

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ (НА ПРИМЕРЕ Р. БЕЛАЯ)

ASSESSMENT OF THE IMPACT OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL ENTERPRISES ON THE ECOLOGICAL STATE OF WATER BODIES (BY THE EXAMPLE OF THE BELAYA RIVER)

L. Teltsova
G. Biktasheva
G. Gabidullina
G. Gulamanova

Summary. Pollution of environmental objects with oil and oil products is a serious environmental problem on a global scale. In the Republic of Bashkortostan (RB), the oil industry is represented by a full list of technological processes, including production, transportation of oil, storage, production and use of refined products, which have a versatile impact on all components of the natural environment. The water bodies connected with the territories of oil-producing and chemical enterprises are exposed to the most intense impact. The most environmentally hazardous sources of pollution of surface and groundwater in the middle reaches of the White river are large petrochemical enterprises of Belarus, located in the southern and Central industrial sites. At this site, the output of petroleum hydrocarbons (hydrocarbons) to the surface was repeatedly noted. In the article the technique of research — experiments and laboratory testing of water samples for oil content by the method of IR — spectroscopy, determination of toxicity of water by the method of biotesting with the use of different test objects, the definition of the content of other chemical elements.

Keywords: Ishimbay, petroleum products, toxicity of water, emissions, biological testing tekhnosistema, monitoring, state, element, enterprise, alloy, industry, waste water.

Тельцова Луиза Загитовна

К.б.н., доцент, Башкирский государственный университет
eco3110@rambler.ru

Бикташева Гузель Хурматовна

Аспирант, Башкирский государственный университет
gbiktashieva@mail.ru

Габидуллина Гузель Фаилевна

К.б.н., доцент, Башкирский государственный университет

Гуламанова Гузель Ахтяметдиновна

К.б.н., доцент, Башкирский государственный университет

Аннотация. Загрязнение объектов окружающей среды нефтью и нефтепродуктами является серьезной экологической проблемой в мировом масштабе. В Республике Башкортостан (РБ) нефтяная промышленность представлена полным перечнем технологических процессов, включая добычу, транспорт нефти, хранение, получение и использование продуктов переработки, оказывающих разностороннее влияние на все компоненты природной среды. Наиболее интенсивному воздействию подвергаются водные объекты, сопряженные с территориями нефтедобывающих, химических предприятий. Наиболее экологически опасными источниками загрязнения поверхностных и подземных вод в среднем течении реки Белой являются крупные нефтехимические предприятия РБ, расположенные на территории Южного и Центрального промышленных узлов. На этом участке неоднократно отмечался выход нефтяных УВ (углеводородов) на дневную поверхность. В статье приведена методика исследования — опыты и лабораторные исследования проб воды, на содержание нефтепродуктов методом ИК — спектрометрии, определение токсичности воды методом биотестирования с использованием различных тест-объектов, определение содержания других химических элементов.

Ключевые слова: Ишимбай, нефтепродукты, токсичность воды, выбросы, биотестирование, техносистема, мониторинг, госреестр, элемент, предприятие, проба, отрасль, сточные воды.

Добыча нефти, транспорт и переработка ее часто связаны с утечкой углеводородов, что приводит к ухудшению экологической ситуации. Экологические проблемы начинаются уже на стадии добычи нефтяного сырья и его поставки на предприятия. Ежегодно происходит более 60 крупных аварий и около 20 тыс. случаев, сопровождающихся значительными разливами нефти, попаданием ее в водоемы, гибелью людей, боль-

шими материальными потерями [1]. Загрязнение природных вод происходит также в результате массового сброса в реки плохо очищенных или неочищенных сточных вод промышленных предприятий [2]. Общий объем сбрасываемых в водоемы страны загрязненных сточных вод по данным Минприроды РФ [3] составляет 28 км³ в год, причем из них нормативно очищенных только 2,8 км³ (10%). В Республике Башкортостан нефтедобы-

вающая и нефтеперерабатывающая промышленность являются приоритетными отраслями, и снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду от их деятельности представляет актуальную задачу для республики. Для выбора мероприятий, направленных на минимизацию этого воздействия, необходимо знать процессы взаимодействия, нейтрализации, превращения и распада загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, подвергающихся влиянию соответствующих промышленных предприятий.

Актуальность исследований

Данная работа актуальна, так как в южной части республики Башкортостан недостаточно изучены вопросы самоочищения водной экосистемы от загрязнения нефтяными и сопутствующими токсичными веществами. Используемые в настоящее время подходы к анализу и оценке воздействия предприятий нефтяной отрасли на экологическое состояние водных объектов требуют дальнейшего совершенствования.

Цель и задачи исследований

Оценка влияния деятельности промышленных предприятий г. Ишимбай, Салават и Стерлитамак на экологическое состояние водного объекта и разработать обоснованные предложения, способствующие началу оздоровлению водной экосистемы.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Выявить потенциальные источники загрязнения — промышленные предприятия городов Салават, Стерлитамак, Ишимбай.
2. Определить содержание нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии
3. Определить токсичность воды методом биотестирования с использованием тест-объектов.
4. Определение других химических элементов, жесткости, щелочности воды.

Объект исследований: Пробы воды реки Белая, взятая на территории городов юга Башкортостана.

Предмет исследования: Влияние производственных объектов нефтяной и химической отрасли.

Практическая значимость: Проведенные исследования по оценке экологического состояния реки на данной территории закрепляют научный фундамент в решении практических задач, связанных с дальнейшим ее оздоровлением. Наши результаты работы можно использовать в качестве исходного материала для создания банка

данных в системе экологического мониторинга за состоянием водных объектов республики Башкортостан.

Методика исследований

Отбор проб водных объектов проводился в соответствии с нормативными документами **методика — ГОСТ 51592–2000. Вода. «Общие требования к отбору проб»**. Исследования проводились в городской лаборатории г. Ишимбай станции «Ишимбайская» (отдел анализа воды). Токсичность проб воды, водных объектов так же исследовали методом биотестирования с использованием тест-объекта: *Paramecium caudatum* инфузория туфелька.

Пробы поверхностных вод отбирали на глубине ~ 0,5 м, используя пробоотборники, затем помещали в стеклянные банки, отбор проб воды был проведен во второй декаде июня 2018 года после окончания весеннего паводка. Места отбора проб выбирали вблизи источника загрязнения города Ишимбай, Салават, Стерлитамак и в фоновом створе, который находится выше влияния предприятий нефтехимического комплекса. Всего было отобрано 9 проб — по 3 в каждой (для достоверности и повторности эксперимента) из исследуемых промышленных районов и 1 контрольная проба.

1. **Метод определения нефтепродуктов** в воде заключается в однократной экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом (ЧХУ); отделение нефтепродуктов и измерении массовой концентрации нефтепродуктов методом ИК-спектроскопии **на приборе КН-2**.

Перед началом работы проводили калибровку прибора КН-2 и подготовку хроматографической колонки в соответствии с прописью методики (метода) измерений.

Массовую концентрацию нефтепродуктов в пробе анализируемой воды рассчитывали по формуле:

$$S_{ч} = \frac{S_{изм} \times V_{э} \times K}{V}, \text{ где:}$$

S_{изм.} — концентрация нефтепродуктов в элюате, измеренная на приборе, мг/дм³;

V_э — объем элюата, дм³;

V — объем пробы воды, взятой для определения, дм³;

K — коэффициент разбавления элюата.

2. **Биотестирование проб воды р. Белая** проводилось с использованием следующих тест-объектах:

Paramecium caudatum — инфузория туфелька, культивируемых до начала эксперимента в лаборатории станции «Ишимбайская» по стандартным методикам. Данный метод основан на способности тест-объектов реагировать на присутствие в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности, и направленно перемещаться по градиенту концентраций.

В кювету с внесенными 2,0 см³ взвеси инфузорий добавляли 0,35 мл 5% раствора поливинилового спирта (ПВС) и наслаивали 1,6 см³ анализируемой жидкости, не допуская перемешивания с нижним слоем. Одновременно готовили аналогичным образом контрольный опыт. Через 30 минут (продолжительность тест-реакции) последовательно производили определение числа инфузорий в верхней зоне кюветы контрольной и исследуемой пробы. Индекс токсичности рассчитывали по относительной разнице числа клеток, находящихся в верхних зонах кювет контрольной и анализируемой проб.

Хемотаксическая реакция реализуется при наличии стабильного во времени градиента концентраций химических веществ. Важная особенность поведенческой реакции инфузорий — массовое перемещение организмов в верхние слои жидкости. В случае если исследуемая проба не содержит токсических веществ, в кювете будет наблюдаться концентрирование клеток инфузорий в верхней зоне. При наличии в исследуемой пробе токсических веществ характер перераспределения инфузорий в кювете иной: чем выше токсичность пробы, тем меньшая доля инфузорий перемещается в верхнюю зону (исследуемую пробу).

Критерием токсического действия является значимое различие в числе клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы, в пробе, не содержащей токсических веществ (контроль), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в исследуемой пробе.

Количественная оценка параметра, характеризующего токсическое действие, производится путём расчёта соотношения числа клеток инфузорий, наблюдаемых в контрольной и исследуемой пробе, и выражается в виде безразмерной величины — индекса токсичности (Т).

Так же определили содержания химических элементов, жесткости и щелочности в каждой из проб **стандартными химическими методами**. Для этого каждую пробу воды испытывали в двух повторностях для достоверности полученных результатов, зачем стандартными статистическими методами определяли среднее значение для каждого эксперимента.

1) Определение ионов хлора, хлоридов. Метод титрования.

Реактивы: хромовокислый калий, азотнокислое серебро.

Взяли по 20 мл пробы воды из каждой 9 проб, и одну холостую контрольную пробу — дистиллированную воду.

Затем приливали по 0,5 мл хромовокислого калия, титруем азотнокислым серебром (0,02 н.) до появления оранжевого цвета.

0,4х35,5 (моль) — получаем 14,4 мл/л, что значительно ниже нормы. Это свидетельствует о том, что во всех взятых нами пробах присутствует соединения хлора, хлоридов, но в допустимых количествах.

2) Определения Са. метод титрования.

Реактивы: Использовали раствор гидроксилина, 50 грамм, И2И — натрия диэтилцитиокарбонат, хром кислый темно-синий, соляная кислота HCl, так же раствор аммиачный буферный.

Взяли по 20 мл пробы воды из каждой 9 проб, и одну холостую контрольную пробу — дистиллированную воду. Затем к ним приливали по 0,5 мл раствора гидроксилина + по 2 мл нормального ИаОН+ несколько кристалликов В; титруем азотнокислым серебром до сиреневого цвета.

После чего было обнаружено — в холостой пробе — 0 мл Са, во всех остальных 9 пробах среднее значение — 1,8 мл, л.

3) Определение Mg. Метод титрования.

Реактивы: соляная кислота HCl, аммиачнобуферный раствор по 5 мл.

Для эксперименты все 9 проб после эксперимента с Са нейтрализуем с добавлением соляной кислоты –HCl (разбавленная 1 к 4) — получается розовый цвет, затем + добавляем аммиачнобуферный раствор по 5 мл. Mg титровали до появления синего цвета во всех 9 пробах. Во всех пробах значения варьировались в пределах — 1,2мл. Высчитали для всего эксперимента среднее значение Са (мл, л) = Vраствора 1,2х9=10,8 мл/л.

4) Определение жесткости воды

Для этого мы сложили полученные значения Са и Mg.

10,8 + 1,8 = 12,6 мл/Эквивалент/литр.

5) Определение щелочности воды ионы CO_3 и HCO_3 .

Реактивы: фенолфталеин 2%, для титрования — серная кислота, метилоранжевый 0,1%.

Для этого эксперимента мы взяли по 20 мл из каждой 9 проб воду. Затем добавляли по 0,2 мл фенолфталеина для определения CO_3 . Появился розоватый оттенок и он очень быстро улетучивался.

Для определения HCO_3 в каждую их 9 проб 20 мл добавляли метилоранж, после чего мы посчитали среднее значение для всех вариантов –2,2 мл/л.

6) Определение Ph пробы воды с помощью прибора иономера.

Определяли с помощью специального прибора. В каждую из 9 отобранных проб ставили в стаканчик хлоридные электроды. Затем ждали значения на экране прибора около 5–10 минут. После чего записывали значение. Оно составило во всех пробах около **7,77**. Что для данной воды нормальное.

7) Определение ИОЗ-нитратов с помощью прибора иономера.

Определяли с помощью специального прибора. Затем значения смотрели по стандартной таблице. В норме всех нитратов в воде не должно превышать значения 45. На приборе после анализа всех 9 проб получили 4,35. Это говорит о практическом отсутствии их.

8) Определение наличия Ка калия и Иа натрия.

Эксперимент проводили с помощью немецкого прибора пламенного спектрофотометра. Для этого помещали электроды сначала в стандартный раствор дистиллированной воды, а затем в наши 9 проб по очереди. Эксперимент проводили в двух повторностях для достоверности полученных результатов. Далее получили среднее значение на экране прибора, оно для всех составило — калия — 1, натрия — 9,5. Далее перевели эти значения по таблице на миллилитры. После чего оно составило — 14мл/л для натрия и 1 мл/л для калия.

9) Определение SO_4 сульфатов.

Для данного эксперимента использовали прибор ФЭК, который позволяет посмотреть оптическую плотность жидких веществ. Определяли сульфаты, для этого каждую пробу по очереди приливали в кюветы ставили на ФЭК и смотрели полученное значение. Для всех оно составило — 0,03–0,0012 моль/литр.

Результаты исследований

Поскольку основной задачей данного исследования являлась оценка влияния нефтяной отрасли на р. Белую, в качестве фоновой определен створ в ее верховье. На этом участке реки отсутствуют предприятия нефтехимического профиля — потенциальные загрязнители реки веществами нефтяного происхождения и сопутствующими органическими и неорганическими компонентами. В среднем течении реки Белая расположены предприятия химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, сосредоточенные в Южной части (города Салават, Ишимбай и Стерлитамак).

Из предприятий Южного промузла поставщиками большей части загрязнений в реку являются сточные воды ОАО «Каустик» и ОАО «Сода» (г. Стерлитамак) и ОАО «Газпром нефтехим Салават» (г. Салават).

Согласно полученным после опытов данным в пробах вод г. Стерлитамака масса загрязняющих примесей в них больше, чем в сточных водах предприятий г. Уфы. Возможной причиной этого может быть значительное увеличение массы сбросов кальция и хлоридов в данной местности, основным источником которых является ОАО «Сода». Так, по данным в 2007 г. существенно повысилось производство кальцинированной соды, что могло привести к резкому ухудшению качества сбросов ОАО «Сода». Предприятия городов Салават и Ишимбай сбрасывают в р. Белую 8,5% от общего объема сбросов сточных вод, доля примесей в которых по сравнению с общереспубликанским составляет 1,1%. Однако именно на этом участке реки на береговой линии протяжённостью около 400 м периодически отмечается просачивание нефтяных углеводородов в р. Белую. Предприятия, расположенные на данной территории (гг. Салават и Ишимбай), действуют более 40 лет и осуществляют добычу нефти, ее переработку, транспортировку, хранение сырья и готовой продукции. Сравнительный анализ данных, показывает, что наибольшую антропогенную нагрузку р. Белая испытывает в месте сброса сточных вод ОАО «Каустик» и в месте сброса ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Выводы

1. Выявлены потенциальные источники влияния на окружающую среду — промышленные предприятия городов Салават, Стерлитамак, Ишимбай, среди которых — «Салаватнефтеоргсинтез» (СНОС), ОАО «Синтез-Каучук», ОАО «Сода», ОАО «Каустик», Нефтегазодобывающее управление «Ишимбайнефть» ООО «Башнефть-Добыча». Из предприятий Южного промузла поставщиками большей части загрязнений в реку являются сточные воды ОАО «Каустик» и ОАО «Сода» (г. Стерлитамак), «Салаватнефтеоргсинтез» (СНОС).

2. Определено содержание нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии. Результаты опыта показали, что пробы характеризуются многокомпонентным составом. Сточные воды от предприятий загрязнены органическими соединениями, нефтяными компонентами. Концентрации обнаруженных токсикантов варьируют в очень широком интервале — выявлены: фенолы, нефтепродукты, бензол, толуол.

3. Определена токсичность воды методом биотестирования с использованием тест — объекта, степень токсичности на изучаемом участке р. Белой изменялась

от допустимой до высокой. Максимальные значения индекса токсичности зафиксированы в пробах, отобранных в районе г. Стерлитамака.

4. С помощью стандартных химических методик титрования и с помощью измерительных приборов в лабораторных условиях определили содержание в пробах неорганических веществ: хлоридов, сульфатов, кальция, магния, нитратов, калия и натрия. Во всех экспериментах получили значения ниже нормы ПДК, что свидетельствовало об очень малом количестве этих веществ в пробах воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: Учебник/ Под ред. д-ра хим. наук, проф. М. Ю. Доломатова, д-ра техн. наук, проф. Э. Г. Теляшева. — М.: Химия, 2002. — 608 с.
2. Ткачев В. Ф. Заключение о загрязнении подземных вод нефтепродуктами в левобережной части г. Ишимбая. — Приложение к письму Управления по геологии и использованию недр при КМ РБ от 02.12.98 № 07/07–127.
3. Миркин Б. М. Экология и устойчивое развитие Республики Башкортостан, учебное пособие / Б. М. Миркин. — Уфа: «ИП Хабибов И. З.», 2010. — 296 с.
4. Минигазинов Н. С. Техника и технология утилизации нефтяных отходов / Н. С. Минигазинов, В. А. Расветалов, И. Н. Минигазинов, А. Тараф. — Уфа: АН РБ, Гилем, 2010. — 316 с.
5. Галинуров И. Р. Оценка техногенных потоков углеводородов в поймах рек в зоне влияния нефтехимических предприятий (на примере Республики Башкортостан): дис. канд. техн. наук: 03.02.08 / Галинуров Ильдус Рафикович: — Уфа. — 2012. — 169 с.

© Тельцова Луиза Загитовна (gbiktashieva@mail.ru), Бикташева Гузель Хурматовна,
Габидуллина Гузель Фаилевна, Гуламанова Гузель Ахтяметдиновна.
Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»



Башкирский государственный университет