2) обнаружена неустойчивая среда почвы, а, следовательно, эти образцы являются непригодными для сельскохозяйственной и других видов хозяйственной деятельности (площадь буферности минимальная). В месте изъятия проб почвы № 3 и № 4 возможна их дальнейшая реабилитация.

3. Определено качественное содержание ионов кальция, хлорида, сульфата. Найдено уменьшение содержания хлорид- и сульфат-ионов и увеличение содержания ионов кальция по мере удаления от ЭРН, что можно объяснить различными концентрациями локализации нефти в изученных образцах почв.

4. Рассчитана общая щелочность каждого из образцов, которая позволяет определить степень засоленности почвы в месте техногенной катастрофы.

Таким образом, была изучена неорганическая компонента различных образцов почвы. Однако для окончательных выводов необходимо продолжить исследование, которое будет включать изучение органической составляющей почвенных образцов.

Список литературы

1. Ларионов, В.И. Моделирование разливов нефти при разгерметизации нефтепровода // Вопросы безопас-

- ности объектов нефтегазового комплекса: Сборник научных трудов. – М.: ЦИЭКС, 2004. – С. 14–21.
2. Бакина, Л.Г., Орлова, Е.Е., Орлова, Н.Е. Изменение гумусового состояния городских почв под влиянием нефтезагрязнения // Доклады конгресса «Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности». СПб, 2000. – Т. 2, № 3. – С. 185–187.
 3. Прокашева, М.А. Охрана и реабилитация почв при загрязнении нефтью и нефтепродуктами // Агрехим. вестн. – 2000. – № 2. – С. 27–29.
 4. Казанцева, М.Н., Гашев, С.Н., Казанцев, А.П. Влияние нефтедобычи на состояние и продуктивность живого напочвенного покрова и *Oxusoccus palustris* Pers. верховых болот Среднего Приобья // Растит. ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 44–48.
 5. Феоктистова, В.С. Угледородоокисляющая активность почвенной микрофлоры в процессе биодеструкции высоковязкой нефти // Пробл. регион. экол. – 2000. – № 8. – С. 185–186.
 6. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970.
 7. Гилленбард, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1989.
 8. Практикум по почвоведению / Под ред. Ю.Г. Челышнина. – М., 1984.
 9. Лозановская, И.Н. и др. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 1998.
 10. Физико-химические методы исследования почв / Под ред. Н.Г. Зырина, Д.С. Орлова. – М., 1980.
 11. Горбунов, Н.И. Минералогия и физическая химия почв. – М.: Наука, 1978.
 12. Ежова, К.С., Литвиновский, М.Е., Сазанова, С.В., Лапина, Г.П., Чернавская, Н.М. Влияние техногенной катастрофы на комплекс физико-химических характеристик воды, почвы и растений // Тез. докл. XV Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 85-летию УрГУ им. Горького. Екатеринбург, 2005. – С. 252.
 13. Лапина, Г.П., Васильева, Л.Ю., Уткина, К.С., Литвиновский, М.Е., Сазанова, С.В. О критериях оценки техногенных загрязнений окружающей среды // Сб. матер. Девятой Всерос. науч. конф. «Наука. Экология. Образование». Краснодар, 2004. – С. 43–44; Уткина, К.С., Литвиновский, М.Е., Сазанова, С.В. Физико-химические характеристики воды в месте техногенной катастрофы // Тез. докл. XIV Рос. студ. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2004. – С. 84.