



## НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 631.41

### СОДЕРЖАНИЕ БЕНЗАПИРЕНА В ПОЧВЕННОМ ПОКРОВЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ CONTENT OF BENZOPYRENE IN SOIL LAYER OF A PETROLEUM REFINING PLANT

**А.А. Околелова<sup>1</sup>, А.С. Мерзлякова<sup>2</sup>, В.П. Кожевникова<sup>3</sup>**  
**A.A. Okolelova<sup>1</sup>, A.S. Merzliakova<sup>2</sup>, V.P. Kozhevnikova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет, Россия, 400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, 28

<sup>2</sup> ООО ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка, Россия, 400029, г. Волгоград, ул. 40 лет ВЛКСМ, 55

<sup>3</sup> ООО «Технопроект НВТИСИЗ», Россия, 400120, г. Волгоград, ул. Елецкая, 108

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University, 28 Lenin Ave., Volgograd, 400005, Russia

<sup>2</sup> «LUKOIL-Volgogradneftepererabotka», LLC, 55 40 years VLKSM St, Volgograd, 400029, Russia

<sup>3</sup> «Tekhnoprojekt NVTISIZ», LLC, 108 Eletskaia St, Volgograd, 400120, Russia

E-mail: allaokol@mail.ru

*Ключевые слова:* бензапирен, ПДК, почвы, концентрация загрязняющих веществ, рекреационная зона, геохимический фон.

*Key words:* benzopyrene, maximum concentration limit, soils, concentration of the polluting substances, a recreational zone, a background.

*Аннотация.* Бензапирен (БП) относят к 1 классу опасности, канцерогенно активным соединениям, продукт неполного сгорания (пиролиза) органических соединений, входит в состав продуктов переработки угля, нефти (тяжелые фракции). Объектом исследования послужил почвенный покров окрестностей ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка».

В зависимости от удаления от источника выбросов были выделены следующие зоны: рекреация, фон, жилые массивы, санитарно-защитная зона, промзона, полигоны захоронения твердых и вязких отходов, пруд-накопитель. Содержание бензапирена максимально в почвенном покрове полигонов и превышает ПДК в 7.7 раза. Концентрация БП в почвенном покрове промзоны в 9 раз ниже, чем на полигонах, превышение ПДК локально. В почвах санитарно-защитной зоны и жилого массива превышение ПДК бензапирена не выявлено, концентрация составляет соответственно 0.006 и 0.010 мг/кг.

*Resume.* Benzpyrene is a substance of the first grade of danger, a carcinogenic substance and product of incomplete burning (pyrolysis) of organic compounds. Benzpyrene is a part of products of coal refinery and oil refinery (smoking fractions). The object of the research is the soil layer of the surroundings of LLC "LUKOIL-Volgogradneftepererabotka" plant. The following zones were determined depending on their distance from the source of pollution: recreation, background zone, housing blocks, buffer area, industrial zone, areas for solid and viscous waste disposal and a storage pond. The highest density of benzpyrene is that in the soil layer of disposal sites. It is seven times higher than the threshold limit value (TLV). Benzpyrene density in the soil layer of industrial zone is nine times lower than that of disposal sites, the threshold limit value is overrun only in some locations. No TLV excess of benzpyrene was discovered in the soil of buffer area and of housing blocks, its density is 0.006 and 0.001 mg/kg accordingly.

### Введение

К самым многочисленным поллютантам органического происхождения относят продукты неполного сгорания, среди которых выделяют макроциклические углеводороды ароматические (МУА). В эту группу входит около 500 соединений. К самыми опасным, по определению Американского агентства охраны среды, относят шестнадцать, из которых в Европе чаще всего встречаются: бензапирен, флуорантен, бензофлуорантены (b, k, g, h, i), индено[1,2,3-c,d]пирен [Мажайский, Желязко, 2003; Мажайский, 2008].

Самым опасным считается вторичное испарение МУА из почвы и их ассимиляция из воздуха наземными частями растений. Способность к растворению МУА зависит от их молекулярной массы. Малые молекулы лучше растворяются в воде.



Прочным органическим соединениям свойственны лиофобность, слабая растворимость в воде, низкая фугитивность и длинный (более 10 лет) период полураспада. Как указывает А. Starek [1996], в почве период полураспада оценивается в пять лет. М. Kawano с соавторами [2000] считают, что ксенобиотики в почве подвергаются следующим превращениям: адсорбции на органической и илистой частицах, вымыванию, испарению в атмосферу, выносу биотой, инфильтрации в нижележащие горизонты, а также различным видам деградации – биологической, химической, фотолизу.

Загрязнение почв МУА не является необратимым процессом. Микроорганизмы (бактерии и грибы) участвуют в их трансформации, небольшое количество МУА подвергается физико-химическому распаду. В почвах с высоким содержанием органических соединений отмечена большая сорбция МУА и их замедленный распад [Maliszewska-Kordybach, 1993].

Естественная эмиссия МУА в биосфере составляет 30–60 млн. т в год. Природные источники – вегетационные процессы некоторых организмов, процессы гниения, пожары. Причины антропогенной эмиссии – неполное сгорание горючего, испарение жидкого топлива, пиролиз органических соединений во многих промышленных процессах. МУА также входит в состав нефти. Основные источники – угольная и металлургическая промышленность, ТЭС, печи, транспорт и даже табачный дым [Мажайский, Желязко, 2003; Нейтрализация ..., 2008].

Источниками бензапирена (БП) могут быть отработавшие газы автомобильных двигателей, органические вяжущие материалы, используемые при строительстве дорог, шины [Пшенин, 2003]. О.Н. Горбцова с соавторами [2006] изучая ряд типичных для степной зоны растений Ростовской области (овсюг обыкновенный, полынь горькая, пырей ползучий, мышей зеленый, просо куриное, пастушья сумка, вьюнок полевой, марь белая, амброзия полынно-лиственная, подорожник большой) установили, что источником высокого содержания 3,4-бензапирена является не корневое питание, а атмосферное загрязнение.

В Польше допустимая концентрация МУА в охраняемых территориях составляет 20 мг·кг<sup>-1</sup>. В непахотных почвах Швеции их концентрация составила 15 мг·кг<sup>-1</sup>, в пахотных угодьях Японии – не превышала 1 мг·кг<sup>-1</sup>, вблизи заводов, производящих конденсаты и другие электрические устройства – 510 мг·кг<sup>-1</sup> [Kupper et al., 2003].

БП составляет 2–10% от общего количество МУА, но его токсичность наибольшая. Это соединение образуется в процессе пиролиза, а, значит, и сгорания любого вида горючего. Его содержание в сырой нефти составляет 2.8 мг·кг<sup>-1</sup>, в свежем и переработанном двигательном масле – соответственно 0.27 и 35 мг·кг<sup>-1</sup> [Kupper et al., 2003].

Большое значение имеют и способы определения БП в почве. БП экстрагируют из почвы субкритической водой, омылением при температуре 250°C. Авторы указывают, что степень извлечения данными методами составляет около 74%. Снижение температуры до 230°C понижает выход продукта до 38%, при повышении до 270°C – до 50%, так как при этом происходит частичное разложение 3,4-бензапирена. Сложность определения 3,4-бензапирена (1,2-бензапирен, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) состоит в том, что он образует многокомпонентные связи и плотно связан с матрицей [Другов, Родин, 2000, 2013].

Предельно допустимая концентрация 3,4-бензапирена в почвах составляет 0.02 мг/кг. В Дании [Edelgaard et al., 2003] почва считается не токсичной, если содержание БП не превышает 0.1 мг/кг (soil ecotoxicity quality criterium), при концентрации выше 1.0 (cleanup level) – рекомендуют проводить ремедиацию. В Нидерландах ПДК (maximum permissible concentration) БП в почве составляет 0.052 мг/кг [Ларина, 2010].

Федеральный закон о защите почв Германии используют нормативы, в зависимости от вида нагрузки: для почв детских площадок содержание БП принимают равным 2 мг/кг, жилых зон – 4, парков – 10, промышленных зон – 12 [Federal Government, 1999].

Предложенная Г.В. Мотузовой и О.С. Безугловой градация по уровню загрязнения почвы этим токсикантом как допустимый уровень оценивает его содержание в почве ниже ПДК, как низкий – от ПДК до 0.1, средний – от 0.1 до 0.25, высокий – от 0.25 до 0.5 и очень высокий – выше 0.5 мг/кг [Мотузова, Безуглова, 2007].

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования послужил почвенный покров промышленной зоны ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка» и его окрестностей, расположенных в пределах городской черты Волгограда, в Красноармейском районе (рис. 1). Проектная мощность – 6 млн. т/год. На сегодняшний день, после реконструкции, проведенной в 2010 г., она достигает 10.9 млн. тонн перерабатываемой нефти. На предприятии перерабатывают только малосернистую нефть, с содержанием серы не более 0.6% [Околелова и др., 2013]. Контроль содержания БП в почвах проводили летом 2012 г.

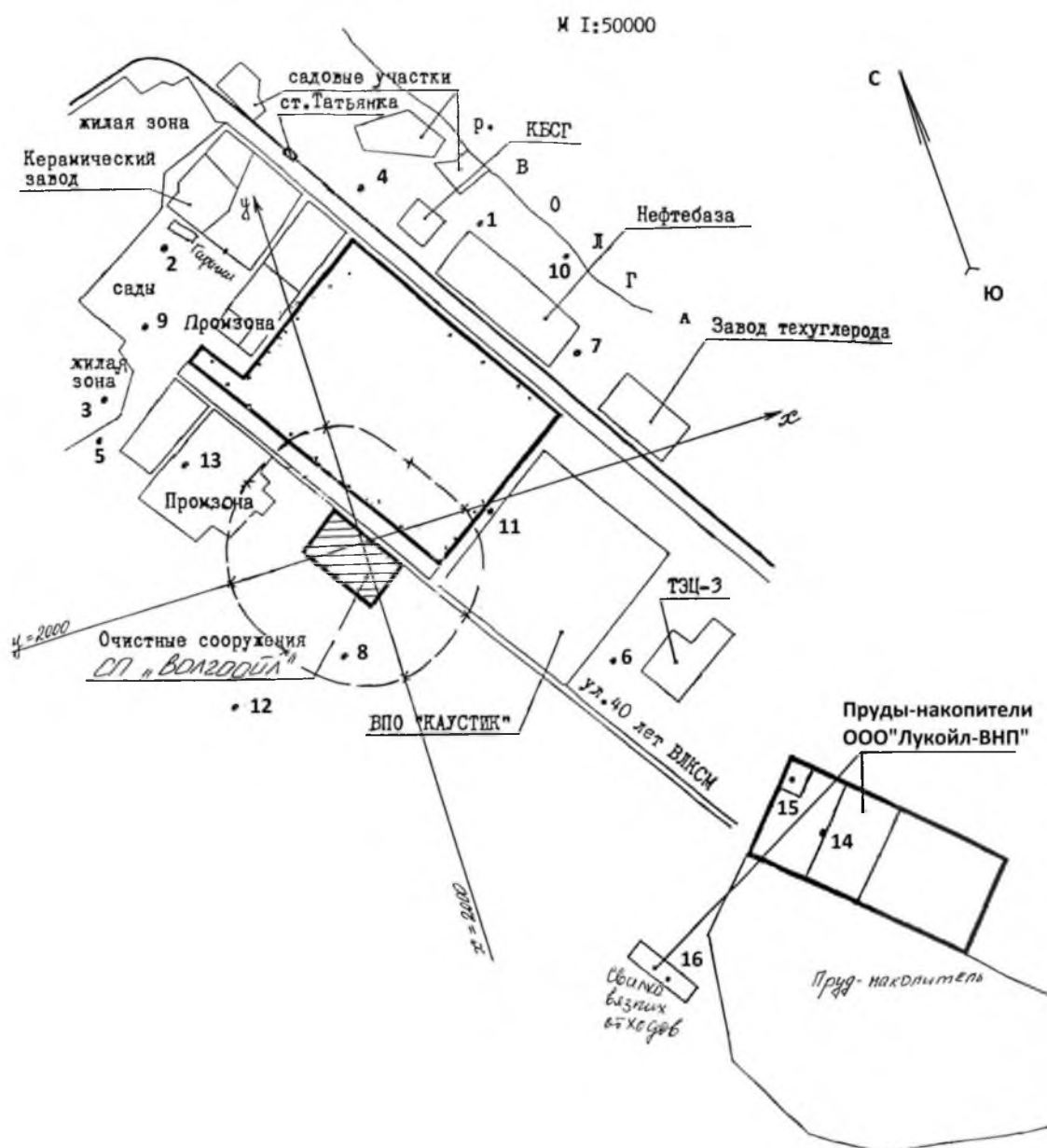


Рис. 1. Схема зонирования объектов исследования  
 Fig. 1. Scheme of zoning of objects of research

В районе расположения нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) естественный почвенно-растительный покров практически не сохранился, хотя есть участки, где нарушения менее значительны. Характеризуя почвенно-растительный покров в целом, можно говорить лишь о зонально-региональной принадлежности. В настоящее время почвенно-растительный покров находится под значительным антропогенным прессингом. Непосредственно на исследуемой площадке его естественный облик утрачен вследствие планировки территории, возведения эстакад, резервуаров и т. д. Растительный покров очень обеднен и представлен в основном рудеральными видами. Наличие сажевого налета, хлорозы, некрозы и другие визуальные признаки загрязнения на надземных частях растений на период исследования не обнаружены. Район расположения предприятия относится к зоне полупустынных степей, подзоне светлокаштановых степей Ергенинской возвышенности и Донской равнины.

Непосредственно на НПЗ естественный почвенный покров не сохранился. При первоначальном строительстве был произведен большой объем земляных работ – планировка всей площадки, сооружение наземных объектов и подземных коммуникаций. Почвы НПЗ подвергаются погребению и перемешиванию с инородными компонентами.



Почвенная толща площадки претерпела значительные изменения и представляет собой перемешано-насыпные культурные отложения тяжелого гранулометрического состава с трансформированным профилем, в некоторых местах с антропогенными включениями (куски щебня, металлической проволоки, строительный мусор и т. д.).

Мы разделили исследуемые объекты по зонам следующим образом: рекреация, фон (дачный массив, расположенный в 2 км от предприятия); жилые массивы (1–2 км, 3 объекта); санитарно-защитная зона (менее 1 км, 11 объектов); территория предприятия, промзона (12 объектов); полигоны захоронения твердых и вязких отходов, пруд-накопитель. Отбор проб и подготовку почв к анализам проводили согласно ГОСТу 17.4.4.02-84. Пробы почв отбирали методом конверта с глубины 0–20 см, из 5 проб делали одну. Был обследован почвенный покров у трех водоблоков, у каждого было отобрано 5, 10 и 15 проб соответственно, у газофакельного хозяйства и очистных сооружений за флотаторами – по 15, в окрестностях ремонтно-механического цеха, установки по производству присадок и очистки масел фенолом – по 10, у остальных объектов – по 5. Характеристика почвенного покрова и его морфологические характеристики описаны нами ранее [Околелова и др., 2013, 2014].

Массовую долю бензапирена в почвах определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ФР.1.31.2005.01725). Метод измерения основан на экстракции БП из почвы хлористым метиленом, концентрировании экстракта, очистке на колоночной хроматографии, хроматографическом разделении, регистрации сигнала компонентов с использованием флуоресцентного детектора, идентификации БП на хроматограмме по времени удерживания и расчете его массовой доли с использованием градуировочной зависимости по пику (ПНДФ 16.1:2.2.2:3.39-03). Анализы проводили в аккредитованном испытательном Центре ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии по Волгоградской области».

Определение массовой концентрации бензапирена осуществляется методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием. Пробоподготовка состоит из этапов отбора пробы, высушивания образца до постоянного веса, измельчения высушенной пробы в ступе до гомогенного порошка, экстракции пробы гексаном в конической колбе с использованием УЗ-ванны (ультразвуковые), фильтрования экстракта с помощью одноразового шприца через фильтрующую насадку PTFE, добавления к заданному объему фильтра 5 объемных процентов этилацетата, очистки смеси методом твердофазной экстракции на картриджах Strata Silica Si-1, сборе элюата.

Для хроматографического анализа бензапирена использовали изократическую высокоэффективную жидкостную хроматографическую систему «Стайер» с флуориметрическим детектированием. Предварительно готовили градуировочные растворы из ГСО (государственный стандартный образец) раствора бензапирена в гексане или из ГСО раствора бензапирена в ацетонитриле (растворитель отдувают, перерастворяют стандартный образец в гексане); проводят пробоподготовку; подготавливают к работе прибор.

Используя установленное программное обеспечение – «МультиХром для Windows XP» в отчете или над пиком (в зависимости от установок опций «ВИД») по окончании измерения автоматически определяли результат в виде концентрации БП в пробе, введенной в хроматограф (но не в исходном образце, взятом для исследования).

### Результаты и их обсуждение

Целью работы было оценить состояние территорий, испытывающих многолетнее техногенное воздействие предприятия нефтегазохимического комплекса, основным загрязняющим компонентом которого являются выбросы, содержащие продукты переработки и неполного сгорания углеводородного сырья.

Бензапирен (БП) относят к 1 классу опасности, канцерогенно активным соединениям, классу полиядерных ароматических углеводородов (ПАУ), его молярная масса 252.32 г/моль. БП – продукт неполного сгорания (пиролиза) органических соединений, входит в состав продуктов переработки угля, нефти (тяжелые фракции). Ниже приведены результаты его определения в почвенном покрове промзоны, полигонов, санитарно-защитной зоны, жилого массива и рекреационной зоны (табл. 1, 2).

Из анализа таблицы 1 видно, что в окрестностях полигона и пруда-накопителя концентрация БП превышает ПДК в 7–8 раз. В промзоне содержание бензапирена в почвах превышает ПДК около очистных сооружений (0.025), водоблоков (0.023), равна ПДК (0.02 мг/кг) в почвенном покрове трубопроводов и установки по производству присадок, близка к таковой на территории селективной очистки масел фенолов и реагентного хозяйства (0.019 мг/кг). Вблизи остальных объектов концентрация БП изменяется в диапазоне от 0.014 (ремонтно-механический цех) до 0.005 (резервуарный парк по хранению товарной продукции).



Таблица 1

Table 1

**Содержание 3,4-бензпирена в почвах промзоны и полигонов, при P=0.95**  
**The maintenance of a 3,4-benzpiren in soils of an industrial zone and grounds, at P=0.95**

№ п/п	Объект	3,4-бензпирен, мг/кг	Δ
1	Газофакельное хозяйство	0.015	0.040
2	Трубопроводы	0.020	0.040
3	Установка селективной очистки масел фенолом	0.019	0.040
4	Водоблоки (№1-3)	0.023	0.011
5	Реагентное хозяйство	0.019	0.011
6	Ремонтно-механический цех	0.014	0.040
7	Резервуарный парк топливного блока	0.013	0.040
8	Резервуарный парк маслблока:	0.010	0.030
9	Резервуарный парк по хранению товарной продукции	0.005	0.030
10	Очистные сооружения: площадки за флотаторами	0.025	0.040
11	Установки по производству присадок	0.020	0.040
	Среднее в почвах промзоны	0.017	
12	Полигон твердых отходов	0.164	0.018
13	Пруд-накопитель	0.142	0.018
	Среднее в почвах полигонов	0.153	

Таблица 2

Table 2

**Содержание 3,4-бензпирена в почвах рекреационной зоны, жилого массива и санитарно-защитной зоны, при P = 0.95**  
**The maintenance of a 3,4-benzpiren in soils of a recreational zone, the inhabited massif and sanitary protection zone, at P = 0.95**

№ п/п	Объект	3,4-бензпирен, мг/кг	Δ
1	Рекреационная зона, фон	0.005	0.002
2	Школа № 71	0.005	0.002
3	Станция водоочистки	0.005	0.002
4	Пос. Керамический	0.008	0.002
	Среднее по СЗЗ	0.006	
5	Овощная база	0.011	0.003
6	Стела «Волгоград»	0.011	0.003
7	ДК «Царицын»	0.005	0.002
8	Нефтебаза	0.021	0.003
9	Автобусная остановка	0.005	0.002
10	Причалы	0.007	0.002
11	Автобаза	0.011	0.003
	Среднее по жилому массиву	0.010	

Анализ данных, приведенных в табл. 2 показал, что в почвах рекреационной зоны (фон), жилого массива и объектах СЗЗ только в окрестностях нефтебазы содержание бензпирена соответствует ПДК (0.02 мг/кг), в остальных объектах превышений нами не зафиксировано.

**Выводы**

1. Содержание бензпирена максимально в почвенном покрове полигонов и превышает ПДК в 7.7 раза.
2. Концентрация БП в почвенном покрове промзоны в 9 раз ниже, чем на полигонах, превышение ПДК локально.
3. В почвах санитарно-защитной зоны и жилого массива превышение ПДК 3,4-бензпирена не выявлено. Его средняя концентрация составляет соответственно 0.006 и 0.010 мг/кг.
4. В почвенном покрове рекреационной зоны концентрация бензпирена равна 0.005 мг/кг.

**Список литературы**

**References**

1. Горобцова О.Н., Назаренко О.Г., Минкина Т.М., Борисенко Н.И., Яроцук А.В. 2005. Роль почвенного покрова в миграции и аккумуляции полициклических ароматических углеводородов при техноген-



ном загрязнении. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 1: 73–79.

Gorobtsova O.N., Nazarenko O.G., Minkina T.M., Borisenko N.I., Yaroshchuk A.V. 2005. The role of soil layer in the migration and the accumulation of benzene hydrocarbons in cases of man-caused pollutions. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Severo-Kavkazskiy region. Estestvennye nauki*, 1: 73–79. (in Russian)

2. Друтов Ю.С., Родин А.А. 2000. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб, 250.

Drugov Ju.S., Rodin A.A. 2000. *Jekologicheskie analizy pri razlivah nefti i nefteproduktov* [Ecological analyses during spills of oil and petroleum products]. Saint-Petersburg, 250. (in Russian)

3. Друтов Ю.С., Родин А.А. 2007. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов: практическое руководство. М., Изд-во «БИНОМ. Лаборатория знаний», 424.

Drugov Ju.S., Rodin A.A. 2007. *Analiz zagrjaznennoj pochvy i opasnyh othodov: prakticheskoe rukovodstvo* [Analysis of spoiled soil and dangerous waste products]. Moscow, Izd-vo «BINOM. Laboratorija znanij», 424. (in Russian)

4. Ларина В.М. 2010. Проблемы нормирования органических загрязняющих веществ в почвах. Органо-минеральная матрица почв. В кн.: XIII Докучаевские молодежные чтения. Материалы Всероссийской научной конференции (Санкт-Петербург, 1-4 марта 2010 г.). СПб: 83–84.

Larina V.M. 2010. Issues of norm-setting for organic contaminants in soils. Organic and mineral matrix of soils. In: XIII Dokuchaevskie molodezhnye chtenija. Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii (Sankt-Peterburg, 1-4 marta 2010 g.) [XIII youth reading Dokuchaeva name. Proceedings of the Scientific Conference (St. Petersburg, 1–4 March 2010)]. Saint-Petersburg, 2010: 83–84. (in Russian)

5. Мажайский Ю.А., Желязко В.И. 2003. Экологическое обоснование технологий реабилитации загрязненных земель. Земледелие, 2: 6–9.

Mazhayskiy Yu.A., Zhelyazko V.I. 2003. Ecological grounds for the technology of contaminated soils rehabilitation. *Zemledelie*, 2: 6–9. (in Russian)

6. Мажайский Ю.А. (общ. ред.). 2008. Нейтрализация загрязненных почв. Рязань, МФ ВНИИГИМ, 528.

Mazhayskiy Ju.A. (gen. ed.). 2008. *Nejtralizacija zagrjaznennyh pochv* [Neutralization of contaminated soils]. Ryazan, MF VNIIGIM, 528. (in Russian)

7. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. – М., Гуадеамус: Академический проспект, 2007: 238.

Motuzova G.V., Bezuglova O.S. 2007. *Ekologicheskij monitoring pochv* [Ecological monitoring of soils]. Moscow, Guadeamus, 238. (in Russian)

8. Окоделова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Мерзлякова А.С. 2013. Оценка состояния почвенного покрова в зоне деятельности нефтехимического предприятия. Проблемы региональной экологии, (5): 59–61.

Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Merzlyakova A.S. 2013. Assessment of the state of soil in the area of the petrochemical enterprise. *Problemy regional'noy ekologii* [Regional environmental issues], (5): 59–61. (in Russian)

9. Окоделова А.А., Желтобрюхов В.Ф., Егорова Г.С., Кастерина Н.Г., Мерзлякова А.С. 2014. Особенности почвенного покрова Волгоградской агломерации. Волгоград, ВГАУ, 224.

Okolelova A.A., Zheltobryukhov V.F., Egorova G.S., Kasterina N.G., Merzlyakova A.S. 2014. *Osobennosti pochvennogo pokrova Volgogradskoy aglomeratsii* [Features of soil Volgograd agglomeration]. Volgograd, VGAU, 224. (in Russian)

10. Пшенин В.Н. 2003. Актуальные вопросы оценки загрязнения почвенного покрова вблизи автомагистралей. В кн.: Экологизация автомобильного транспорта. Труды Всероссийского научно-практического семинара. СПб., МАНЭБ: 83–88.

Pshenin V.N. 2003. Topical issues of pollution assessment of soil near highways. In: *Jekologizacija avtomobil'nogo transporta. Trudy Vserossijskogo nauchno-prakticheskogo seminar* [Greening road transport. Proceedings of the All-Russian scientific-practical seminar]. Saint-Petersburg, MANEB: 83–88. (in Russian)

11. Federal Government. 1999. Federal soil protection and contaminated site ordinance (BBodSchV). *Federal Law Gazette*, (1): 1554–1582.

12. Kawano M., Brudniowska B., Falandysz I., Wakimoto T. 2000. Polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne w glebach w Polsce. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 51 (1): 15–28.

13. Kupper T., Bachmann H., Becker K., Brandli T., Daniel O., Mayer J., Stadelmann F. 2003. Project organic pollutants in compost and digestate in Switzerland. Available at: <http://www.energyinst.org.uk/content/files/ukrefining.pdf> (accessed 18 February 2013)

14. Maliszewska-Kordybach B. 1993. Trawalosc wielopierscieniowuch weglowodorow aromatycznych w glebie. *Wyd. IUNG, H(4)*, Pulawy, 81.

15. Starek A. 2001. Polichlorowane bifenyle – toksykologia – ryzyko zdrowotne. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 52 (3): 187–201.