Власов Д.В.[1], Голованов Д.Л.[2], Кошовский Т.С.[1], Малахов Г.А.[1], Минасян Т.Э.[1], Хлынина А.В.[3], Чекменева Н.А.[1], Ястребова Л.В.[1]
[1]студент; [2]ст. преп., к.г.н; [3]вед.инженер, географический факультет Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

ИНДИКАЦИЯ ПО СНЕЖНОМУ ПОКРОВУ ВОЗДЕЙСТВИЯ ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС» НА ЛАНДШАФТЫ ПРИГОРОДА г. ЯРОСЛАВЛЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА

Аннотация

Проанализированы пути техногенного воздействия нефтеперерабатывающего завода г. Ярославль. В качестве индикатора геохимического воздействия использовался снежный покров – однородная депонирующая среда, чутко отражающая степень загрязнения атмосферного воздуха. Анализировался макросостав снеговых вод, их pH и минерализация, содержание бенз(а)пирена и нефтепродуктов во взвеси и талой воде. Оценивалась поставка загрязнителей из атмосферы на единицу площади. В работе было применено биотестирование нефильтрованных снеговых вод. Результаты анализировались статистическими и геоиформационными методами.

Ключевые слова: загрязнение, снежный покров, экогеохимия, бенз(а)пирен
Keywords: pollution, snow cover, ecogeochemistry, benzo(a)pyrene

Введение. Территории городов являются сосредоточением на ограниченных площадях большого числа жителей, объектов производства и транспорта. Это влечёт за собой появление проблем различного характера, в том числе и экологического. Среди них, в первую очередь, выделяются проблемы загрязнение воздуха выбросами автотранспорта и промышленных объектов, содержащих различные поллютанты (CO, SO_2, NO_x, пыль, содержащиеся в пыли тяжёлые металлы, нефтепродукты (НП) и т.д.) [11, 36; 12, 15]. Наибольшему воздействию подвержен воздух крупных по численности населения городов (так как много автотранспорта) и больших промышленных городов, к числу которых можно отнести и Ярославль. На территории Ярославля располагается нефтеперерабатывающий завод (ОАО «Славнефть-ЯНОС»), в выбросах которого содержатся CO, SO_2, NO_x, пыль и т.д. Проблемами воздействия Ярославского нефтеперерабатывающего завода (ЯНПЗ) на ландшафты уже занимались: экспедиции под руководством И.А. Павленко [8, 195], а также экспедиции Научного Студенческого Общества в 1990-е годы под руководством П.П. Кречетова и А.П. Садова. Однако в настоящее время в связи с изменением экологической политики ЯНПЗ назрела необходимость обновления данных о воздействии предприятия на окружающую среду города.

Объект и методы исследования. Зимняя экспедиция Научного Студенческого Общества кафедры геохимии ландшафтов и географии почв проходила с 28 января по 6 февраля 2010. В экспедиции приняли участие студенты 3-5 курсов. Целью экспедиции была эколого-геохимическая оценка по снежному покрову загрязнения ландшафтов г. Ярославля и его пригородов, находящихся в сфере влияния ЯНПЗ. В связи с этим, были поставлены следующие задачи: 1) выявить закономерности воздействия ЯНПЗ; 2) охарактеризовать выявленные геохимические аномалии; 3) определить зоны максимума выпадений и максимума концентраций нефтепродуктов (НП) и бенз(а)пирена (БП); 4) оценить возможность применения биотестирования в рамках поставленной цели; 5) выявить зоны, подверженные наибольшему экологическому риску. Анализ вредного воздействия включает характеристику геохимических и биогеохимических потоков

вещества в изучаемых загрязнённых ландшафтах по сравнению с фоновыми [1, 28]. В рамках работы упор делался на количественную оценку поставки поллютантов в депонирующую среду (снежный покров) из транзитной среды (атмосферный воздух).

В качестве объекта исследования выступали ландшафты г. Ярославля и его пригородов, находящиеся в сфере влияния ЯНПЗ. Завод расположен в Южном промышленном узле г. Ярославля на расстоянии 5 км от южной границы города на Московском шоссе. ЯНПЗ является современным предприятием топливно-масляного профиля. Предприятие перерабатывает нефть трех основных типов: западно-сибирская (84,3%), татарская (5,0%), удмуртская (10,7%). В соответствии с [5] нефть сернистая, со средним содержанием серы 1,6–2,0%.

Для Ярославля характерны невысокие скорости ветра (3-4 м/с) и довольно значительная повторяемость штилей. Максимум штилей приходится на август (до 10% случаев). Для холодного периода повторяемость штилей меньше, одновременно увеличиваются средние скорости ветра [6, 24]. Перенос загрязнителей в северном и северо-восточном направлениям в зимнее время усиливается не только из-за преобладания ветров южного и юго-западного румбов, но и из-за большей скорости ветров именно этих направлений (рис. 1).

Отбор проб снега производился при помощи пластиковой трубы с площадью сечения 20см^2 на всю глубину снежного покрова в наиболее репрезентативных точках в автономных позициях на различном удалении от ЯНПЗ по северному и южному лучам (рис. 1). Для получения осреднённых характеристик отбиралось 10 колонок, которые объединялись в одну пробу, растапливались и фильтровались для получения фильтрата и твёрдой взвеси. Фильтрование производилось на предварительно взвешенные фильтры (синяя лента) на фильтровальной установке Куприна. В полевой экспресс-лаборатории определялось содержание взвеси. Значения pH и минерализации талых снеговых вод измерялись в нефильтрованной пробе. Кроме того, нефильтрованная проба отбиралась на биотестирование.

На камеральном этапе в лаборатории определялись: макросостав снеговых вод, содержание БП и НП во взвеси, биотестирование талой снеговой воды. Результаты анализировались статистическими и геоиформационными методами.

Макрокомпонентный состав талых снеговых вод определялся в Эколого-геохимическом научно-образовательном центре МГУ. Катионы (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}) определялись студентами атомно-адсорбционным методом под руководством Е.А. Шахпендерян, анионы (SO_4^{2-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, HCO_3^{-}) – методом жидкостной хроматографии под руководством Е.В. Терской и Л.В. Добрыдневой.

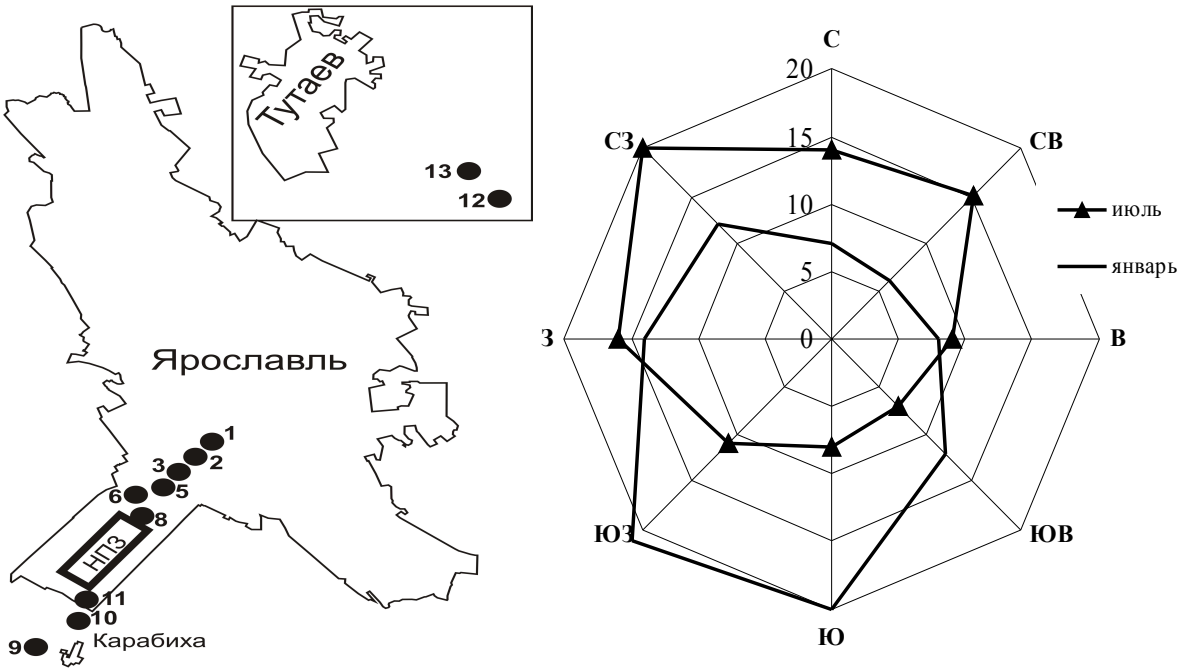

Рис. 1 Схема отбора проб и роза ветров для г. Ярославля

Содержания НП и БП измерялись студентами под руководством Н.И. Хлыниной в Лаборатории углеродистых веществ биосферы географического факультета МГУ методом спектрофлуориметрии при низких температурах (спектроскопия Э.В. Шпольского).

Биотестирование талой снеговой воды проводилось под руководством д.б.н. Л.П. Ворониной на кафедре агрохимии факультета почвоведения МГУ. В данном исследовании применялись семена редиса красного с белым кончиком, рекомендованного как достаточно точный и простой в измерении метод [7, 5]. Редис отличается высокой энергией прорастания, сравнительно малым запасом питательных веществ в семени, более чётким реагированием на токсичные вещества в растворе [7, 5]. Семена редиса на фильтровальной бумаге в чашке Петри в количестве 15 штук смачивались снеговой водой. Для каждой пробы делалось три повторности. Кроме снеговой воды, производился контроль, также в тройной повторности, с дистиллированной водой. Подготовленные семена ставились на 72 часа в инкубатор с постоянной влажностью и температурой (22^{o}C). В конце срока проводилось измерение длины корня редиса, что более чутко отражает токсичность по сравнению с измерением массы, и рассчитывалась средняя длина корня пробы, исключая непроросшие семена. Также оценивался разброс значений по среднему квадратичному отклонению.

На основе полученных данных о содержании взвеси была рассчитана пылевая нагрузка: P=m*n/(l*0,002), где m – масса взвеси на фильтре, г; n – количество отобранных труб снега в точке; l – количество дней снегостава; 0,002 – диаметр трубы, м^2. Затем были высчитаны нагрузки НП и БП: Q=P*C, где C – концентрация НП или БП во взвеси, нг/г [9, 376; 10, 69]. Значения пылевой нагрузки сравнивались с фоновой пылевой нагрузкой, установленный для равнинной континентальной территории умеренных широт, удаленных от урбанизированных зон (около 10 кг/км^2) [10, 25].

Полученные данные о концентрациях БП в талой снеговой воде и во взвеси сравнивались соответственно с существующими ПДК БП в водах и почвах. ПДК БП в водах составляет 5,0 нг/л [3], в почвах – 20,0 нг/г [4].

Результаты полевых исследований. Минерализация, pH, макросостав снеговой воды, поставка пыли. Полученные данные показывают, что величина pH слабо меняется на исследованной территории (от 4,75 до 5,57). Снижение pH относительно фонового значения (pH=5,6) указывает на подкисление снежного покрова. Низкие

значения pH характерны для участков, максимально близких к ЯНПЗ (т.6), для южного луча, где не сказывается подщелачивающее влияние городских аэрозолей. Самые низкие значения проявились в районе Менделеевского завода (МНПЗ) в городе Тутаев (тт.12-13). По мере приближения к городу значения pH закономерно повышаются (рис. 2).

Минерализация снеговой воды варьирует достаточно сильно: от 50 мг/л до 180 мг/л, что свидетельствует о присутствии в снеговом покрове достаточно больших количеств пыли, часть которой при таянии снега растворяется и переходит в раствор.

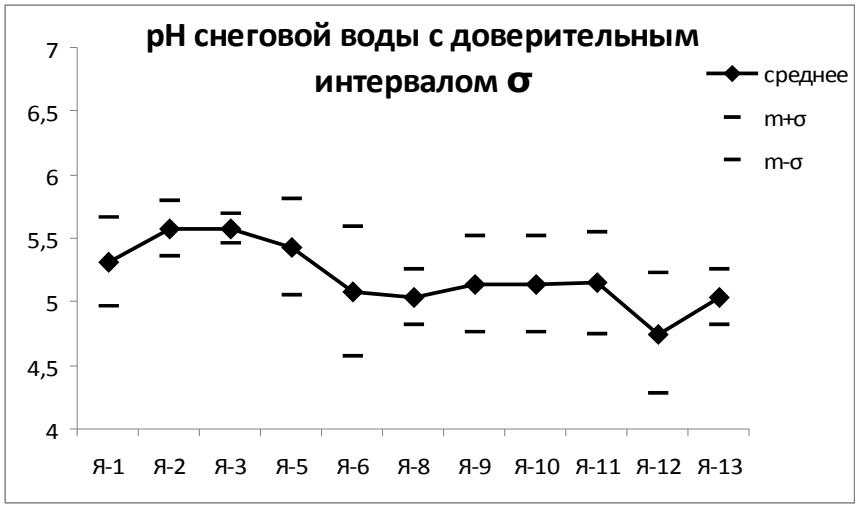

Рис. 2 Значения pH снеговой воды (на основании полевых измерений)

Поставка пыли на снеговой покров изменяется следующим образом. При удалении от источника выбросов объёмы поставляемой пыли возрастают (до максимальных значений примерно на расстоянии 2 км), а затем при дальнейшем удалении медленно снижаются. Минимальная поставка пыли составила 283 кг/км^2 в сутки, что в 28 раз выше фона. Максимальная же поставка пыли зафиксирована на удалении от ЯНПЗ примерно на 2 км и равнялась 1132 кг/км^2 в сутки, что в 113 раз выше фонового значения.

Преобладающим катионом в точках 1, 3-6, 10, 11 и 13 был Ca^{2+} (от 22 до 38% суммы ионов), в точках 2, 8 и 9 – Na^+ (от 25 до 27% суммы ионов), и только в т.12 – K^+ (25%). Особо стоит отметить, что содержание кальция превысило 12,5% во всех точках (табл. 1). Состав анионов варьировал сильнее, однако для всех точек (кроме т.12) содержание нитратов превышало 10%, а в некоторых случаях – и 20% (тт.5 и 10). Хлоридов в точках 1, 2, 8, 9, 11, 12 было более 10%. Содержание сульфатов в среднем оказалось около 10% во всех точках, кроме т.12 (19%). Особое внимание стоит уделить содержанию гидрокарбонатов: их содержание было более 10% в точках 3, 5, 6, 10 и 13 (поступление карбонатной и гидрокарбонатной пыли со стройплощадок города и т.д.). Максимальные доли хлоридов отмечены в точках 1, 2, 8 и 9, нитратов – 3, 5, 10, 11, а гидрокарбонатов – 6, 12 и 13.

Таблица 1

Результаты определения ионного состава снеговых вод (мкг-экв/л)

№	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Я-1	29	1	13	10	95	52	31	29
Я-2	34	0	43	7	68	49	33	34
Я-3	39	2	9	10	21	55	43	39
Я-5	31	0	6	5	17	59	26	31
Я-6	23	0	6	2	7	17	9	23
Я-8	33	18	70	5	130	66	43	33
Я-9	36	1	43	5	81	61	36	36

Я-10	29	0	10	3	22	49	16	29
Я-11	23	4	16	8	41	63	36	23
Я-12	21	12	7	41	17	0	23	21
Я-13	50	2	3	15	1	37	15	50

Наибольшими долями от суммы анионов характеризовались сульфаты, нитраты и гидрокарбонаты в точках 3, 5, 6 и 10, расположенных на некотором удалении от факела выбросов ЯНПЗ, в то время как точки 8 и 11 в непосредственной близости от предприятия и точки 1 и 9 на большом удалении от него показали высокое содержание хлоридов (то есть влияние выбросов ЯНПЗ были намного слабее). Это объясняется способностью к выпадению твёрдых (пылевых) частиц на некотором удалении от источника (дальность зависит от размера частиц).

Корреляция между содержанием NO_3^- и SO_4^{2-} незначительная (r=0,66), поскольку учитывается влияние различных производств (действующий ЯНПЗ, закрытый МНПЗ, выбросы автотранспорта) с разным соотношением NO_x и SO_2 в выбросах. Если в расчете коэффициента корреляции не учитывать точки 12 и 13 (близ МНПЗ), тогда связь будет значительная (r=0,80), что может служить подтверждением того, что ЯНПЗ является основным поставщиком NO_3^- и SO_4^{2-} на прилегающие территории.

Подщелачивающую роль играет гидрокарбонатная пыль (поступающая со стороны города). Однако значения pH показывают (рис. 2), что её влияние невелико. Более-менее отчётливо влияние карбонатной пыли наблюдается в точках 3 и 5 (максимальные значения pH, высокие содержания HCO_3^-, а также высокие содержания SO_4^{2-}). Таким образом, точки 3 и 5 попадают в зону перекрытия влияния как выбросов ЯНПЗ, так и пылевых карбонатных осаждений города.

При сравнении отношения SO_4^{2-} к Cl^- в растворе растаявшего снега с аналогичным показателем в морской воде видно, что во всех точках отношение в снеге было в 3-7 (тт.1, 2, 8, 9, 10), 9-21 (тт.3, 5, 6, 11, 12) и 126 раз (т.13) выше, что может служить индикатором антропогенного загрязнения сульфатами.

Таким образом, основными загрязняющими веществами, содержащимися в выбросах ЯНПЗ, являются SO_2 и NO_x. Измеренные концентрации NO_3^- и SO_4^{2-}, рассчитанные в экв-% показывают, что большее значение в загрязнении территории играет NO_3^-. Это может быть объяснено тем, что нефти, используемые на ЯНПЗ, содержат относительно мало серы, газоулавливающие установки ЯНПЗ достаточно сильно сокращают долю SO_2 в суммарных выбросах предприятия (затем SO_2 идёт на производство H_2SO_4), однако побочными продуктами переработки нефти являются NO_x, содержащиеся в большом количестве в факелах выбросов предприятия.

Бенз(а)пирен и нефтепродукты. Многие из полициклических ароматических углеводородов, в частности, бенз(а)пирен, являются сильными канцерогенами, поэтому в настоящее время анализам их содержания в компонентах ландшафтов уделяется особое внимание [2, 3]. При анализе полученных результатов содержания НП и БП в талой снеговой воде и во взвеси можно сделать следующие выводы (табл. 2). Наибольшее содержание НП (более 5000 мкг/г) характерно для точек, расположенных на некотором удалении от дорог (т.1) и в санитарной зоне ЯНПЗ (т.3). Содержания БП максимальны возле ЯНПЗ (тт.5 и 6).

В талых снеговых водах концентрации БП не превышают предельно-допустимые концентрации и изменяются от 0,01 до 0,67 ПДК. Содержание же БП во взвеси талой снеговой воды в некоторых точках превышает ПДК. Превышение в 4,5 раза характерно для пробы из парка «Нефтяник», в 5,2 и 6,6 раза – для точек близ ЯНПЗ (в том числе и в санитарной зоне ЯНПЗ), и в 1,9 раза – в точке, расположенной на расстоянии 1 км к югу от ЯНПЗ. Наибольшие поступления НП характерны для территорий, расположенных близ ЯНПЗ (т.11), для рекреационных районов (т.3 близ села «Карабиха» и т.9 в парке

«Французский»), а также для высокоинтенсивных пригородных агроландшафтов долины реки Которосль и дачных участков в санитарной зоне ЯНПЗ.

Таблица 2

Концентрации НП и БП в талых снеговых водах и взвеси, а также величина их поставки из атмосферы

№ точки	Содержание во взвеси		Содержание в талой снеговой воде		Доля ПДК БП		Поставка за холодный период (декабрь-январь)	
	НП, мкг/г	БП, нг/г	НП, мкг/л	БП, нг/л	вода	взвесь	НП, мг/м^2 в сутки	БП, нг/м^2 в сутки
Я-1	5300	90	130	2,27	0,45	4,50	8	145
Я-2	3300	1	70	0,02	0,01	0,05	4	1
Я-3	8800	1	270	0,03	0,01	0,05	17	2
Я-5	460	105	10	2,48	0,50	5,25	0,7	158
Я-6	620	131	10	1,55	0,31	6,55	0,5	99
Я-8	1440	1	30	0,02	0,01	0,05	2	1
Я-9	4340	1	170	0,04	0,01	0,05	11	3
Я-10	616	38	50	3,37	0,67	1,90	3	215
Я-11	520	1	340	0,66	0,13	0,05	22	42
Я-12	280	2	30	0,21	0,04	0,10	2	13
Я-13	4320	1	130	0,03	0,01	0,05	8	2

Таким образом, зоны максимума выпадений и максимума концентраций НП и БП пространственно разобщены, что связано с многофазностью промышленных аэрозолей. Наибольшему экологическому риску подвержены дачные участки, расположенные в санитарной зоне ЯНПЗ. Также высок риск для жителей южной части города Ярославля, находящейся на расстоянии 2-3 км к северо-западу от ЯНПЗ по преобладающему направлению розы ветров.

Биотестирование талых снеговых вод исследуемых проб указывает на высокую неоднородность биогенных свойств отобранных снеговых вод (табл. 3). По сравнению с контролем, выращивание которого проводилось в дистиллированной воде, редис в опробованных снеговых водах испытывает дополнительное стимулирование роста корня. Средние длины корня в опробованных водах достигают 6,5-6,9 см, в контрольном – 4,5 см.

Таблица 3

Результаты биотеста по длине корня редиса красного с белым кончиком

Образец		Средняя длина корня, см	Стандартное отклонение (σ), см	Cv, %
Северное направление от НПЗ Ярославля	4 км к СВ от НПЗ	4,8	-	-
	3,3 км к СВ от НПЗ	6,6	4,1	62
	2,5 км к СВ от НПЗ	6,2	3,3	53
	2 км к СВ от НПЗ	6,0	2,6	44
	0,6 км к СВ от НПЗ	6,0	3,3	55
	200 м к СВ от НПЗ	6,9	-	-
Юго-западное направление от НПЗ Ярославля	5 км к Ю от НПЗ	6,5	-	-
	1,5 км к Ю от НПЗ	5,4	2,9	55
	100 м к Ю от НПЗ	6,0	3,2	54
Тутаев	800 м к Ю от НПЗ	4,5	-	-
	100 м к З от НПЗ	6,2	-	-

Контроль	Дистиллированная вода	4,5	2,3	52

Сравнение распределения средней длины корней (табл. 3) с полученными данными по макрокомпонетному составу вод приводит к выводу, что основным влияющим фактором на редис является содержание нитрат-ионов. Действительно, минимальному содержанию NO_3^- (<0,001 мг/л) в снеге близ Тутаева соответствует и минимальная средняя длина корня (4,5 см), максимальной концентрации – максимальная длина корня (6,9 см). Коэффициент корреляции между этими показателями достигает 0,6.

В целом, можно отметить тенденцию к увеличению активности роста редиса при приближении к заводу. Это происходит из-за увеличения концентрации биогенных веществ, оказывающих стимулирующее воздействие. Это особенно хорошо заметно при рассмотрении северного направления (изменение от 4,8 до 6,9 см).

Таким образом, по результатам биотестирования можно сделать следующие выводы. Снежный покров города Ярославля и окрестностей характеризуется высокой неоднородностью по составу биогенных веществ. Наибольшие значения средней длины корня редиса характерны для ближайших к ЯНПЗ точек отбора, т.е. завод является основным источником поступления NO_3^- и SO_4^{2-} в воздух (и затем в снежный покров). Определяющее влияние на длину корня имеет содержание нитрат-иона. В результате стимулирующего действия нитратов биотестирование не позволило диагностировать загрязнение.

Выводы. 1. Проведённые исследования подтвердили подкисляющее воздействие на прилегающие ландшафты выбросов ЯНПЗ, перерабатывающего сернистые нефти. Наиболее чётко оно проявляется в санитарной зоне ЯНПЗ, рекреационных ландшафтах и агроландшафтах и убывает по мере удаления от предприятия. В селитебных ландшафтах строительная пыль нейтрализует кислотные осадки, что подтверждается увеличением пылевых выпадений и содержания HCO_3^- и Ca^{2+} в снеговых водах. Таким образом, на границе города выявлена зона перекрытия влияния щелочных городских аэрозолей и кислотных выпадений от ЯНПЗ.

2. По ионному составу снеговых вод щелочная аномалия связана с Ca^{2+}, а кислотная – с SO_4^{2-} и NO_3^-. Чутким индикатором техногенного воздействия служит отношение SO_4^{2-} (антропогенных) к Cl^- (природным).

3. Более сложна картина распределения органических загрязнителей: бенз(а)пирена и нефтепродуктов. Зоны максимума выпадений и максимума концентраций пространственно разобщены, что связано с многофазностью промышленных аэрозолей. Наиболее подвержены загрязнению органическими поллютантами селитебные и рекреационные ландшафты.

4. Биотестирование, в результате стимулирующего действия нитратов, не позволило диагностировать загрязнение.

5. Наибольшему экологическому риску подвержены высокоинтенсивные пригородные агроландшафты долины реки Которосль и дачные участки в санитарной зоне ЯНПЗ. Высок уровень экологического риска для жителей южной окраины г. Ярославля, находящейся на расстоянии 3 км к северо-западу от ЯНПЗ по преобладающему направлению ветров.

Литература

1. Башкин В.Н. Управление экологическим риском. – М.: Научный мир, 2005. – 368 с.
2. Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах. Под редакцией А.Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. – М.: Изд-во МГУ, 1996. – 192 с.
3. ГН 2.1.5.689-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.docload.ru/Basesdoc/5/5749/index.htm

4. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.infosait.ru/norma_doc/46/46714/index.htm
5. ГОСТ 9965-76. Нефть для нефтеперерабатывающих предприятий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.docload.ru/Basesdoc/36/36166/index.htm
6. Гусева О.А. География Ярославской области. – Ярославль, 2008. – 78 с.
7. Минеев В.Г., Воронина Л.П., Ремпе Е.Х. Биотест для определения экологических последствий применения химических средств защиты растений // Доклады ВАСХНИЛ. – 1991. – №7. – С. 5-9.
8. Павленко И.А., Батоян В.В., Кучумова Н.А. Выявление зон промышленного загрязнения по исследованию снежного покрова // Техногенные потоки в ландшафтах и состояние экосистем. – М.: Наука, 1981. – С. 193-210.
9. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. Издание 3-е, переработанное и дополненное. – М.: Астрея-2000, 1999. – 768 с.
10. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
11. Boubel R.W., Fox D.L., Turner D.B., Stern A.C. Fundamentals of Air Pollution. Third Edition. – Academic Press, 1994. – 574 p.
12. The World Atlas of Atmospheric Pollution. Edited by Sokhi R.S. – Anthem Press, 2008. – 120 p.