

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ A ENVIRONMENTÁLNÍHO
MODELOVÁNÍ



VLIV PETROCHEMICKÉHO PRŮMYSLU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ
V SAMARSKÉ OBLASTI V RUSKU

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: doc. Mgr. MAREK VACH, Ph.D.

Bakalant: MARIA MURSAIKOVA

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Maria Zharkova

Aplikovaná ekologie

Název práce

Vliv petrochemického průmyslu na životní prostředí Samarské oblasti v Rusku

Název anglicky

Environmental impact of the petroleum industry in Samara region, Russia

Cíle práce

Cílem mojí práce je zkoumání vlivu petrochemického průmyslu na životní prostředí, tj. hydrosferu, atmosferu a litosferu Samarské oblasti.

Zjistit působení vlivů, které vznikají činností petrochemického průmyslu na floru a faunu. Popsat problémy, které vychází z interakcí Ropných rafinerií a jejich okolí. Najít nejvhodnější řešení těchto problémů.

Metodika

Zpracování vzorků půdy a vody z okolí Ropných rafinerií.

Stanovení vlivů uhlovodíků a dalších látek, které budou obsaženy ve vzorcích.

Kvantitativní a kvalitativní hodnocení stavu flory a fauny.

Kvantitativní a kvalitativní hodnocení stavu povrchových vod a půdy.

Zjištění existence specifických druhů.

Doporučený rozsah práce

40 stran

Klíčová slova

ropa, životní prostředí, flora a fauna, petrochemický průmysl.

Doporučené zdroje informací

Агесс П. Ключи к экологии, 1982.

Антонов В.И. Исследование влияния водорегулирующих лесных полос на количественный и качественный состав стока в лесостепи Среднего Поволжья. 1983

Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. 1985

Оборин А.А. Нефтезагрязненные биогеоценозы, 2008.

Шаркова С.Ю. Агрохимические свойства серых лесных почв при загрязнении их нефтью, 2008.

Předběžný termín obhajoby

2016/17 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Marek Vach, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra vodního hospodářství a environmentálního modelování

Elektronicky schváleno dne 10. 12. 2015

prof. Ing. Pavel Pech, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 12. 2015

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 06. 04. 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením doc. Mgr. Marka Vacha, Ph.D., a použila jsem pouze podklady uvedené v seznamu použité literatury.

V Praze dne

Podpis.....

Poděkování

Ráda bych tímto poděkovala všem, kteří mi pomáhali se vznikem této práce. Doc. Mgr. Marku Vachovi, Ph.D., děkuji za odborné vedení. Též bych ráda poděkovala mé rodině za podporu a pochopení.

Abstrakt

V této práci jsem se zabývala kontaminací životního prostředí v Samarské oblasti v Rusku ropou a látkami, uvolňujícími se při její transformaci ve využitelné produkty. Provedla jsem porovnání jejích koncentrací s údaji nezatížených stanovišť sledované oblasti a s nejvyššími přípustnými koncentracemi jednotlivých polutantů.

Vzorky vody a půdy byly odebrány v Samarské oblasti, která je jednou z hlavních ropných oblastí Ruska. Ve své bakalářské práci jsem na základě odebraných vzorků zjišťovala, zda současný ekologický stav je ovlivněn činností petrochemického průmyslu.

Jako měřítko jsem si zvolila ukazatele koncentrace ropných uhlovodíků, izoprenoidů a polycyklických aromatických uhlovodíků ve vodních a půdních biotopech. Vzorky byly odebrány jednorázově v podzimním období na šesti stanovištích. Zvolila jsem tři lokality v okolí Novokujbyševske ropné rafinérie a tři stanoviště vedle Kujbyševske ropné rafinérie.

Samarská oblast je velmi ovlivněna činností petrochemických závodů. Výsledky této analýzy jsou proto důležité pro pozorování dalšího vývoje a ekologického stavu sledovaných lokalit.

Klíčová slova: ropa, životní prostředí, flora a fauna, petrochemický průmysl

Abstrakt

In this thesis, i dealt with the contamination of environment of Samara oblast in Russia crude oil and elements, which released during transformation to useful products. Comparison their concentration with threshold limit value of oil's elements and background concentration for this area.

The samples of water and soil were collected in Samara oblast, which is one of the most largest petroleum province in Russia. In this thesis to prove whether the ecological status influences by industrial activities based on an evaluation of data from the samples.

As a mesure i choose indicators of petroleum's hydrocarbon, isoprenoid and polycyclic aromatic hydrocarbon in water and soil habitats. This samples were taken once in the autumn at six sites. I choose trhee location next to Novokujbyševska ferinery and three sites next to Kujbyševska refinery.

This locality is located under permanent technogenic load by two petrochemical plant. the results of my study can be use as important base by next monitoring further developments in this area.

Key words: petroleum, environment, flora and fauna, petroleum industry

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Cíle práce	10
3	Teoretická část	11
3.1	Historie vývoje petrochemického průmyslu	11
3.2	Ropa a zemní plyn. Co znamenají pro moderní civilizaci?	11
3.3	Celkový vliv petrochemického průmyslu	12
3.4	Současný stav petrochemického průmyslu v Rusku a v Samarské oblasti 13	
3.5	Ropa jako kontaminující látka	14
3.5.1	Fyzické vlastnosti ropy.....	15
3.5.2	Elementární složení ropy	15
3.5.3	Uhlovodíkové složení.....	16
3.5.4	Frakční složení ropy	18
3.6	Zpracování ropy.....	19
3.7	Zdroje ropných uhlovodíků do okolí	19
3.8	Chemické a biochemické procesy, které se dějí s ropnými látkami.....	21
3.8.1	Ve vodě	21
3.8.2	V půdě.....	23
3.9	Ekologický monitoring.....	25
3.10	Metody ekologického monitoringu.....	26
3.10.1	Plynová chromatografie	26
3.10.2	Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC)	27
3.11	Likvidace znečištění.....	28
4	Charakteristika zájmového území.....	29
4.1	Geologie.....	29
4.2	Klimatické podmínky.....	30
4.3	Uhlovodíkové suroviny.....	31
4.4	Půda.....	31
4.5	Flóra a fauna	32
4.6	Objekty průzkumu.....	33
4.6.1	Novokujbyševská ropná rafinérie	33
4.6.2	Kujbyševská ropná rafinérie.....	33
5	Metodika.....	35

5.1	Výběr lokalit	35
5.2	Odběr vzorků	36
5.3	Zpracování a analýza vzorků	36
5.3.1	Extrakce ropných látek	36
5.3.2	Extrakce PAU	37
5.3.3	Stanovení koncentrace uhlovodíků	37
5.3.4	Stanovení koncentrace PAU	38
6	Výsledky práce a diskuze	38
7	Závěr	47
8	Seznam literatury	48
9	Seznam obrázků	53
10	Seznam tabulek	54
11	Seznam příloh	55
12	Přílohy	56

1 Úvod

Rychlý růst průmyslu, energetiky a dopravy ve druhé polovině dvacátého století způsobil okamžité zlepšení životní úrovně lidské populace. Jedním z důvodů je užívání ropy, která i v současné době představuje hlavní surovinu pro výrobu paliv a organických sloučenin. Poslední roky těžba a zpracování ropy neustále stoupá (Мещеряков & all, 2009).

Vývoj technologií má za následek kritické hodnoty parametrů petrochemického průmyslu: se zvyšujícím se výkonem jednotlivých přístrojů se zvyšuje i obsah nebezpečných polutantů v atmosféře, přírodních vodách a půdách a tím roste nebezpečí pro lidské zdraví a okolí. Spousta produktů, i těch z ropných rafinérií, které mají pokročilou technologii zpracování ropy, je stále výbušná, hořlavá či toxická (Гриценко & all, 1997).

Kontaminace životního prostředí ropou a jejími vedlejšími škodlivými látkami představuje nejdůležitější problém ve většině regionů Ruska a také v Samarské oblasti. Průzkum a likvidace důsledků činnosti petrochemického průmyslu jsou finančně a časově náročné procesy. (Боревский & all, 1997).

V Samarské oblasti ropný průmysl představuje celý komplex podniků, od společností, které jsou zaměřené na průzkum a těžbu, až po společnosti zabývající se výrobou ropných produktů. Proto je tady možné analyzovat ekologické stránky každé z technologických etap cyklu ropy, které jsou charakterizované individuálními vlastnostmi a intenzitou vlivu na životní prostředí.

Ve své práci jsem pozorovala některé z prvků, které se uvolňují z ropy při činnosti ropných rafinérií. Na základě toho jsem se věnovala vlivu na jednotlivé složky životního prostředí Samarské oblasti na příkladu dvou největších objektů petrochemického průmyslu v tomto regionu, a to „Novokujbyševská ropné rafinérie“ a „Kujbyševská ropné rafinérie“.

Vzhledem k tomu, že nemám k dispozici privátní data těchto rafinérií, nemám možnost porovnání s minulými průzkumy ekologického stavu. Proto je tato analýza založena na mnou odebraných vzorcích a všeobecných vědeckých znalostech o této oblasti.

2 Cíle práce

Cílem mé práce je zaměřit se na porozumění problematice ropných látek a produktů jejich degradace, které mají široké průmyslové využití.

Stručně uvést formy jejich výskytu a zdroje kontaminace přírody ropou. Shrnout možnosti lokalizace a likvidace těchto látek ve vodních a půdních biotopech na základě studia vědecké literatury.

Věnovat se analytickým metodám pro stanovení ropných látek v akvatickém a půdním prostředí. Objasnit své teoretické a praktické zkušenosti z práce se vzorky: odběr, popis a jejich zpracování.

Provést zhodnocení důsledků interakce petrochemických závodů na jejich okolí na příkladu Novokujbyševské ropné rafinérie a Kujbyševské ropné rafinérie.

3 Teoretická část

Tato část práce se zabývá objekty petrochemického průmyslu a jejich interakcemi s prostředím. Popisuje ropu jako znečišťující látku a její transformace v biotopech. Dále jsou uváděné zdroje ropných látek a jejich pronikání do jednotlivých složek životního prostředí a následující čisticí procesy. Definován je pojem ekologický monitoring v kontextu této problematiky a zmíněny metody, které byly použité při zpracování vzorku.

3.1 Historie vývoje petrochemického průmyslu

V 19. století inženýři a podnikatelé začali úmyslné vrtání ropných ložisek a tím vznikl moderní ropný průmysl. V té době byla ropa používána jako zdroj kerosinu a náhrada cenného velrybího tuku v zářivkách (Vassiliou, 2009).

Nicméně při výrobě kerosinu vznikaly 2 vedlejší frakce: lehký benzin a těžký mazut. Tyto produkty byly považovány za nevhodné pro další použití až do vzniku první ropné rafinérie. (Коршак & Шаммазов, 2005).

Hlavními účely ropné rafinérie jsou čištění ropy, její destilace a následující zpracování pro výrobu ropných produktů a kvalitních surovin pro petrochemii (Marреpамов & all, 2009).

Petrochemie je obor, který se zabývá přeměnou ropy a zemního plynu na využitelné materiály a chemické produkty. Pod pojmem chemické produkty se rozumí funkční deriváty uhlovodíků - alkoholy, aldehydy, ketony, kyseliny, halogenidy a také neorganické sloučeniny jako amoniak a vodík. Jako materiály se vyrábí především plasty, kaučuk, vlákna a mycí prostředky, aromatické látky, různé pesticidy a paliva (Marреpамов & all, 2009).

Moderní petrochemie začala s výrobou ethenu neboli ethylenu. Nejvýznamnějším produktem jeho zpracování je polyethylen, který byl poprvé vyroben v roce 1933. Kromě toho se z ethylenu vyrábí kyselina octová a ethylenglykol (alkohol, který se používá jako desikant při zpracování zemního plynu) a polyvinylchlorid (PVC), který je 3. nejpoužívanější umělou hmotou na zemi (Коршак & Шаммазов, 2005).

V současné době je základem průmyslu výroba uhlovodíkových plynů: ethenu, propenu a butanu a také aromatických uhlovodíků jako benzen, xylen (xylol) atd. V neposlední řadě se vyrábí paliva, pohonné hmoty, alkoholy, ethery atd. (Абросимов, 2002).

3.2 Ropa a zemní plyn. Co znamenají pro moderní civilizaci?

Ropa je surovina, která je nezbytná ve všech odvětvích průmyslu. Je to základní a v současné době nejdůležitější C-surovina pro průmyslovou výrobu organických sloučenin a pohonných hmot (UPCE, 2016).

Z ropy se vyrábějí motorové nafty a automobilové benziny, letecká a plynná paliva, topné plyny, mazací a topné oleje, asfalty a ropný koks (Blažek & Rábl, 2006).

V roce 1990 se ropa jako zdroj primární energie používala vzácně a v roce 1950 představovala pouze 30,3 % světové spotřeby, zatímco 55,5 % světové elektřiny pocházelo z uhlí. Ropa překročila použití uhlí v roce 1964 – její podíl v tomto období činil 40,8 % světové energie oproti 39,7 % energie ze zpracování uhlí a 15,8 % ze zemního plynu (Vassiliou, 2009).

Zemní plyn, jehož hlavní složkou je methan, se používá i pro výrobu umělých hnojiv. Téměř veškerá výroba potravin je závislá na ropě, a to ve formě pesticidů nebo ve formě paliva, potřebného pro jejich transport. Další petrochemické produkty jako chloroform a tetrachlormetan se používají v zemědělství proti škůdcům (Kopřák & Шаммазов, 2005; Vassiliou, 2009).

Z metanu se získává metanol a formaldehyd, které se používají k výrobě plastů, dezinfekcí, ošetřování osiva. Mezi další důležité uhlovodíkové plyny patří ethan, který se využívá ke zmrazování mikroskopických vzorků. Z ethanu se získává ethanol, který vystupuje jako surovina pro výrobu dalších produktů a také jako rozpouštědlo pro extrakce kontaminujících látek v ekologickém monitoringu (Ахметов, 2002).

Syntetický kaučuk, který se vyrábí z ropy, je základem pro výrobu nejrůznějších pryžových produktů (Ахметов, 2002).

Plasty jsou také populárními produkty zpracování ropy. Používají se pro výrobu automobilů, letadel a raket. Třeba pro každý automobil značky „Ford“ se spotřebuje víc než 100 kg plastů. Je těžké si představit život i bez oděvů ze syntetických vláken, základem jejichž výroby je ropa. Tato syntetická látka je vhodným materiálem i pro elektrické izolanty a obkladové materiály v automobilech, vlacích a lodích (Kopřák & Шаммазов, 2005; Vassiliou, 2009).

Pravdou je, že nákladově efektivní alternativu ropy bude obtížně najít (Vassiliou, 2009).

3.3 Celkový vliv petrochemického průmyslu

Objekty petrochemického komplexu patří mezi hlavní zdroje látek, které mohou kontaminovat vodní a půdní biotopy. Při spalování paliv se znečišťuje i atmosféra.

Hlavní negativní stránky objektů petrochemického průmyslu jsou dobře známé:

- Různorodé znečištění na území těchto objektů je příčinou komplikací při modelování vhodných sanačních metod;
- Kontaminace půdy, aerační zóny, povrchu podzemních vod a vodních biotopů;
- Lokální hromadění ropných produktů v jejich různých chemických formách (Давыдова & Тагасов, 2004).

Ropa se významně liší od jiných škodlivých sloučenin v charakteru ovlivňování přírodních biotopů. Chemická toxicita ropných látek ve vztahu k biologickým

objektům je sice pozorována, ale není tomu tak vždy. V některých případech malé množství ropy naopak stimuluje růst rostlin. Rozpustnost ropy je větší než u jiných toxických látek a při rozkladu dodává do okolí organické sloučeniny. Proto občas působí jako výživné prostředí pro řadu mikroorganismů (Ахметов, 2002).

Vliv ropných uhlovodíků na různé organismy záleží na jejich formě: těkavé složky působí hned po kontaktu, zatímco těžší složky se nejdříve akumulují v abiotickém a biotickém prostředí a teprve potom se projevuje jejich interakce (Веселовский & all, 1988).

Při infiltraci ropy do půdy nastává porušení vodní a kyslíkové bilance. Transformuje se i struktura půdy, mění se uhlovodíkový a dusíkový poměr a vlastnosti některých mikroelementů. V půdách, které jsou znečištěné ropou, se pozoruje zvýšené rozmnožení mikroorganismů. Denitrifikační bakterie, které využívají ropu jako zdroj energie a uhlíku, částečně oxidují ropné látky a tím způsobují mineralizaci půdy. Potlačení procesu nitrifikace vede k dusíkovému hladovění v půdních biotopech (Веселовский & all, 1988; Киреева & all, 2001).

Ropa a produkty jejího zpracování způsobují skoro úplnou depresi funkcionální aktivity flóry a fauny, inhibice životního cyklu většiny mikroorganismů a jejich fermentační aktivity (Алехин & all, 1998).

Silně toxickými látkami vzhledem k vegetaci jsou těkavé aromatické uhlovodíky a některé frakce ropy, které mají dobrou rozpustnost ve vodě. Při kontaktu s rostlinami se ropa a ropné produkty chovají v podstatě jako velmi silné herbicidy. Inhibice vývoje rostlin může být příčinou změny jejich vzhledu. Jsou známé jevy gigantismu a nanismu. Někteří vědci popisují závislost těchto jevů na obsahu 3,4-benzapirenu (de Ong & all, 1972; Грищенко, 1982).

Primární vliv látek, které znečišťují ovzduší, pochází z chronické expozice. Tyto látky způsobují poškození dýchacích cest u zvířat a lidí. Vliv oxidu siřičitého a ethenu byl pozorován již při takových malých koncentracích, jako je 0,03 ppm a 0,005 ppm (Reis, 1996).

Ropa vlivem svých hydrofobních vlastností je schopna vytvořit tenký film na povrchu vody a tím ničí její kvalitu - voda se stává nevhodnou pro použití již při koncentraci ropy 0,001 g/dm³. Tento film částečně porušuje plynovou výměnu mezi atmosférou a vodním biotopem. Během procesu respirace živých organismů v buňkách se hromadí CO₂, což vede k acidóze, tj. zvýšené kyselosti uvnitř buněk. Končí to tím, že všichni obyvatelé, kteří se nachází v této oblasti, umírají. U mořských ptáků kontakt s ropou vede k lepení peří - ptáci kvůli tomu ztrácejí schopnost udržet se na vodní hladině a umírají v důsledku hypotermie (Давыдова & Тарасов, 2004).

3.4 Současný stav petrochemického průmyslu v Rusku a v Samarské oblasti

Rusko patří ke státům s bohatými zásobami nerostných surovin a ovládá 1/5 světových ložisek organického paliva - ropy, plynu a uhlí. Ropa, která se těží a podléhá zpracování na území Ruska, tvoří 20 % jejího celkového světového

objemu. Podíl nejčistější organické suroviny – zemního plynu činí kolem 40 % (Гриценко & all, 1997).

Ve většině států patří petrochemický průmysl mezi nejméně bezpečné. Za prvé, díky mnoholetým zkušenostem mohou objekty průmyslu poskytnout spolehlivější ekologickou bezpečnost než ostatní průmysly. Za druhé, petrochemické podniky v těchto zemích jsou vybavené moderním zařízením.

V Rusku je to naopak. Vývoj petrochemického průmyslu začal v letech 1940–1980

a 40 % technického zařízení z těchto let se používá i v současné době. Doba použití většiny přístrojů a průmyslových objektů dvakrát přesahuje normativy. Jenom 20 % objektů průmyslu prošlo po roce 2000 celkovou rekonstrukcí a modernizací. Nevhodný technický stav objasňuje většinu požárů a havárie, které se dějí na těchto rafinériích. Požáry tvoří víc než 50 % z celkového počtu kritických situací, výbuchy 15 % (Абросимов, 2002).

Na druhou stranu v Rusku a v Evropě dochází ke stejnému vývoji technologických procesů: roste teplota a tlak, výkonnost jednotlivých přístrojů a koncentrace polutantů. Seznam produktů petrochemických závodů, které uvolňují do prostředí toxické či výbušné látky, obsahuje přes 1000 položek (Абросимов, 2002).

Z toho vyplývá, že v petrochemickém průmyslu v Ruské federaci existuje riziko systematické havárie, které vzniká v důsledku složitosti moderních metod, kombinuje s havarijním rizikem, který je příčinou exploatací zastaralého a opotřebovaného zařízení.

Podle (mnr.gov, 2015) uniká v Rusku každý rok přes 19 mil. t. ropy nebo 7 % z celkového objemu těžby.

Tab. č. 1: Těžba ropných surovin v Samarské oblasti (Ecopassport, 2017)

Těžba	2012	2013	2014	2015
Ropa, mil.t	14,8	15,2	15,6	16,5
Plyn, mlrd. m ³	0,77	0,76	0,8	0,9

3.5 Ropa jako kontaminující látka

Vassiliou (2009) uvádí, že neexistuje univerzální definice ropy. Mnozí lidé používají tento termín jako synonymum pro „surovou ropu“ („crude oil“). „Surová ropa“ existuje ve formě kapalné směsi, která se nachází v přírodních podzemních ložiscích a zůstává kapalná za normálního atmosférického tlaku. V této práci se tento termín používá ve smyslu jakékoliv přirozeně se vyskytující směsi uhlovodíků, ať už v pevné, kapalné nebo plynné formě. Podle této definice ropa zahrnuje celou řadu druhů jak surové ropy, tak i zemního plynu.

3.5.1 Fyzické vlastnosti ropy

Ropa se skládá z organických a neorganických prvků. Je to olejovitá hustá tekutina se specifickým pachem. Je hořlavá a má světle hnědou až nazelenale černou barvu. Většina ropných produktů je lehčí než voda. Jejich hustota se pohybuje mezi 800–900 kg/m³, výjimku tvoří mazuty a některé mazací oleje. Rozpustnost komponentů ropy ve vodě se pohybuje mezi 10–20 mg/dm³ a klesá směrem od aromatických uhlovodíků přes cykloalkany k parafinům. Metanové uhlovodíky ve frakcích, které mají bod varu vyšší než 200 °C, jsou prakticky nerozpustné ve vodě, n-alkany C₁₂-C₃₆ se rozpouští jen do 0,0018 mg/dm³ (Blažek & Rábl, 2006; Вадецкий, 2003).

3.5.2 Elementární složení ropy

Ropa z pohledu chemie je polykomponentní směs plynných, kapalných a tuhých látek. Kromě uhlovodíků bývají přítomné sírné, kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny a v malém množství jsou obsaženy i kovy. Z plynů jsou v ropě obsaženy především methan, ethan, propan a butan, oxid uhličitý a sulfan, někdy může být přítomen i dusík (Ахметов, 2002; Blažek & Rábl, 2006).

Ropa obvykle obsahuje kolem 85 % hm. uhlíku, 11–14 % hm. vodíku. Obsah síry se pohybuje mezi 0,01 až po 6–8 %, výjimečně i do 14 %. Dusík 0,02–1,7 % a kyslík 0,05–3,6 %. Kromě těchto prvků obsahuje ropa i organicky vázané kovy (Blažek & Rábl, 2006; Mareppамов & all, 2009).

Obsah síry v ropě a ropných produktech je důležitou veličinou, protože spalováním sírných sloučenin vzniká oxid siřičitý. Sírné látky se v ropě vyskytují jako elementární síra, sulfan a thiofeny, thiofany a thioly, alifatické sulfidy a disulfidy (Blažek & Rábl, 2006).

V petrochemickém průmyslu se podle obsahu síry rozeznávají tři typy ropy:

- s malým obsahem síry (do 0,5 %);
- se středním obsahem síry (0,5–2,0 %);
- s vysokým obsahem síry (2,0 a více %).

Ropa, která se těží v Samarské oblasti, má vysoký obsah síry (Соркин, 1988).

Typickými ropnými sloučeninami, které obsahují kyslík, jsou tzv. naftenové (ropné) kyseliny, což jsou organické kyseliny odvozené od cykloalkanů a cykloalkanoaromatů s jedním nebo více pětičlennými nebo šestičlennými kruhy. V některých druzích ropy se nacházejí i mastné kyseliny a fenoly (Blažek & Rábl, 2006).

Dusíkaté sloučeniny jsou koncentrovány do těžkých frakcí a zbytků. Sloučeniny obsahující dusík se dělí na látky:

- neutrální (N-alkylindoly, alkylakridiny);
- bazické (pyridin, chinolin a benzochinolin);
- kyselé (pyroly, indoly, porfyriny a amidy) (Blažek & Rábl, 2006).

Víc než polovinu mikroprvků ropy tvoří kovy. Jsou to především vanad a nikl - ~10⁻³ - 10⁻² %; železo - 10⁻⁴ - 10⁻³ %; zinek - 10⁻⁵ - 10⁻³ %, rtuť - 10⁻⁵; sodík, draslík, vápník a hořčík - 10⁻⁴ - 10⁻³ %. Převážná část sloučenin obsahujících kovy je soustředěna v pryskyřicích a asfaltérech. V uhlovodíkových frakcích jsou obsaženy v zanedbatelném množství (Якуцени, 2005).

Sloučeniny obsahující heteroatomy (sloučeniny sirné, dusíkaté a kyslíkaté) a minerální sloučeniny jsou nežádoucí komponenty, protože snižují kvalitu výchozích ropných produktů a komplikují proces zpracování ropy. Obecně platí, že lehčí ropy jsou chudé na heterosloučeniny a naopak, že je jich mnohem více obsaženo v těžkých ropách. Při zpracování ropy se uvolňují s odpady (Ахметов, 2002).

3.5.3 Uhlovodíkové složení

Na rozdíl od elementárního má uhlovodíkové složení mnohem větší rozpětí. V ropě bylo identifikováno přes tisíc individuálních organických sloučenin, od základních - metanů CH₄ až po složitější, jako jsou porfyriny - C₉₀H₂₃N₄ (Марреамов & all, 2009).

Uhlovodíky tvoří převážnou část lehkých frakcí ropy, které obsahují minimální množství heteroatomů. Ve vysokovroucích frakcích ropy převažují heterosloučeniny obsahující ve své molekule jeden nebo více heteroatomů. Uhlovodíková část ropných frakcí je tvořena n-alkany a izoalkany, cykloalkany a aromáty, které vystupují jako kapalné látky. Mezi tuhé látky patří parafíny, ceresiny a také asfaltické látky. Tyto tuhé látky jsou rozpuštěné v kapalných sloučeninách (Blažek & Rábl, 2006).

Alkany nebo parafíny tvoří značnou část skupiny komponentů ropy a zemního plynu všech ropných nalezišť. Mají sumární vzorec C_nH_{2n+2} a mohou mít i rozvětvený řetězec, pak se nazývají izoalkany (n-butan a izobutan). Jejich celkový obsah v ropě činí 25–35 %, někdy i 40–50 %. Se zvýšením molekulární hmotnosti frakcí ropy se snižuje obsah alkanů. Vedlejší ropné a zemní plyny se skoro plně skládají z alkanů, benzinů 60–70 %, v olejových frakcích pouze 5-20 % (Ахметов, 2002).

Plynné alkany jako methan, etan, propan, butan, izobutan a také 2, 2-demythylpropan jsou za normálních podmínek v plynném skupenství. Tvoří hlavní složku zemního plynu, jiných vedlejších ropných plynů a kondenzátů. Jejich emise zvyšují skleníkový efekt. Díky dobré rozpustnosti metanových uhlovodíků snadno pronikají dovnitř buněk a mají anestetické a toxické účinky na půdní živé organismy. Dichlordifluormethan způsobuje poškození ozonové vrstvy (Wiedenmann, 1999; Ахметов, 2002).

Kapalné alkany od C₅ po C₁₅ jsou za normálních podmínek kapaliny, které se vyskytují v benzinových a petrolejových frakcích. Mají normální nebo mírně rozvětvenou strukturu. Díky dobré rozpustnosti nejrychleji ze všech uhlovodíků migrují a pronikají do buněk živých organismů a koncentrace 35mg/l má pro ně letální charakter. Díky jednoduše struktuře snadno podléhají procesu oxidace a jejich vliv netrvá dlouho (Ахметов, 2002).

Tvrdé alkyly od C_{16} a dále jsou za normálních podmínek pevné a jsou součástí ropných parafínů. Jsou nežádoucí složkou olejových frakcí, protože zvyšují teplotu tuhnutí. Tvrdé parafíny špatně podléhají destrukci a oxidaci. Jejich vlastnosti přispívají k ucpání půdních pórů, tím způsobují zpomalení respirace v ekosystému a porušení vodní bilanci půdy (Ахметов, 2002).

Cykloalkany jsou součástí všech ropných frakcí kromě plynů. Tvoří zhruba 35–80 % hmotnosti veškerých typů ropy. Benzinové a kerosinové frakce ropy představují homology cykloalkanů a cyklohexanů. Vysokovroucí frakce obsahují převážně polycyklické kondenzované a zřídka i nekondenzované cykloalkany s 2–4 cykly. Rozptyl naftenových uhlovodíků v ropných frakcích je velmi rozmanitý. Jejich obsah se obvykle zvyšuje se zvětšením hmotnosti frakcí a jenom v nejvíce vysokovroucích frakcích začíná klesat. Naftenové uhlovodíky se řadí mezi nejkvalitnější složky motorových paliv a mazacích olejů. Cyklopropan, který je součástí ropy, je považován za extrémně výbušnou látku. Cyklické uhlovodíky s nasycenými vazbami špatně podléhají oxidaci a jejich nízká rozpustnost ztěžuje proces biodegradace (Ахметов, 2002).

Aromatické uhlovodíky jsou nenasycené cyklické sloučeniny řady benzolu, které představují monocyklické a polycyklické uhlovodíky. Jejich obsah se pohybuje mezi 15 %–35 %. Většina aromatických sloučenin vyskytujících se v ropě a vysokovroucích ropných frakcích se skládá z aromatických a většinou i cykloalkanových kruhů, které nesou rozvětvený a/nebo nerozvětvený postranní řetězec. Nejjednodušší typ monoaromátů jsou alkylbenzeny (Blažek & Rábl, 2006; Рябов, 2009).

Aromatické uhlovodíky jsou nejvíce toxickou složkou ropy. Při koncentraci 1 % ničí veškeré vodní rostliny. Ropa, která obsahuje přes 30 % aromatických uhlovodíků, významně ovlivňuje růst vyšších rostlin. Se zvýšením jejich obsahu se zvyšuje herbicidní aktivita. Benzol a jeho homology mají větší toxicitu než PAU (Ахметов, 2002).

Asfaltény a pryskyřice jsou alifatické a heterocyklické uhlovodíky, jejich molekuly obsahují pět až osm cyklů. Molekuly jsou mezi sebou spojeny pomocí methylových můstků a heteroatomy síry, kyslíku a dusíku. Mohou navíc obsahovat funkční skupiny jako karbonyl, karboxyl a merkaptan. Asfaltény a pryskyřice tvoří kolem 15 % hmotnosti ropy (Рябов, 2009).

Asfaltény jsou tvrdé látky práškovitého vzhledu (v izolovaném stavu), které mají tmavě hnědou až černou barvu. Ve srovnání s pryskyřicemi jsou asfaltény více aromatické, v důsledku většího obsahu heteroatomů jsou polární a mají větší molekulární hmotnost. Nejsou toxické, ale při normálním tlaku a teplotě okolí přichází do pevného skupenství a tím zpomalují proces zvětvování ropy (Blažek & Rábl, 2006; Рябов, 2009).

Pryskyřice jsou vysoce viskózní kapaliny až tuhé látky červenohnědé barvy s molekulovou hmotností nejčastěji v rozmezí 600-2500 g/mol. Vedle uhlíku a vodíku obsahují také atomy síry, kyslíku a dusíku a ve stopových množstvích také kovy, především vanad, nikl a železo. Základ struktury pryskyřic tvoří aromatický systém obvykle s 3 až 6 aromatickými kruhy (Blažek & Rábl, 2006).

Při kontaktu s atmosférickým vzduchem tuhnou a ztrácí mobilitu. Při akumulaci v humusových půdních horizontech způsobují jejich ztuhnutí a zmenšuje se aerační zóna. Jsou hydrofobní a při obklopení kořenů rostlin zpomalují průnik vody. Proces jejich degradace se děje pomalu, většinou desítky let. Toxický účinek mají kovy, které jsou součástí asfaltů a pryskyřic (Ахметов, 2002).

Izoprenoidy jsou rozvětvené alkany s pravidelným umístěním methylové skupiny, které se skládají z uhlovodíkových úseků spojených mezi sebou majících stejnou uhlíkovou kostru jako molekuly izoprenu. Nejčastěji se vyskytují pristane $C_{19}H_{40}$ (2, 6, 10, 14 tetrametilpentadekan) a phytane $C_{20}H_{42}$ (2, 6,10,14 tetrametilheksadekan), které jsou nejstabilnější vůči procesům degradaci. Charakteristická pro nasycený řetězec izoprenu je struktura a také odolnost vůči vypařování, biodegradaci, atmosférickému vlivu, identifikují je jako biologické markéry a reliktní uhlovodíky a používají se při sledování ekologického stavu. (Granello & Clonfero, 1991; Рябов, 2009).

Polycyklické aromatické uhlovodíky jsou krystalické látky bílého až nažloutlého zabarvení, které obsahují dvě a více benzenových jader a jsou složeny z atomů uhlíku a vodíku. Jejich teplota varů a tání stoupá s rostoucí molekulovou hmotností. Rozpustnost ve vodách je minimální a s rostoucí molekulovou hmotností se snižuje: pohybuje se v intervalu 3,30 (naftalen) až 6,63 (benzo(ghi)perylen). Jsou to toxické a karcinogenní látky. Mají mutagenní i teratogenní účinky. Jsou obsaženy v celé řadě průmyslových produktů – nafta, černouhelný dehet a produkty z něho získané, asfalt apod. Naftalen se používá jako insekticid (IRZ, 2008; Рябов, 2009).

Do životního prostředí se dostávají především z antropogenních spalovacích procesů a koksárenství, zpracování ropy a z materiálů, ve kterých jsou obsaženy (asfalt apod.). Jsou persistentní a transportovány jsou dálkovým přenosem. Jsou schopné bioakumulace, váží se na pevné částice, proto se v atmosféře vyskytují jen v malých množstvích a nejlépe se zadržují ve vodních a půdních biotopech a dnových sedimentech. Do půd se dostávají zejména z kontaminovaného ovzduší pomocí srážek (IRZ, 2008).

3.5.4 Frakční složení ropy

Kvůli komplikovanému složení nelze obyčejnými metodami destilace rozdělit ropu na individuální sloučeniny, které by měly určité fyzické konstanty, především bod varu za určitého tlaku. Obecně platí rozdělení ropy a ropných produktů destilací na komponenty, kdy každý z nich představoval méně složité směsi. Takové komponenty se nazývají frakce nebo destiláty. V podmínkách průmyslové destilace se tyto frakce od sebe separují za pomoci pomalu se zvyšující teploty. To znamená, že klasifikace jednotlivých frakcí je založená na rozmezí od počátečního bodu varu až po konečný. Oddělení frakcí do 200 °C se provádí za atmosférického tlaku, separace vysoko vroucích frakcí ve vakuu, aby se zabránilo tepelnému rozkladu (Ахметов, 2002).

Většina rop obsahuje 10–25 % benzinových frakcí, které se vyvábí do 180 °C a 45–55 % frakcí, které se destilují do 300–350 °C (Ахметов, 2002).

3.6 Zpracování ropy

Ropu je třeba před dalším použitím upravit podle následujících základních etap:

- 1) příprava ropy ke zpracování;
- 2) primární zpracování ropy;
- 3) sekundární zpracování ropy;
- 4) čištění ropných produktů.

Příprava ropy k následujícímu zpracování spočívá v její dehydrataci a odsolování (Коршак & Шамазов, 2005).

Anorganické soli se v ropě vyskytují jako chloridy a sírany sodíku, vápníku a hořčíku. V solích převažuje NaCl, ale nebezpečný je především $MgCl_2$, který snadno hydrolyzuje a uvolňuje chlorovodík (HCl), proto se někdy k jeho neutralizaci přivádí do destilační kolony amoniak, který je dalším polutantem. Anorganické soli jsou rozpuštěny ve vodě nebo rozptýlené jako krystalické látky v ropě. K odstranění soli se v současné době používá elektrostatické odsolování (Blažek & Rábl, 2006).

Pro primární zpracování ropy se používá proces, který se nazývá rektifikace neboli frakční destilace. Tento proces se děje za atmosférického tlaku nebo ve vakuu. Pod vlivem teploty se jednotlivé frakce separují a zůstává neodpařený zbytek s bodem varu vyšším než 350 C°stupňů, který se nazývá mazut. Plyny vznikající při destilaci se obvykle odsiřují a rozdělují se na topný plyn (obsahuje hlavně metan a etan), propan a butan (Коршак & Шамазов, 2005; Blažek & Rábl, 2006).

Destilace ropy za účelem zisku těchto frakcí se děje v atmosférických kolonách. Pro hlubší zpracování ropy se navíc používá vakuová destilace, kde z mazutu se vydestilují olejové frakce a zůstane asphalt jako vakuový zbytek (Абросимов, 2002).

Způsoby sekundárního zpracování ropy se dělí na dvě skupiny, a to termické a katalytické metody. K termickým patří termické krakování, koksování a pyrolýza, ke katalytickým katalytické krakování a reformování (Ахметов, 2005).

Účelem těchto procesů je získání dalších kerosinových a benzinových frakcí, koksu, aromatických uhlovodíků, jako jsou benzol, toluol a xylol, lehký a těžký petrolej atd. (Ахметов, 2005).

Čištění frakcí se provádí z důvodu obsahu nežádoucích komponentů, jako jsou sirné sloučeniny, naftenové kyseliny, pryskyřice a tvrdé parafiny, ve výchozích produktech (Коршак & Шамазов, 2005).

3.7 Zdroje ropných uhlovodíků do okolí

Objekty ropného a petrochemického průmyslu jsou nejvíc zodpovědné za kontaminaci životního prostředí v Rusku. Rozvoj dopravy a objektů ropného a petrochemického průmyslu, emise plynů, produkce odpadních vod a úniky ropných produktů v důsledcích havárie a požárů na ropných rafinériích znečišťují jednotlivé složky životního prostředí významnými objemy ropy a produkty jejího zpracování. Tím způsobují technogenní zátěž a ohrožují ekologický stav (Другов & Родин, 2007).

Charakter zátěže záleží na pracovním režimu podniku, jestli je pravidelný nebo havarijní. Krátkodobé intenzivní působení se pozoruje po havárii na rafinériích, když dochází ke spontánní emisi velkých hmot ropy a ropných produktů. V tomto případě se znečišťuje půda a hydrosféra. Vytvoří se technogenní film v aeračních zónách a na povrchu podzemních vod (Гольдберг & Ковалевский, 1997).

Ropné rafinérie, které jsou v pravidelném provozu, nevyhnutelně kontaminují atmosféru a vodní biotopy. Jako nejcitlivější objekt životního prostředí v tomto případě vystupuje atmosférický vzduch, který je neustále znečištěný obrovskými objemy toxických a skleníkových plynů. Do atmosféry se uvolňují těžké látky ropy a ropných produktů, oxidy síry, dusíku a uhlíku, vytvořené při spalování ropných zbytků a také produkty nedokonalého spalování jako saze, polycyklické aromatické uhlovodíky atd. (Гольдберг & Ковалевский, 1997).

Všechny průmyslové zdroje znečištění z ropných rafinérií se dělí na tři typy:

- Procesy, během kterých se vytváří technologické odpady. Jsou to destilace, katalytické krakování, výroba umělých mastných kyselin a síry (Полищук, 2004).

Plyny, které vznikají při destilaci a krakování většinou obsahují CO, H₂S, NH₃ a oxidy dusíku N_xO_y. Ta část, kterou zachytí před výstupem do atmosféry speciální sběrač plynů, se spaluje v plynových pochodních a jako vedlejší produkt spalování vznikají další objemy CO a SO₂. Kyselinové sloučeniny, které se vytvoří v procesu alkylace, se termicky úplně rozkládají při spalování ve speciálním přístroji. Nicméně při tomto procesu vznikají fluorovodík HF, který uniká do atmosféry (Давыдова & Тарасов, 2004).

Při zpracování 1 t ropy se vyprodukuje kolem 10 kg různých odpadů (Хаустов & Редина, 2006).

- 2. typ zdrojů zahrnuje veškeré přístroje, které mají defekty v konstrukci a zvláštní specifikace činnosti. Jsou to pece technologických přístrojů a komíny, čerpadla, kompresory, zařízení spalovacích pochodní, rezervoáry pro skladování vyráběné produkce a ropy, chladicí věže atd. (Полищук, 2004).

Při spalování paliva v komínech a pochodních vznikají aerosolové částice – produkty kondenzace uhlíku a uhlovodíky typu benzapirena. Základní složení emisí z takových přístrojů zahrnuje 23 % uhlovodíků, 16,6 % oxidů síry, 7,3 % oxidů uhlíku a 2 % oxidů dusíku (Абросимов, 2002).

Přes nedokonalé těsnění v místě styku různých přístrojů, kterými uniká jedna kapka ropy za minutu, se ztrácí až 4 kg ropy za den a kolem 1,5 t za rok. „Pocení spoje“, které se pozoruje u rezervoárů, vede při rozloze svařovacího spoje v 1 m² k úniku skoro 60 l za rok. Je patrné, že systematické ztráty ropy a produktů jejího zpracování mají horší následky než havarijní situace.

- Třetí skupinu tvoří antropogenní faktor, zejména nízká kvalifikace pracovníků při provádění opravy a činností zaměřených na údržbu zařízení a aparátů. Do toho také patří i rozlivy ropy při odběru vzorků a přelivu produktů do rezervoárů (Полищук, 2004).

Stejná negativní situace nastává i při transportu ropy do ropných rafinérií. Transport se zajišťuje pomocí ropovodů, tankerů nebo železniční dopravy. Nejvíce jsou však používány ropoprovody. Podél jejich cest je pozorováno porušení vegetačního pokryvu, a to až 7 % z celkové plochy. V regionech, kterými prochází ropoprovod, je významný pokles diverzity savců, do 20 % (Абросимов, 2002).

Podíl petrochemických závodů na emisi škodlivých látek do atmosféry činí 48 %, v odvádění znečištěných odpadních vod kolem 25 %, až 40 % v produkci tvrdých odpadů a víc než 65 % emisí skleníkových plynů (Абросимов, 2002).

Významný vliv na znečištění vody a půdy mají průmyslové objekty v procesu exploatace, při němž vznikají průmyslové a odpadní vody (Гольдберг & Ковалевский, 1997; Гольдберг & all, 2001).

S odpadními vodami ropných závodů přichází do hydrosféry velké množství ropných látek, sulfidů, chloridů, sloučenin dusíku, fenolů, solí těžkých kovů. Do světového oceánu takovým způsobem každý rok uniká až 10 mil. t ropy (Абросимов, 2002).

3.8 Chemické a biochemické procesy, které se dějí s ropnými látkami

Ropné produkty se ve složkách životního prostředí obvykle vyskytují v několika formách:

- volné – v otevřených vodních objektech ropné látky plavou na povrchu vody anebo prosakují přes propustné vrstvy sedimentu a vytvářejí na povrchu podzemního vodního horizontu takzvané filmy;
- rozpouštěné - ropné látky jsou rozpouštěné v povrchových a podzemních vodách;
- adsorpční – ropné sloučeniny se hromadí na povrchu sedimentů pod vlivem mezipovrchových přitažlivých sil;
- kondenzované – ropné látky se kondenzují z povrchu vody nebo půdy a také jejich par, které migrují do atmosféry přes půdu nebo jsou zadrženy v půdních pórech (Иванов & all, 2009). Na migraci ropných produktů ve vodách a půdách mají významný vliv jejich vlastnosti, které jsou závislé na jejich složení: hustota, viskozita, bod varu, rozpustnost a sorpce půdou (Иванов & all, 2009).

Alifatické a aromatické uhlovodíky jsou nejvíce vystavené transformacím v životním prostředí, cykloalkany a vyšší molekulární ropné sloučeniny naopak nejméně (Петров & all, 1999).

3.8.1 Ve vodě

Pohyb hydrofobní ropy se děje nejdříve po povrchu, přes který se dostává do vodního sloupce. Na povrchu se vytváří ropný film, a proto je tam koncentrace ropných uhlovodíků vyšší než koncentrace rozpouštěných nebo dispergovaných ve svrchních vrstvách vodního sloupce (10 m). Plocha šíření a evoluce ropy záleží

na rychlosti proudu vody a také teplotě, síle větru, slunečné radiaci, obsahu rozpouštěného kyslíku a mineralizaci vody (Давыдова & Тарасов, 2004).

Důležité místo v procesu degradace ropných skvrn zaujímá vypařování. V důsledku vypaření ropných uhlovodíků a jejich částečnému promíchávání ve vodě se hustota a viskozita ropného filmu postupně zvyšují, povrchové napětí naopak klesá, šíření končí. Vlny a proud rozvíjí turbulentní pohyby a tím se tento film rozdělí na malé kapičky. Ropa hodně rychle pohlcuje vodu a z lehčích ropných derivátů jako benzin se produkuje emulze typu „voda v ropě“. Uhlovodíky s řetězci atomů uhlíku do C₁₅ (bod varu do 250 °C) mizí z vodní hladiny během 10 dnů, uhlovodíky C₁₅-C₂₅ (250-400 °C) se zdržují déle a těžké frakce jako minerální a mazací oleje (>C₂₅) se prakticky nevypařují a klesají na dno, kde se akumulují v dnových sedimentech. Dohromady jenom proces vypařování může odstranit až 50 % uhlovodíků syrové ropy, až 10 % těžkých frakcí a až 75 % lehčích (Другов & Родин, 2007; Давыдова, 2006).

Důležitou roli ve snížení obsahu ropných uhlovodíků povrchových vod hrají procesy samočištění vod.

Pojem samočištění obsahuje komplex všech přírodních procesů, které přispívají k rozpadu, transformaci a utilizaci kontaminujících sloučenin a vedou k obnovení původních vlastností a složení vodního prostředí. Hodnocení samočisticích procesů se stanoví vzhledem ke snadno oxidující organické látce, definované podle indikátoru BSK (biochemická spotřeba kyslíku) nebo CHSK (chemická spotřeba kyslíku) (Давыдова, 2006).

Hlavním mechanismem samočištění vody od skupiny organických sloučenin spočívá v degradaci ropy, kde je biochemický vliv pozorován nejvíc (Егоров & Шипулин, 1998).

Fyzické a chemické procesy, jejichž základem jsou oxidačně-redukční, fotochemické a hydrolytické reakce, jsou pro likvidaci ropy nejdůležitější (Егоров & Шипулин, 1998).

Hydrolyze podléhají slabé kyseliny a zásady: ethery, amidy karbonových a různých fosforobsahujících kyselin (Давыдова, 2006).

Fotochemická transformace organických sloučenin se děje za pomoci ultrafialového záření (za slunečného počasí se může oxidovat do 2 t/km² ropy za den) a volných radikálů OH a O₂⁻, které se vytvoří během rozpouštění ve vodě aktivního kyslíku nebo ozonu, existujících v atmosférickém vzduchu a radioaktivním rozpadu vody. Tento proces se ukončí vytvořením hydroperoxidu, produktů, jejichž rozpad vystupuje jako iniciátor pokračující oxidace uhlovodíků. Oxidace ropy se inhibuje bílkovinami, fenoly a sloučeninami, obsahujícími síru. Stimulace oxidačních procesů vytvářejí kovoobsahující sloučeniny ropy (Давыдова, 2006).

Proces oxidace se bude uskutečňovat rychleji při snadném nasycení vody kyslíkem (pro úplnou oxidaci 1 l ropy je třeba 3300 g O₂) a nejvhodnější podmínky jsou na hraniční vrstvě voda-vzduch. Je poznamenán i vliv salinity vody (se zvýšením obsahu soli na 1 % doba polorozpadu ropy se prodlužuje o 1 den) a vliv pH (při stoupání pH na 1 jednotku doba polorozpadu se zkracuje na 1 den) (Егоров & Шипулин, 1998).

Významnou roli při procesu transformace hraje i koncentrace biogenních prvků (N, P, K). Jejich optimální obsah zesiluje proces degradace na 70 %. Maximální rychlost je pozorována při dodání amoniaku (Пиковский, 1993).

Rychlost procesů chemické oxidace tvoří pouze 10–15 % z rychlosti biochemické oxidace a záleží na složení ropných látek a jejich fyzickém stavu. Cyklické uhlovodíky oxidují rychleji než uhlovodíky obyčejné a povrchové filmy rychleji než emulze rozpouštěné ve vodě (Пиковский & all, 2003).

Bakteriologický rozklad má selektivní vlastnosti, proto je pro úplný rozklad ropy třeba existence bakterií různých druhů. Mikroorganismy, které se nachází ve vodě, pohlcují nejdříve n-alkany, což způsobuje zvýšení koncentrace alkanů s rozvětveným řetězcem a aromatických sloučenin. Pak začíná absorpce aromatických uhlovodíků (Давыдова, 2006).

Během biodegradace ropy pod vlivem destruktorů se pozoruje významný pokles její mutační schopnosti (Bumpus, 1989; Rudd & al, 1996). Polycyklické aromatické uhlovodíky ale podstatně méně podléhají biodegradaci než aromatické uhlovodíky s jedním nebo dvěma kruhy (Пиковский & all, 2003).

Například benzapyren se ničí 1000krát pomaleji naftalenu, a pyren, který má 4 kruhy podléhá destrukci jen pomocí co-oxidací (Пиковский, 1993).

Biodegradace se nejrychleji provádí v mělkých vodách, protože je přímo závislá na teplotě a biogenních elementech. Nejvýhodnější podmínky se vytvoří při teplotě 20–28 °C, v rozmezí 6–15 °C proces rozpadu se 2,5–4krát zpomaluje. Při teplotě vyšší než 37 °C růst mikroorganismů schopných oxidovat ropu klesá a při teplotě vyšší než 45 °C se úplně zastavuje (Зверев & all, 1996).

3.8.2 V půdě

Koncentrace ropy v půdě náhle klesá jen v prvním měsíci po znečištění a dále se zpomaluje. Ve složení ropy zůstávají nejstabilnější vysoce molekulární sloučeniny a polycyklické struktury s 5–6 jádry. Část těchto struktur se transformuje v kancerogenní sloučeniny, zejména benzapyren (Солнцева & all, 1985).

Stejně jako z vodní hladiny se ropa a její deriváty vypařují i z povrchu půdy, takovým způsobem mizí od 20 do 40 % lehčích frakcí ropy (C₅-C₁₁) (Leahy & Colwell, 1990).

Těžké uhlovodíky, pryskyřice a asfalty se nejčastěji udržují ve svrchních horizontech půdy a náhle mění její fyzické vlastnosti. Jsou zdrojem toxických sloučenin do půdního prostředí (Другов & Родин, 2007).

Při laterální migraci zbývající uhlovodíky houstnou, protože se zvyšuje počet naftenů, v benzinových frakcích se snižuje obsah parafinových uhlovodíků. Při vertikální migraci ropy se také může zvyšovat její hustota. Pokud dochází k částečnému průtoku ze spodních horizontů půdy do vyšších, hustota se zmenšuje. Ropa ztratí nejenom uhlovodíky, ale i neuhlovodíkové komponenty díky adsorpci půdy. Aromatické uhlovodíky mohou přijít o skoro polovinu své počáteční hmotnosti a parafinové jenom o 20 % (Иванов & all, 2009).

Proces deasfaltizace se děje při akumulaci asfaltenů z těžkých frakcí v důsledku rozpouštění velkých objemů plynů a jiných lehkých uhlovodíků v ropě (C1-C6) (Хант, 2013).

Biodegradace je rozklad komponentů ropy v důsledku činnosti živých organismů. Tyto organismy mají určitou prioritu sloučenin, které likvidují z ropy a plynu. Aktivní biodegradace ropných uhlovodíků způsobuje odstranění nerozvětvených a mírně rozvětvených alkanů, naftenů a aromatických uhlovodíků a způsobuje zvýšení koncentrace těžkých polárních sloučenin a asfaltenů (Хант, 2013).

Alkany se asimilují velkým počtem mikroorganismů: droždí, mikroskopické micelární houby a bakterie, které se používají jako jediný zdroj výživy. Alkany lehkých frakcí ropy s řetězcem kratším než devět atomů uhlíku se neasimilují z důvodu jejich toxicity, ale podléhají procesu oxidace. Uhlovodíky s delším řetězcem zvyšují hmotnost výchozích produktů oxidace, ale rychlost oxidace se zpomaluje; nasycené uhlovodíky, které tvoří větší část ropných alkanů, se degradují lépe než nenasycené. Izoalkany podléhají oxidaci pomaleji než n-alkany (Rudd & all, 1996).

Snížení obsahu ropy ve složkách se děje díky fyziko-chemickým a mikrobiologickým procesům, její destrukcí a mineralizací, přechodem do nerozpuštěných nebo málo pohyblivých forem (Солнцева & all, 1985).

Jak volné, tak i méně pohyblivé formy dodávají těžké frakce do atmosféry a rozpouštěcí sloučeniny do vody. Tyto procesy se časem nezastavují, protože dochází k mikrobiologické transformaci ropy s vytvořením těžkých a hydrofilních látek. V kontaminovaných půdách se pozoruje zpomalení adsorpční schopnosti, jejíž ztráta je výsledkem obklopení půdních částic ropným filmem (Miertus & Гричищева, 2001).

Půda sorbuje ropné sloučeniny převážně v kapalně formě. Nejdříve se děje sorpce polárních komponentů ropných sloučenin (naftenové kyseliny, pryskyřice, asfaltéry). Schopnost uhlovodíků se vázat na složky půdy klesá ve směru: alkeny > aromatické uhlovodíky > cykloparafíny > parafíny (Давыдова, 2006).

Lehčí ropné produkty jako motorové nafty při počáteční koncentraci v půdě 0,5 % za 1,5 měsíců degraduje z 10 na 90 % (závisí na koncentraci těžkých uhlovodíků). K procesu rozkladu ropy rychleji dochází při neutrálním pH (64,3–90 % při pH = 7,4) než při nízké hodnotě (do 18,8 % při pH = 4,5) (Verstraete & all, 1976). Procesy oxidace a degradace vysokomolekulárních sloučenin, nacházejících se v ropě, probíhají při atmosférických teplotách velmi pomalu (Пиковский & Солнцева, 1988).

Podle (Калачников, 1987) existují tři etapy procesu samočištění v půdách:

- 1. etapa (1–1,5 roku) je charakterizována fyzickými a chemickými procesy, obsahujícími erozi, zvětrávání, migraci ropných uhlovodíků po půdním profilu. Pozoruje se aktivace mikroflóry;
- Ve 2. etapě (3–4 roky) dochází k biologické transformaci methanaftenových a aromatických uhlovodíků;
- Během 3. etapy degradují polycyklické aromaty.

Bez ohledu na transformaci ropy v důsledku fyzických a chemických procesů zaujímají v rozpadu ropy hlavní místo i mikroorganismy (Miertus & Гричищева, 2001).

3.9 Ekologický monitoring

Důležitým nástrojem pro zajišťování ekologické bezpečnosti petrochemického průmyslu je environmentální monitoring. Sledování stavu životního prostředí je nezbytným prvkem v programech sociálně-ekonomického rozvoje různých regionů, průmyslových komplexů a jednotlivých podniků (Reis, 1996).

Pod pojmem „ekologický monitoring“ se rozumí soubor systémů komplexního pozorování antropogenního a přírodního vlivu, stavu životního prostředí, včetně flóry a fauny. Fungování všech systémů je založeno na jediných metodických, metrologických a informačních principech, díky nimž je možné provést komplexní analýzu, ohodnotit celkový stav a udělat prognózu změn v ekosystému. Základem environmentálního monitoringu jsou systematická sledování dopadů interakce životního prostředí, lidstva a hospodářství na určitém území (Гриценко & all, 1997).

Jednou zvláštností ekologického monitoringu ropných produktů ve složkách životního prostředí je jejich neustálé složení. Proto pro spolehlivou identifikaci nestačí určení jednoho komponentu nebo vlastnosti. Musí být zajištěna analýza komplexu látek a jejich poměrů (Reis, 1996).

Objekty kontroly v systému průmyslového ekologického monitoringu jsou i petrochemické závody, protože jsou zdrojem emisí škodlivých látek do atmosféry od pochodní, trub, pecí a kotelen, přístrojů stabilizace kondenzantů, čištění plynů, rezervoárů s vyráběnými produkty, splaškové vody atd. (Гриценко & all, 1997).

V současné době se při hodnocení stavu přírodních geosystémů organickými látkami ropného původu se používají integrální indexy jako: obsah ropných látek (uhlovodíkový index); těžkých látek s vodní parou fenolů (fenolový index); těžkých aromatických uhlovodíků (benzol, toluol, xilol); polycyklických aromatických uhlovodíků (zejména bezapyren). Nejvíce se však používá uhlovodíkový index (Reis, 1996). Prioritním pro monitoring je bezapyren, který se vytvoří během spalování ropných produktů. Bezapyren se výstupuje indikátorem existenci kancerogenních polycyklických uhlovodíků (PAU) v životním prostředí (Шабад, 1979).

Pojem „ropné produkty“ v kontextu monitoringu se používá v analytickém významu. Je to ta část ropy a produktů jejího zpracování, která tvoří větší podíl jejího složení. Obsahuje i nepolární sloučeniny – alifatické, alicyklické a aromatické uhlovodíky, vylouhované z vody za pomoci rozpouštědel. Tenhle přístup k určení kryje 80–90 % uhlovodíků, tvořících její hmotnost (Зосин & all, 2004).

Kontakt ropy a jednotlivých složek životního prostředí má za následek nevratnou změnu jejich fyzických, chemických a biologických vlastností a charakteristik, destrukci přírodních biochemických procesů. Během transformace jsou ropné uhlovodíky schopné tvořit toxické sloučeniny, které jsou odolné vůči mikrobiologickému štěpení (Якунина & Попов, 2009).

Efektivní ochrana životního prostředí před těmito toxickými sloučeninami není možná bez získání spolehlivých informací o stupni znečištění jednotlivých

komponentů. Ekologický monitoring se provádí za pomoci vzorkování vzduchu, půdy a vody a jejich následujícím zpracováním různými metodami (Абросимов, 2002).

Kvantitativní stav přírodních prvků jako voda, vzduch a půda se stanoví podle porovnání obsahu znečišťujících látek v nej a nejvyšších přípustných koncentracích pro danou kategorii (Якунина & Попов, 2009).

Při hodnocení znečištění látkami, pro které není stanovena NPK, se porovnání úrovně kontaminace provádí podle přírodní pozadové koncentrace. Pozadová koncentrace chemických látek a sloučenin je koncentrace v jakémkoliv biotopu, který není vystaven žádné technogenní zátěži se vzdálenosti minimálně 20 km od zdrojů znečištění. Je nutné, aby pozadové stanoviště a stanoviště zkoumané byla podobná. Pozadové koncentrace se vypočítají zvlášť pro každou oblast (Ecopassport,2017).

3.10 Metody ekologického monitoringu

Pro kvantitativní analýzu se dříve ve většině případů používala gravimetrickou metoda a ze spektrálních – infračervená spektrometrie, UV-spektrofotometrie a luminiscenční analýza, které jsou expresní. Tyto analýzy ale nejsou selektivní. Stanoví nejenom ropné uhlovodíky, ale i ostatní organické látky, které nemají ropný původ.

Proto je třeba pro spolehlivý výsledek použít moderní metodu analýzy – plynové nebo kapalinové chromatografie, spojení chromatografie a hmotnostní spektrometrie, vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii (HPLC) (Lundstedt, 2003).

3.10.1 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je jednou z nejefektivnějších a nejspolehlivějších metod, které se používají v environmentální analytické chemii pro analýzu organických sloučenin.

Základem chromatografie je proces oddělení složek obsažených ve vzorku mezi dvěma nemísitelnými fázemi – plynem a kapalinou. Mobilní fáze-plyn se pohybuje vzhledem ke stacionární fázi, která se nachází v koloně. Na základě rozdílu v interakci komponentů vzorku se stacionární fází dochází k jejich separaci (Шаповалова & Пирогов, 2007).

Rychlost migrace látek závisí na jejich těkavosti a schopnosti se rozpustit v nepohyblivé kapalinové fázi. Látky s nízkou rozpustností v kapalinové fázi a nejvyšší těkavostí při dané teplotě se pohybují rychleji a naopak. Výběr stacionární fáze závisí na polárnosti sloučenin a na jejich schopnosti vytvořit vodíkové můstky. Pro distribuci polárních sloučenin se používají polární stacionární fáze, pro nepolární sloučeniny – nepolární fáze (Grob & Barry, 2004).

Při separaci sloučenin se shodnými fyzickými a chemickými vlastnostmi a sloučenin, které jsou tvořené z velkého počtu celé řady látek, se zvyšuje požadavek na kvalitu práce chromatografické kolony. Těmto požadavkům odpovídají kapilární

kolony bez nosičů, u kterých se film stacionární fáze nanáší na vnitřní povrch kapiláru (Шаповалова & Пирогов, 2007).

Použití kapilárních kolon se selektivními a neselektivními detektory v plynové chromatografii umožňuje určit velmi nízké koncentrace ropných produktů, stanovit látkové složení a dokáže i zjistit původ těchto látek (Другов & Родин, 2007).

Kapilární kolony vyžadují přesnější detektory. Měly by mít vysokou citlivost a rychlost zpracování signálu a menší objem vyhodnocovacího zařízení. Těmto požadavkům odpovídá plameno-ionizační detektor (Шаповалова & Пирогов, 2007).

Před zahájením analýzy je nutné zjistit typ ropného produktu, protože jeho složení může být velmi odlišné. Identifikace ropných uhlovodíků, příslušných píkům na chromatogramu se provádí metodou nazvanou „otisk prstu“ neboli „*chromatografický fingerprint*“. Metoda spočívá v porovnání daného chromatogramu s chromatografickými spektry ropných produktů, které již jsou známé (Шаповалова & Пирогов, 2007).

Kvantitativní identifikace celkového obsahu ropných produktů se provádí metodou absolutní kalibrace za pomoci roztoku směsi uhlovodíků, který se dělá gravimetrickou metodou (Другов & Родин, 2007).

Kapilární plynová chromatografie byla poprvé použita pro analýzu směsi uhlovodků. Metoda se také uplatňuje i při analýze ropných produktů jako benzin a kerosin (Langley & all, 2002).

3.10.2 Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC)

Vysokoučinná kapalinová chromatografie je nejvhodnějším metodou identifikace termicky nestabilních sloučenin. Je celkem shodná s metodou plynové chromatografie, ale hlavní rozdíl spočívá v tom, že proces se děje za zvýšeného tlaku a také v použití kapaliny mobilní fáze. Jako mobilní fáze se používají nejčastěji směsi pufru nebo vody s polárními organickými rozpouštědly: acetonitril či methanol, které se v kapalinové chromatografii nazývají eluenty. Stacionární fází je film příslušné látky zakotvený na povrchu nosiče nebo pevný adsorbent třeba mikročástice silikagelu (3–10 um) (Snayder & all, 2012).

Průtok mobilní fáze kolonou menších rozměrů umožňuje výkonné vysokotlaké čerpadlo, které je součástí hydraulického systému chromatografu (Dong, 2006).

V metodě HPLC je dostupná řada různých detektorů, které se liší principem funkce, konstrukcí, selektivitou, citlivostí. Na rozdíl od plynové chromatografie zde však není k dispozici tak univerzální detektor, jakým je plynovo-ionizační. Metoda HPLC využívá tyto typy detektorů: spektrofotometrický detektor (UV-VIS), fluorescenční detektor, hmotnostní spektrometr, refraktometrický detektor a další. Volba detektoru závisí na konkrétní aplikaci. Často používaným detektorem je detektor spektrofotometrický (UV-VIS) a fluorescenční. Podmínkou použití těchto detektorů je, aby daný analyt absorboval záření určité vlnové délky (UV-VIS detekce) anebo aby emitoval fluorescenční záření (fluorescenční detekce) (Snayder & all, 2012).

Aparaturou protéká mobilní fáze, která je ze zásobních lahví vedena přes vysokotlaké čerpadlo do kolony, z ní do detektoru a dále pak do odpadu.

Dávkovačem je do proudu mobilní fáze nadávkován vzorek (řádově několik málo ul). Vzorek je unášen mobilní fází do kolony, kde dochází k separaci jednotlivých složek. Výstup z kolony vede do detektoru, kde jsou jednotlivé složky detekovány. Signál z detektoru je zaznamenáván pomocí PC a tisknut v podobě chromatogramu (Dong, 2006).

HPLC se nejvíc uplatňuje při ochraně životního prostředí jako kontrola koncentrace fenolů, organických nitrosloúčenin, mono- a polycyklických aromatických uhlovodíků, řada pesticidů atd.

Z metod pro získání ropných produktů ze složek životního prostředí se nejvíce uplatňuje metoda kapalinové extrakce hydrofobním rozpouštědlem jako hexan, tetrachlormethan nebo chloroform s následujícím čištěním tohoto extraktu od polárních sloučenin za pomoci oxidu hlinitého.

3.11 Likvidace znečištění

V současné době existují bohaté zkušenosti s odstraněním ropných znečištění půdy a vodních biotopů. Uplatňují se mechanické, termické a biologické metody čištění.

Při mechanických metodách se používají různé přístroje jako hydrobariéry – hydraulické clony a čerpadla. Clony se především používají ko zabránění šíření kontaminace. Čerpadla se používají pro odstranění vrstvy ropných látek z vodní hladiny. Mechanický sběr je nejpřijatelnější z pohledu snížení negativních důsledků ropného úniku na flóru a faunu vodních biotopů. Nicméně existující mechanické metody stále neumožňují úplné odstranění ropných látek z povrchu vody. I při použití nejmodernějších způsobů zůstává na hladině tenký ropný film. Kromě toho tyto metody nedovolují sběr na odlehlých místech (Глазовска, 1988).

Chemické metody čištění se provádí za pomoci různých dispergátorů, které mají vysoké emulgační vlastnosti. Tento způsob umožňuje za krátkou dobu likvidovat znečištění na rozsáhlé ploše vodní hladiny. Dispergenty se používají jak pro odstranění zbytku kontaminantů, tak i jako hlavní čisticí metoda. Jejich princip je založen na vytvoření ropného roztoku se slabým povrchovým napětím, díky tomu se ropa rozpouští ve vodním sloupci mělkými kapičkami. Rozpouštění ropy zrychluje následující samočisticí procesy v důsledku zvětšení kontaktní plochy. Používají se i různé sorbenty, většinou přírodního původu. Metoda je založena na sorpci kontaminující látky sorbentem a jeho následující regeneraci. Mezi regenerační sorbenty patří borové kůry, rákosí, piliny a ořechové skořápky, které dokážou odstranit látky různé polárnosti (Акопова, 2008).

Termické metody spočívají ve spalování objektů znečištěných ropou a jejich následující introdukcí do půdy (Глазовска, 1988).

Při odstranění rozlivu ropy z povrchu biotopu způsobem, jako je spalování, se celkový stav těchto biotopů obnovuje až za 10 let. Nejdříve se objevují trávy rodu *suchopýr* (*Eriophorum*), pak druhy oddělení *mechy* (*Bryopsida*), které se ale liší od původního složení tohoto biotopu (Пиковский, 1993).

Při mechanickém odstranění ropných skvrn obnovení nastupuje již za 4 roky: částečně se obnoví *borovice* (*Pinus*), keře rodu *vřes* (*Calluna*) a *dříšťál* (*Berberis*). Jako i prvním případě se pozoruje zavedení nepůvodních rostlin (Пиковский, 1993).

Pro biologickou likvidaci se používají ropooxidující bakterie, které zpracovávají polutanty na oxid uhličitý a pak mizí. Nevýhodou je poměrně dlouhá doba rozkladu vysokovroucích frakcí ropy a nepoužitelnost v hlubších vrstvách biotopů. Nejčastěji se používají bakterie rodu *pseudomonáda* (*Pseudomonas*) a *mycobakterie* (*Mycobacterium*) (Рогозина & all, 2010; Kumar & all, 2011).

4 Charakteristika zájmového území

Samarská oblast je jednou z oblastí Ruska, která se nachází ve středojihovýchodní části evropské poloviny země. Rozkládá se při středním toku řeky Volhy, v místě velkého oblouku, který je znám pod názvem Samarská Luka. Kromě hlavní vodní tepny regionu - řeky Volhy protéká tudy přes 200 řek a místních vodních toků o celkové délce 6, 74 tis. km, kolem 100 jezer, 23 malých přehradních nádrží a víc než 100 rybníků s celkovou plochou kolem 14 tis. ha. Střední hustota říční sítě činí 0,22 km na 1km² plochy (Кабытов, 2010).

Region má významné zásoby nerostných surovin a patří mezi hlavní regiony Ruska, kde se těží a zpracovává ropa. Podíl oblasti na zásobách a těžbě ropy v Rusku činí kolem 1,5 % a 3,0 % (Ecopassport, 2017).

V hlavním městě oblasti Samaře začíná svoji cestu nejdelší ropovod světa „Družba“, který dodává ropu z Ruska do Běloruska, Ukrajiny, Slovenska, Polska, Madarska, Česka a Německa. Jeho délka je 4000 km a denně jím proteče kolem 2 milionů barelů ropy (Transneft, 2017).

4.1 Geologie

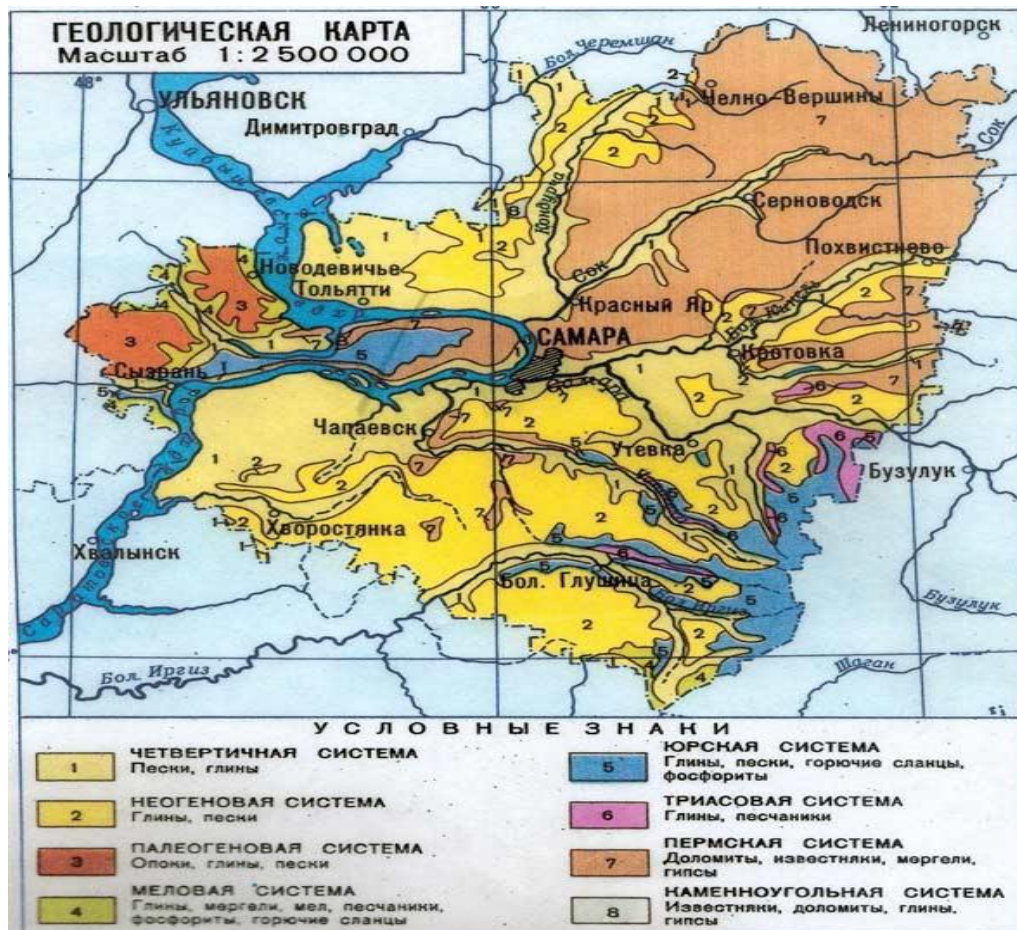
Největšími horami jsou Žigulovské hory, jejichž nejvyšší bod dosahuje 381 m nad mořem, což je zároveň i nejvyšší bod oblasti (Ерофеева & all, 2010).

Na území Samarské oblasti je geologický profil tvořen sedimenty svrchního proterozoika, paleozoika, mezozoika a kenozoika. Celková velikost sedimentů se mění od 1500 m do 4600 m. Nejúplněji jsou ve všech částech regionu zastoupeny sedimenty paleozoika, které představuje devonský, karbonský a permský útvar. Spodní sedimenty geologického profilu nasedají na fundament, který se skládá z metamorfovaného archaického sedimentárně vulkanického komplexu (Ecopassport, 2017).

Krystalinické podloží archaika, které je diferencováno na bloky různé velikosti a tvarů, je základem tektonické stavby tohoto regionu a formuje celou strukturu paleozoického sedimentárního pokryvu (Ecopassport, 2017).

Zóny vývoje pronikajících tektonických struktur v intervalu od devonu do permu vytvořily nejvýznamnější tektonické prvky, se kterými souvisí největší ložiskové oblasti Žigulevsko-Samarkynské, Kulešovské a Soksko-Šešminské skupiny. V oblasti těchto skupin jsou vyvinuté i výchozy karbonátových sedimentů spodního

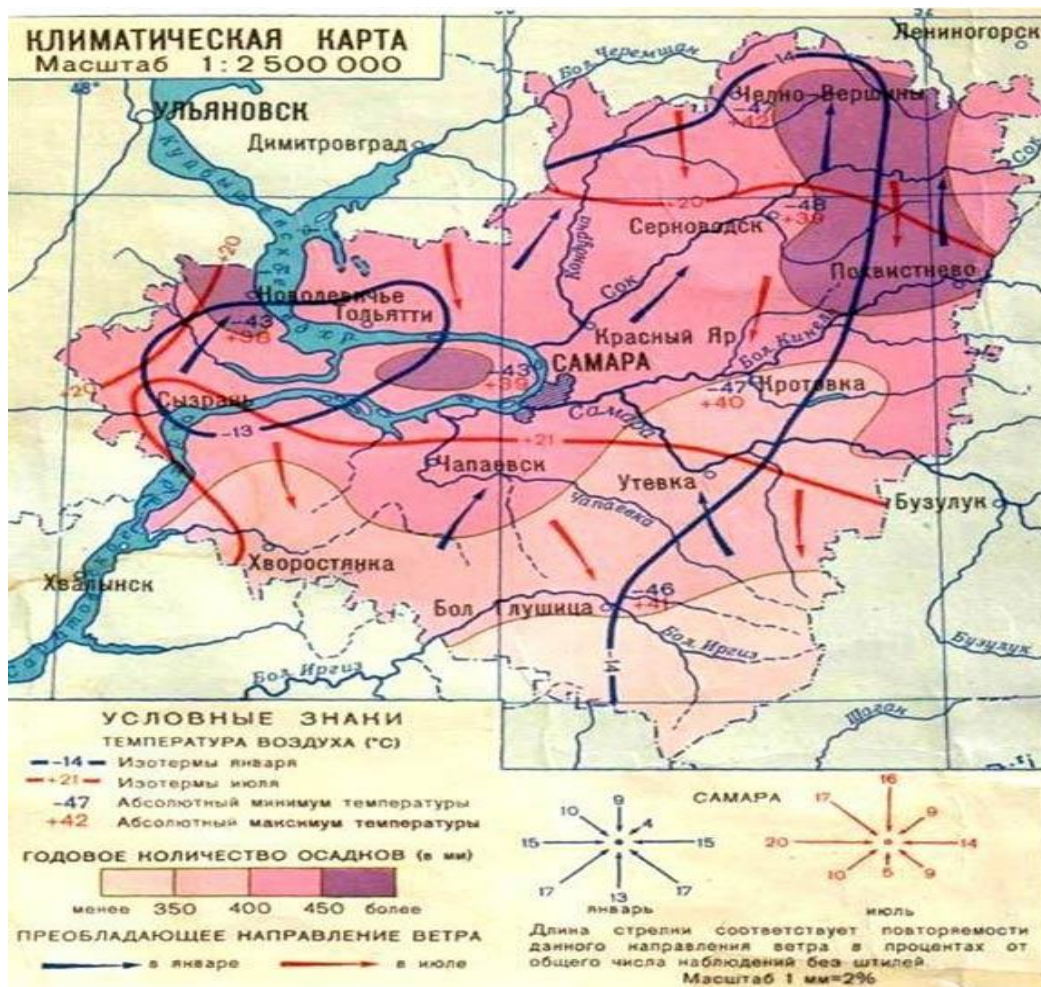
permu a svrchního karbonu, tvořící četná ložiska nerostných surovin. Nejčastěji se jedná o ropu, plyn, cihlářské suroviny, šterkopísek a kaolíny. Z hornin se vyskytuje slín, anhydrit, sádrovec, vápenec, dolomit. Rychlost současných tektonických pohybů v oblasti činí od 0 do 6 mm za rok (Ерофеева & all, 2010).



Obr. č. 1: Geologická mapa Samarské oblasti (URL 1)

4.2 Klimatické podmínky

Podnebí Samarské oblasti je kontinentální. Tento typ podnebí se vyznačuje dominancí zamračených dní během chladného období a jasných dní během teplého období, teplá zima s mírnými srážkami, krátké jaro, horké a suché léto a krátkodobý podzim. Během chladné periody roku převládá vítr jihozápadního a jižního směru, během teplého – severního, západního a severozápadního směru. Oblast se rozkládá na hranici podnebí listnatých lesů mírného pásma a podnebí stepi podle Bergovy klasifikace podnebí. V severní části rostou jehličnaté a opadavé listnaté lesy, na jihu a východě převládají stepní území. Průměrná teplota v lednu je $-13,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, v červenci $+20,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Průměrný roční srážkový úhrn činí 494 mm při poklesu srážek ve směru od severu k jihu oblasti. Blízkost asijských polopouští nejvíc ovlivňuje podnebí jižní části oblasti, kde panuje periodické sucho (Ecopassport, 2017).



Obr. č. 2: Klimatická mapa Samarské oblasti (URL 2)

4.3 Uhlovodíkové suroviny

Uhlovodíkové suroviny Samarské oblasti jsou reprezentované ropou, zkapalněným ropným plynem, volně se vyskytujícím plynem a kondenzátem. Volně se vyskytující plyn a kondenzát se v současné době netěží. Zásoby ropy v Samarské oblasti jsou soustředěny na 334 ropných polí. Podíl přírůstku zásob díky nalezení nových ropných polí činí kolem 8 %, zbylých 92 % činí průzkum již existujících polí (Ерофеева & all, 2010).

4.4 Půda

Samarská oblast se vyznačuje různorodostí půdy, což souvisí s její polohou ve dvou přirozených klimatických oblastech: lesostep a step. Půda lesostepní oblasti je hlavně reprezentovaná luvickými a modálními černozeměmi. Menší zastoupení má arenický podzol a šedé lesní půdy. Půda stepní oblasti se skládá převážně z černozemě modální, zřídka ji tvoří slanec typický, kaštanozemní půda a její komplexy. Až 80 % půd Samarské oblasti má hlinitou a jílovou texturu (Кабытов, 2010).

Na území Samarské oblasti je zjištěna aktivní degradace půdního profilu, která ovlivňuje její úrodnost a způsobuje zvětšení plochy areálů s nevhodným ekologickým stavem. Hlavním důvodem degradace je kontaminace půd látkami antropogenní činností včetně technogenní zátěže: v oblasti se nachází úseky ropoproduktů pro transportaci plynu, ropy, ropných produktů, lehkých uhlovodíků atd. Každoroční zvětšení objemu zpracované ropy a jejího transportu k rafinériím vede k opotřebením ropoproduktů a tím se také zvyšuje i riziko havárií. Výsledkem je znečištění kolem 200 ha zemědělské půdy (Ecopassport,2017).

4.5 Flóra a fauna

Na území Samarské oblasti roste zhruba 2,8 tisíce druhů rostlin, z toho vyšších rostlin - 1750, víc než 185 druhů mechů, kolem 350 druhů lišejníků, 500 druhů řas a přes 800 druhů hub (Ecopassport,2017).

V samarské oblasti celkem roste 306 vzácných druhů: rodu *hlaváček* (*Adonis*) a rodu *petrosimonia*, *mochna bahenní* (*Comarum palustre*), *chvojník dvouklasý* (*Ephedra distachya*), *sleziník červený* (*Asplenium trichomanes*), *penízek modravý* (*Thlaspi alpestre*), *osladič obecný* (*Polypodium vulgare*) atd. 226 druhů má význam pro vědecké zkoumání: *kozinec žlábkatý* (*Astragalus sulcatus*), *střevíčník pantoflíček* (*Cypripedium calceolus*), *Kosatec nízký* (*iris púmila*), *kavyl Ivanův* (*Stipa pennata*) atd. Endemické druhy, které patří do červeného seznamu: *Euphorbia Zhiguliensis*, *Lathyrus litvinovii*, *Thymus Zhiguliensis*, *Fritillaria ruthenica* atd. (Ecopassport,2017).

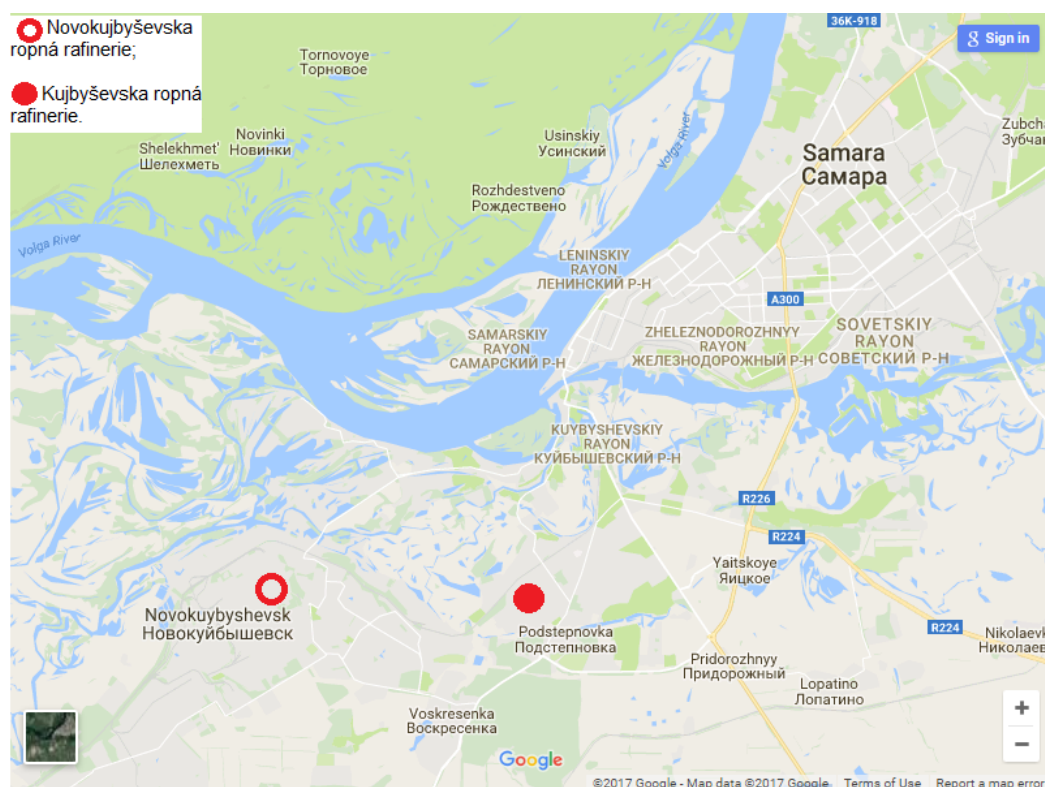
Zpoždění procesů synantropizace u rostlin od vývoje antropogenního vlivu na životní prostředí v Samarské oblasti je příčinou poklesu devirzity, redukce habitatu četných druhů rostlin a snížení počtu rostlin, které patří do červeného seznamu (Кабытов, 2010).

Fauna je základním elementem životního prostředí a biodeverzity, který reguluje a stabilizuje procesy v biosféře. Za poslední dobu si fauna Samarské oblasti udržuje svoji rozmanitost. Po hodnocení institutu ekologie Volžského bázenu RAN, fauna v Samarské oblasti zahrnuje kolem 8500 druhů, z toho 86 druhů *savců* (*Mamalia*); *ptáci* (*Aves*) – 285; *plazi* (*Reptilia*) -11; *obojživelníci* – 11; *ryby* (*Pisces*) – 61; více než 8000 druhů *bezobratlých* (*Invertebrata*). Největší podíl zástupců fauny se nachází v přírodních rezervacích a národních parcích (Ecopassport, 2017).

Ze živočichů do červeného seznamu Ruské federaci patří kolem 200 bezobratlých: *šídlo královské* (*Anax imperator*), *kobylka saga* (*Saga pedo*), *krajník pižmový* (*Calosoma sycophanta*), *roháč obecný* (*Lucanus cervus*) a *tesařík alpský* (*Rosalia alpina*) atd.; 36 druhů ptáků: *orlovec říční* (*Pandion haliaetus*), *moták stepní* (*Circus macrourus*), *krahujec krátkoprstý* (*Accipiter brevipes*), *výr velký* (*Bubo bubo*), *drop malý* (*Otis tetrax*) atd. (Ecopassport, 2017).

Ryby jsou tady reprezentovány takovými druhy jako *cejn velký* (*Abramis brama*), *candát obecný* (*Sander lucioperca*), *štika obecná* (*Esox lucius*), *plotice obecná* (*Rutilus rutilus*), *kapr obecný* (*Cyprinus carpio*) atd. (Ecopassport, 2017).

4.6 Objekty průzkumu



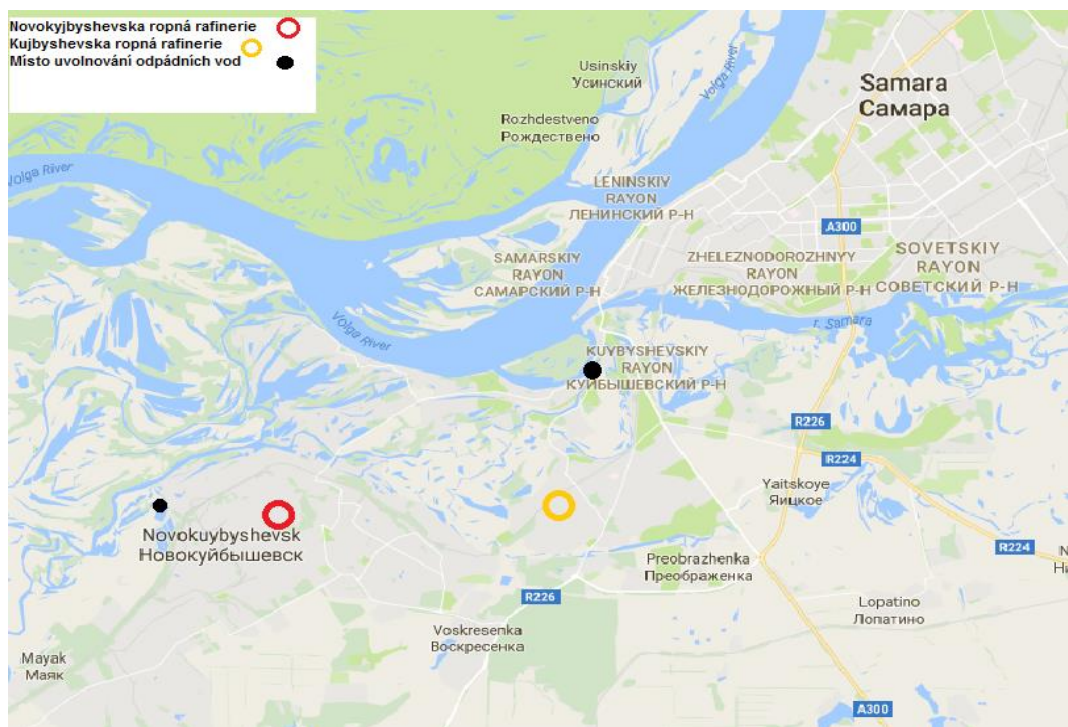
Obr. č. 3: Umístění petrochemických závodů v Samarské oblasti (upraveno dle google, 2017)

4.6.1 Novokujbyshevská ropná rafinérie

Tato ropná rafinérie se nachází ve městě Novokujbyshevsk ležícím na levém břehu Volhy, jen dvacet kilometrů na jihozápad od Samary (viz obr. č. 3). Patří do největší ropné společnosti Ruska, která se nazývá „Rosneft“. Tady se poprvé v celém státě začala vyrábět paliva pro reaktivní motory, oleje pro nosné rakety a vozidla. V současné době činí výkon rafinérie 8,6 mil tun za rok (64,35 mil barr). Jsou tady přístroje katalytického krakování, zpomaleného koksování, pyrolýzy, katalytického reformingu, izomerizace, hydročištění petroleje a motorové nafty a visbrekingu. Podíl zpracování ropy je 81 % (NKPZ, 2017).

4.6.2 Kujbyshevská ropná rafinérie

Kujbyshevská ropná rafinérie patří také do ropné společnosti „ROSNEFT“. Nachází se v Samaře (viz obr. č. 3). Současný výkon činí 7 mil tun za rok. Rafinérie zpracovává ropu, která se těží v západní Sibiři a Samarské oblasti. Specializuje se na produkci kvalitních motorových paliv. Jsou tady přístroje katalytického krakování, visbrekingu, katalytického reformingu a hydročištění, pyrolýzy, izomerizace a alkylace, hydrokrakování a produkce vodíku. V současné době se na Kujbyshevské ropné rafinérii realizuje program modernizace za účelem výroby paliv, která odpovídají ekologickým požadavkům technického reglamentu. Podíl zpracování ropy je 62 %. Tato rafinérie je jediná v Rusku, která má zařízení pro odstranění sulfidů a fenolů z odpadních vod (KNPZ, 2017).



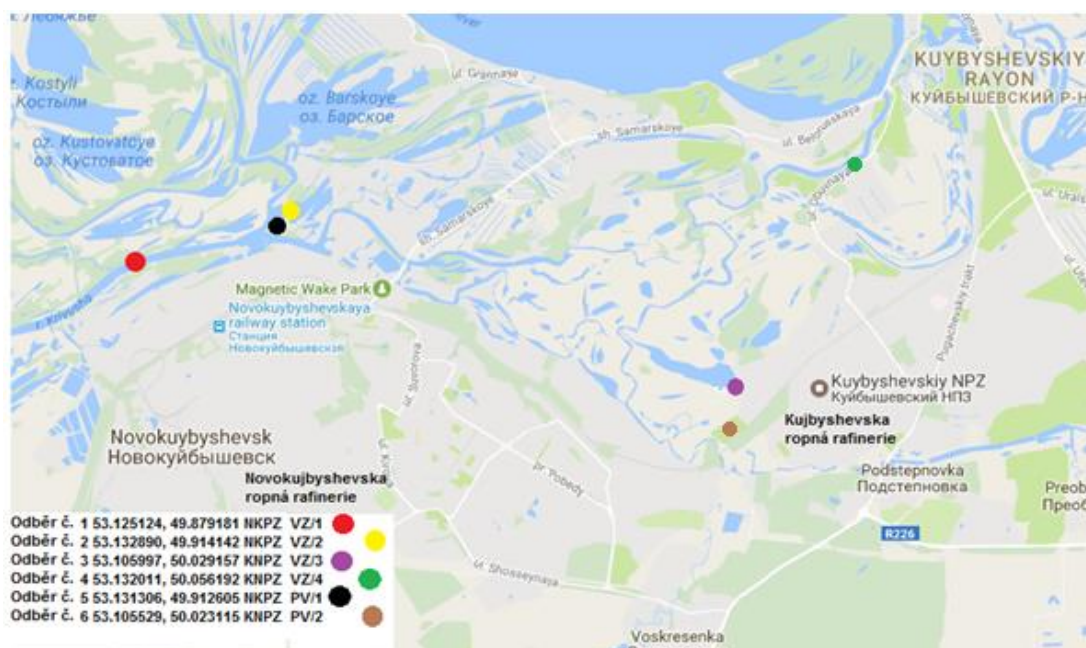
Obr. č. 4: Miesta uvoľňování odpadních vod NKPZ a KNPZ (upraveno dle google, 2017)

5 Metodika

Při zkoumání složek životního prostředí byla v zájmu spolehlivého výsledku použita vědecká literatura a regulovaná v dokumentace (viz příloha č. 4), standardní nástroje a metody odběru vzorku.

5.1 Výběr lokalit

Jako objekty výzkumu byly zvolené přírodní biotopy, které se nachází blízko petrochemických závodů ve městech Novokujbyševsk a Samara. Vzorky byly odebrané na 6 stanovištích, kde zkoumané závody odebírají vzorky pro vlastní analýzu ekologického stavu.



Obr. č. 5: Odběrná místa (upraveno dle google, 2017)

- Odběr č. 1 Vzorek vody byl odebrán z řeky Krivusha, ve vzdálenosti 2 km od NKPZ a 600 m daleko od místa uvolňování odpadních vod;
- Odběr č. 2 Vzorek vody z údolní nívy řeky Krivusha, 2,2 km daleko od NKPZ.;
- Odběr č. 3 Vzorek vody byl odebrán z jezera Bolshoye Lebyazhye, vzdálenost od Kujbyševské ropné rafinérie (KNPZ) činí 1,2 km;
- Odběr č. 4 Vzorek vody z řeky Tat'anka, které se nachází 2,1 km daleko od NKPZ a 100 m daleko od místa uvolňování odpadních vod;
- Odběr č. 5 Vzorek půdy byl odebrán ve vzdálenosti 2,2 km od NKPZ;
- Odběr č. 6 Vzorek půdy z půdního testovacího stanoviště NKPZ, 1,2 km daleko od NKPZ.

5.2 Odběr vzorků

Při odběru vzorků byl změřen pH pomocí přístroje PH-025M.

Odběr vzorků vody byl prováděn ve svrchním sloupci (do 0,5 m) pomalu tekoucí řeky Krivusha, kam spadají odpadní vody z řeky Tat'anka a jezera Bolshoye Lebyazhye. Vzorky vody na zjištění koncentrace rozpouštěných ropných látek byly odebrány pomocí přístroje „ПЭ-1110“ a následně byly přelity do skleněné vzorkovnice o objemu 1,0 l. Vzorkovnice jsem před odběrem řádně opláchla 10% kyselinou dusičnou (HNO_3), pak destilovanou vodou a nakonec hexanem, který pak byl použit pro extrakci ropných látek ze vzorku. Při odběru vody z řek byla vzorkovnice ponořena proti směru proudu na dobu 1 min. Následně byla nádoba šroubovacím víčkem uzavřena a uskladněna do termo-pouzdra (4–6 °C) pro přepravu do laboratoří. Odběr vody byl prováděn 10. 11. 2016 za jasného počasí.

Půdní vzorky z každého stanoviště byly odebrány 10krát z plochy 10 mx10 m pomocí sondovací tyče a pravítka z hloubky 0–5 cm (hmotnost 1 vzorku = 200 g) a 5–20 cm (hmotnost 1 vzorku = 200 g). Následně byly na místě odběru vzorky vyčištěné od zbytků rostlin, kamenů atd., promíchány na papíru tak, že každý vzorek byl rozdělen na 10 čtverců a 5 z nich po diagonále bylo smícháno mezi sebou, aby vzorek byl opravdu průměrný. Půdní vzorky byly odebrány do skleněné nádoby o objemu 1000 cm³ s širokým hrdlem a pak uzavřené šroubovacím víčkem s ochranným pásem z hliníkové fólie. Sondovací tyč a skleněné nádobí byly opláchnuty 10% kyselinou dusičnou, následně destilovanou vodou a nakonec hexanem pro odstranění nežádoucích látek. Hmotnost jednoho vzorku byla cca 1 kg. Odběr vzorku vedle NKPZ byl prováděn 11. 11. 2016 a vedle KNPZ 12. 11. 2016 za jasného počasí.

5.3 Zpracování a analýza vzorků

Zpracování a analýza všech vzorků byly prováděny max. do 3 hodin po odběru. Vzorky byly zpracovány a analyzovány v analytické laboratoři pro ekologický monitoring Novokujbyševská LMZS. Stanovovala jsem celkovou koncentraci ropných produktů, pristanu, phytanu a 16 prioritních PAU.

Nejdřív musí být provedena extrakce ropných látek ze vzorků vody a půdy.

5.3.1 Extrakce ropných látek

Po promíchání celého vzorku vody bylo odlito 250 ml do skleněné extrakční nálevky. Tato část vzorku vody byla okyselená 1,5 ml (1:1) kyselinou sírovou H_2SO_4 pro zamezení emulgace. Následně byl vzorek dvakrát extrahován n-hexanem (po 25 ml) během 5 minut při periodickém promíchávání. Po delaminaci kapalin byla vrstva n-hexanu, obsahující extrahované ropné produkty, separovaná od zbytků vody a nechala jsem ji protéct přes skleněnou kolonu (15 cm x 1 cm) s odtaženým spodním koncem, naplněnou oxidem hlinitým (pro chromatografii) pro oddělení polárních sloučenin. Získaný extrakt byl vysušen pomocí kalcinovaného síranu sodného. Celý tento proces byl prováděn až do získání 10ml extraktu.

Oxid hlinitý byl den před analýzou kalcinován v muflové peci po dobu 3 hodin při teplotě 600 °C. Po ochlazení byl přeložen do skleněné kolby, do něj byla přidána destilovaná voda (4 % z hmotnosti oxidu) a celé to bylo promícháno během dvou minut.

Celý vzorek půdy jsem rozložila na papír, ještě jednou jsem zkontrolovala zbytky vegetace, kamínků atd. Ze vzorku půdy jsem oddělila 100 g půdy a nechala jsem ji vyschnout při pokojové teplotě během hodiny. Dále jsem část vzorku dala do kolby o objemu 150 ml, přidala vlašný CCl_4 . Následně jsem přidala 2x (po 10–15 ml) n-hexan a získala jsem průhledný extrakt, který jsem přelila do kolby o objemu 250 ml. Tu jsem dala do vodní lázně do doby, než tam zůstalo 10 ml. Tento extrakt stejně jako i extrakt získaný z vody jsem nechala protéct kolonou plněnou oxidem hlinitým pro oddělení polárních sloučenin.

5.3.2 Extrakce PAU

5 ml vzorku vody bylo extrahováno 50 ml hexanu při periodickém promíchávání. Hexanová část byla oddělena, propuštěna přes filtr a pomocí vypařování byla odstraňovaná voda. Poté byla smíchaná s 50 ml roztoku acetonilu:voda (50:50). Vzorek byl přidán do kyvety.

5 g homogenizovaných přes síto půdy bylo umístěno do centrifugační vzorkovnice. Ke vzorku bylo přidáno 5 ml vody, 10 ml CH_3CN a sůl pro extrakci „Agilent Bond Elut QuEChERS AOAC“, která obsahovala 6 g bezvodého MgSO_4 a 1,5 g bezvodého octanu sodného $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$. Vzorkovnice během 1 minuty byly promíchány a následně centrifugovány během 5 minut v režimu 4000 ot/min. Alikvóta svrchní acetonitrilní vrstvy o objemu 6 ml byla umístěna do vzorkovnice pro extrakce disperzní tuhou fází Bond Elut QuEChERS AOAC. V této vzorkovnici bylo obsaženo 400 mg sorbentu (na bázi primárně-sekundárního aminu), 400 mg sorbentu C_{18}EC a 1200 mg bezvodního MgSO_4 . Po promíchání byla vzorkovnice umístěna do centrifugy po dobu 5 min v režimu 4000 ot/min. Pak byla alikvotní část extraktu o objemu 4 ml filtrovaná přes polyvinylidenfluoridový stříkačkový filtr a 1000 mkl extraktu bylo umístěno do autosampleru pro následující analýzu.

5.3.3 Stanovení koncentrace uhlovodíků

Alikvotní část (40 mkl) koncentrovaného extraktu byla pomocí mikrostříkačky dodána do plynového chromatografu (ohřátého na 350 °C) značky Shimadzu, model GC 17a, s plamenovým ionizačním detektorem GC-FID. Separace komponentů byla prováděna na kapilární koloně SPB-1 o délce 30 cm a s vnitřním poloměrem 0,25 mm. Teplotní režim byl nastaven na 110–330 °C. Jako mobilní fáze bylo použito helium.

Koncentrace ropných uhlovodíků jsem stanovila pomocí metody absolutní kalibrace. Pro nakreslení kalibračního grafu byl přepraven původní roztok směsi n-alkanů C_8 - C_{24} , fitanu a pristanu ve chloroformu o koncentraci 25 mg/cm^3 . Původní roztok byl rozdělen do 5 zkoumavek a každá z nich byla zředěna chloroformem na roztoky o koncentracích 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 a 1,00 mg/cm^3 . Tyto roztoky byly důkladně promíchány a extrahovány stejným způsobem. Stejná alikvotní část (40 mkl) každého vzorku byla chromatografována. Analýza kalibračních roztoků byla

prováděna v pořadí vzrůstajících koncentrací. Na získaných chromatogramech jsem měřila plochu jednotlivých piků látek a kreslila jsem kalibrační grafy tak, že na osu ordinat byly označeny plochy piků ($h \cdot s$), na osi abscisa – koncentrace látek v roztoku (mg/cm^3). Koeficienty korelace pro kalibrační grafy byly ne méně než 0,98.

Identifikace ropných uhlovodíků byla prováděna za pomoci již popsané metodiky otisku prstu. Při porovnání získaných chromatogramů a chromatogramů již známých jsem věnovala pozornost jejich celkovému vzhledu (výška a geometrický tvar piků), podobnosti a rozdílům kvalitativního složení n-alkanů a existence ve zkoumaných vzorcích izoprenoidů (fitan a pristane). Pro kvantitativní hodnocení zjištěných uhlovodíků byly použity koncentrační profily, které znázorňují poměr obsahů (nebo plochy piků) těchto sloučenin. Zpracování výsledků bylo provedeno pomocí programu „Glass VP“.

5.3.4 Stanovení koncentrace PAU

Pro polycyklické aromatické uhlovodíky je stanovené velmi nízké NPK v přírodních objektech. Při výběru metody pro stanovení jejich obsahu je nutné dávat pozor na vysokou citlivost a selektivnost metody. Proto je metoda HPLC nejvhodnější pro stanovení prioritních zástupců PAU: naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benz(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracen, indeno (1,2,3-c,d)pyren a benzo(ghi)perylene.

Analýza byla prováděna na kapalinovém chromatografu Agilent 1260 infinity, separace složek probíhala v koloně - Agilent ZORBAX Eclipse PAH (4,6 x 50 mm, 1,8 μm) v režimu gradientové eluce binárního roztoku acetonitril: voda při teplotě 30 °C a rychlosti mobilní fáze 1 ml/min. Režim eluce: 5 min acetonitril: voda, pak liniový gradient do 100% acetonitrilu během cca 21 minut, nakonec 100% acetonitril během 8 minut.

Kvantitativní identifikace PAU byla zajištěna metodou absolutní kalibrace. Jako etalon byla použita akreditovaná směs 16 prioritních PAU o koncentracích od 0,001 do 0,2 ng/ml. Byl nakreslen graf závislosti plochy piků na její koncentraci pro každou sloučeninu. Koeficient korelace $> 0,996$.

6 Výsledky práce a diskuze

Rozhodla jsem se provést hodnocení okolí 2 petrochemických závodů různé velikosti a vyrábějících odlišné výrobky, které je ovlivněno technodenním znečištěním. Vzorky byly odebrány jednorázově v podzimním období na šesti stanovištích po skončení vegetační sezony, kdyještě nebyly zmrzlé půdní a vodní biotopy. Na těchto stanovištích se provádí i vlastní analýza obou petrochemických závodů.

Při zpracování bakalářské práce byly použity analytické metody plynové chromatografie a vysokoúčinné kapalinové chromatografie. HPLC jsem používala pro stanovení PAU z důvodu její vyšší citlivosti ve srovnání s plynovou chromatografií.

Jak už jsem zmiňovala v úvodu této práce, vzhledem k tomu, že mi ropné rafinérie neposkytly žádné interní údaje, nemám možnost porovnání získaných výsledků s oficiálními analýzami koncentrace ropných uhlovodíků a vedlejších sloučenin přímo v odpadních vodách a ani s výsledky průzkumů půdních biotopů. Spoléhala jsem na porovnání mnou získaných hodnot a nejvyšší přípustné koncentrace pro průmyslové vody a půdy, které jsou dostupné veřejnosti.

Jak jsem posléze zjistila, NPK a ani hodnoty požadových koncentrací pro celkový obsah PAU, jednotlivé alkany a izoprenoidy neexistují. Porovnání se provádí podle NPK jednotlivých PAU, zejména benz(a)pyrenu, a celkové koncentrace ropných produktů. Pro vodní biotopy Samarské oblasti navíc existují požadové koncentrace dalších PAU (viz tab. č. 3).

V přílohách č. 2–3 jsou uvedeny hodnoty dosažených a překročených NPK škodlivých látek ve vzduchu za rok 2015 a 2016 ve městě Novokujbyševsk a Samara, kde jsou vidět změny stavu atmosféry. Vzhledem k tomu, že jsem se soustředila na kontaminaci životního prostředí, jsou tato data relevantní i k mému tématu.

V Samaře, kterou ovlivňuje Kujbyševská ropná rafinérie, byly v roce 2015 dosažené hodnoty NPK u formaldehydu, uhlovodíků a ethylbenzenu. V roce 2016 se hodnoty NPK u formaldehydu a uhlovodíků zlepšily, zatímco u ethylbenzenu byly naopak horší. Hodnoty NPK pro sirovodíky byly překročené jak v roce 2015, tak i v roce 2016. Hodnota NPK pro oxid dusičitý byla překročena v roce 2016.

Ve městě Novokujbyševsk, který má mnohem menší rozlohu než Samara, je stav atmosféry horší: NPK všech zobrazených látek v roce 2016 byla vyšší oproti roku 2015. Významně se zvýšila NPK pro ethylbenzen a uhlovodíky. Hodnoty NPK u formaldehydu, oxidu dusičitého a sirovodíku byly překročené na rozdíl od roku 2015.

Tab. č. 2: Hodnoty pH na sledovaných stanovištích

	NKPZ VZ/1	NKPZ VZ/2	KNPZ VZ/3	KNPZ VZ/4	NPK, mg/dm ³
pH	8	7,5	7,9	7,3	6,5-8,5

Měřené hodnoty pH se na všech vodních biotopech pohybovaly v normálním rozmezí.

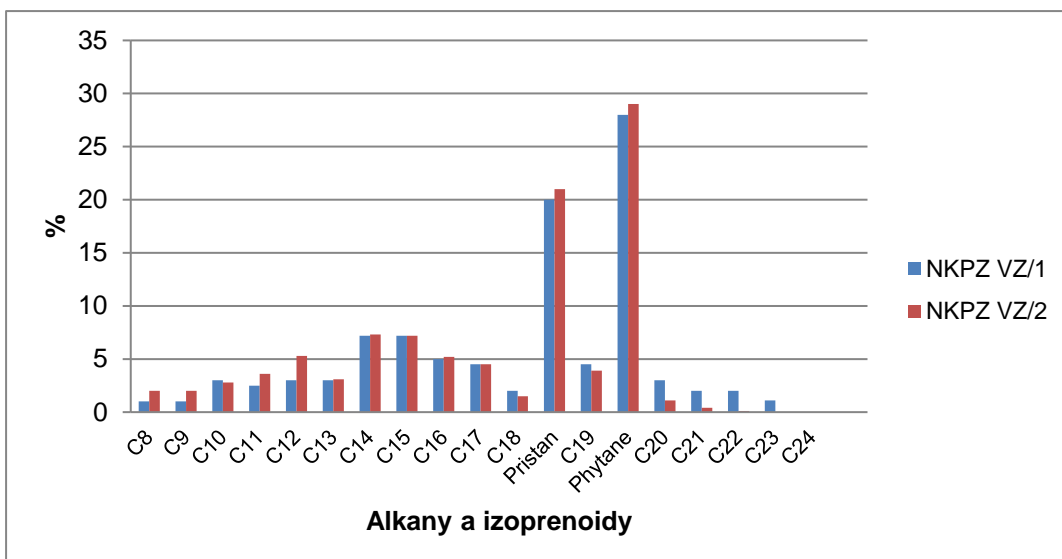
Tab. č. 3: Celkový obsah naměřených hodnot ve vodních biotopech (NPK není stanovena; * požadové koncentrace)

	NKPZ VZ/1	NKPZ VZ/2	KNPZ VZ/3	KNPZ VZ/4	NPK, mg/dm ³
Ropné produkty mg/dm ³	0,1	0,06	0,21	0,22	0,05
PAU Σ mg/dm ³	0,0018809	0,000513	0,007693	0,00855	--
Naftalen	0,0007	0,0004	0,005	0,0061	0,004*
Benz(a)pyren	0,00005	0,00002	0,0004	0,0004	0,001
Fluoranten	0,001	0,00001	0,0012	0,0011	0,001*
Benz(b)fluoranten	0,000009	0,000005	0,0004	0,0005	3*
Dibenz(a,h)antracen	0,00001	0,000004	0	0	0,008*
Benz(g,h,i)perylene	0,000001	0,000001	0,00005	0,000029	0,01*
Indeno(1, 2, 3-cd)pyren	0,000001	0,000001	0,00001	0,00001	0,004*

Z tabulky č. 3 je vidět, že NPK ropných produktů byla překročena u všech sledovaných vodních biotopů: u NKPZ VZ/2 o 20 %, u NKPZ VZ/1 2x více, u KNPZ VZ/3 4,2x víc a nakonec u KNPZ VZ/4 4,4krát vyšší stanovené NPK.

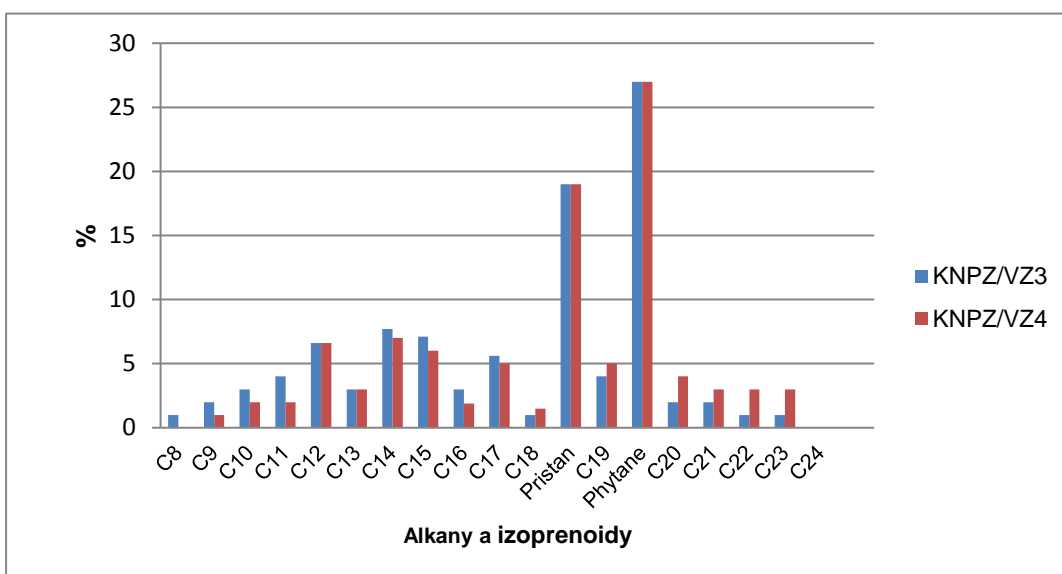
Je zřejmé, že hodnoty NPK pro fluoranten byly překročeny ve vzorcích KNPZ VZ/3 o 20 % a KNPZ VZ/4 o 10 %. Ve vzorku NKPZ VZ/1 byla dosažená NPK pro fluoranten. Výjimku tvoří vzorek NKPZ VZ/2, kde koncentrace fluorantenu krajních hodnot nedosáhla. Hodnoty naftalenu byly o 1,25 % vyšší než NPK ve vzorku KNPZ VZ/3 a o 1,525 % překračuje NPK ve vzorku KNPZ VZ/4.

V grafu (obr. č. 5) lze vyčíst větší procentuální zastoupení lehčích frakcí na lokalitě NKPZ VZ/2, těžší naopak u NKPZ/VZ1, které se nachází 600 m od místa vypouštění odpadních vod. Tato skutečnost je v souladu s faktem, že těžší frakce klesají a akumulují se ve dnových sedimentech, lehčí pokračují v migraci ve vodním biotopu.



Obr. č. 6: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů ve vodních vzorcích na stanovištích NKPZ VZ/1 a NKPZ VZ/2

Z následujícího grafu (obr. č. 6) je patrné, že ve vzorku KNPZ/VZ3 je poměrně malé zastoupení těžkých frakcí, a to z toho důvodu, že jezero, na kterém se prováděl odběr, je vlastně postranní koryto řeky Svinucha. Je tam zpomalený vodní proud a těžké frakce se tam nedostávají.



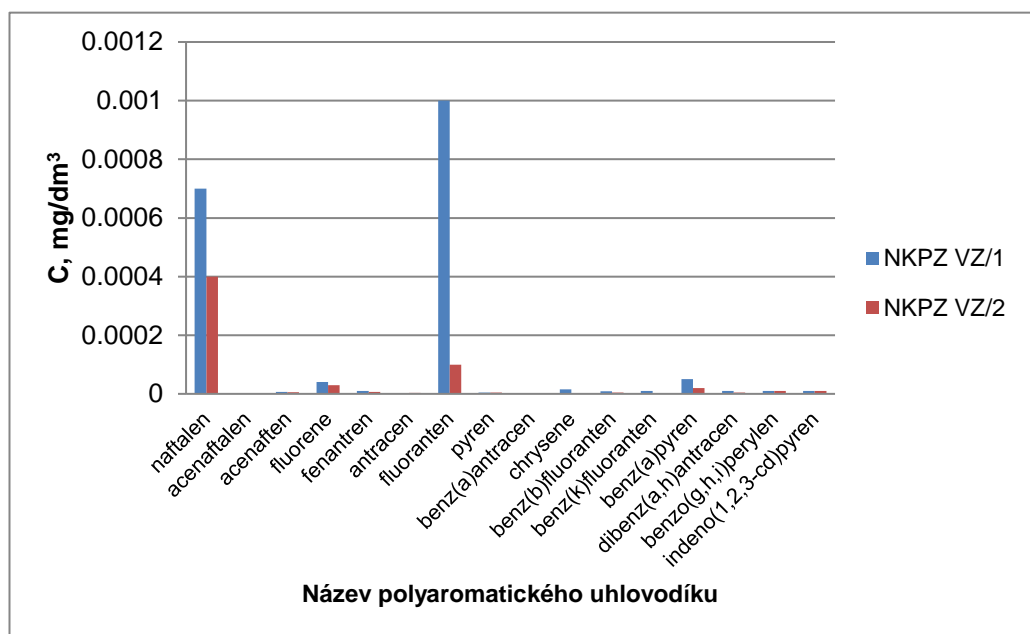
Obr. č. 7: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů ve vodních vzorcích na stanovištích KNPZ VZ/3 a KNPZ VZ/4

Odběr KNPZ/VZ4 byl prováděn z řeky Tatianka, do které spadají odpadní vody Kujbyševské ropné rafinérie. Navíc ve vzdálenosti 500 m se nachází závod, kde se

vyrábí přístroje pro ropný průmysl, jehož technogenními látkami jsou mazací oleje. Je jasné, že na této lokalitě bylo naměřeno vyšší procentuální zastoupení těžších frakcí.

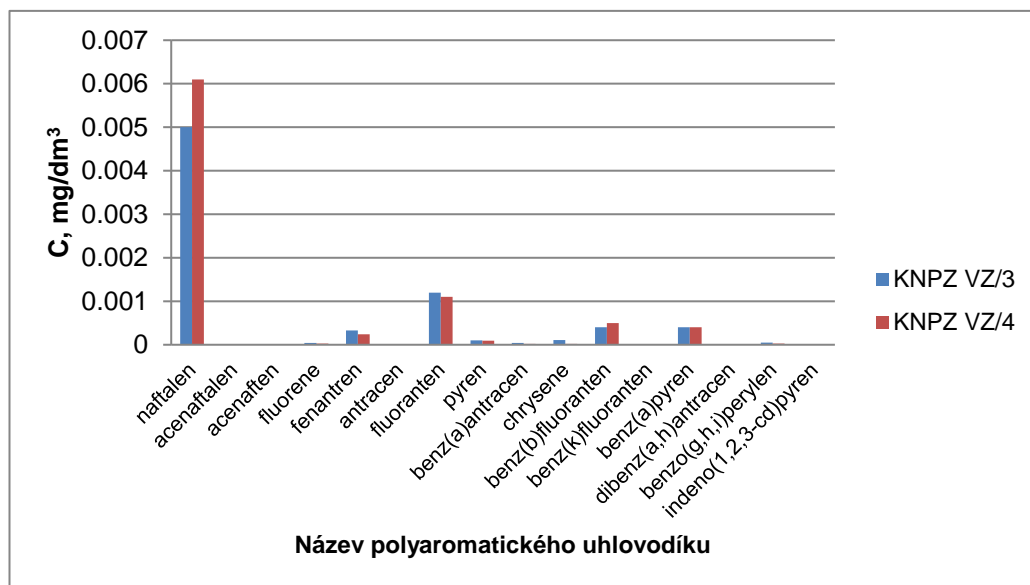
Nejvíce zastoupené jsou prístane a phythane, jejichž vlastnosti již v mé práci byly popsány. Jejich vysoké poměry ukazují na relativně nové kontaminující látky anebo neustále se obnovující zátěže.

Z následujícího grafu (obr. č. 7) je vidět, že nejvyšší koncentrace má naftalen a fluoranten. Jejich poměrně vysoká koncentrace vůči ostatním PAU ukazuje na činnost přístojů pyrolýzy uhlovodíků, při které se tyto látky uvolňují do okolí.



Obr. č. 8: Koncentrace PAU ve vodních vzorcích NKPZ VZ/1 a NKPZ VZ/2

Graf (obr. č. 8) také poukazuje na činnost přístojů pyrolýzy, které existují i na Kujbyševské ropné rafinérii. Navíc vyplývá přímá závislost koncentrace naftalenu a koncentrace těžších frakcí: naftalen má velmi malou rozpustnost (rozpuští se ale v benzolu a benzínu, které představují lehčí frakci) a díky svým vlastnostem se váže na mastné výrobky, tj. těžší frakce.



Obr. č. 9: Koncentrace PAU ve vodních vzorcích KNPZ VZ/3 a KNPZ VZ/4

Tabulka č. 4 obsahuje naměřené hodnoty na půdním stanovišti v okolí Novokujbyševské ropné rafinérie. Ve svrchní vrstvě (0–5 cm) byla o 7 % překročena nejvyšší přípustná koncentrace pro ropné produkty. Avšak v nižší vrstvě byla jejich koncentrace pod hranicí NPK. Je vidět, že bylo dosaženo hraniční hodnoty NPK pro benz(a)pyren v okolí Novokujbyševské ropné rafinérie.

Tab. č. 4: Naměřené hodnoty ropných produktů, celková koncentrace PAU a vybraných PAU v půdních biotopech NKPZ (-- není stanovená NPK)

	NKPZ PV/1, 0-5 cm	NKPZ PV/1, 5-20 cm	NPK*, mg/kg
Ropné produkty g/kg	1070	920	1000
PAU Σ mg/kg	0,22237	0,18571	--
naftalen	0,002	0,001	--
benz(a)pyren	0,0159	0,02	0,02

Shodnou tendenci ukazuje tabulka č. 5: vyšší koncentrace ropných látek ve vrstvě (0–5 cm) oproti hlubší (5–20 cm), dosažená NPK benz(a)pyrenu na stanovišti KNPZ PV/2 a o 35 % byla překročena hodnota NPK pro benz(a)pyrenu ve vzorku KNPZ PV/2.

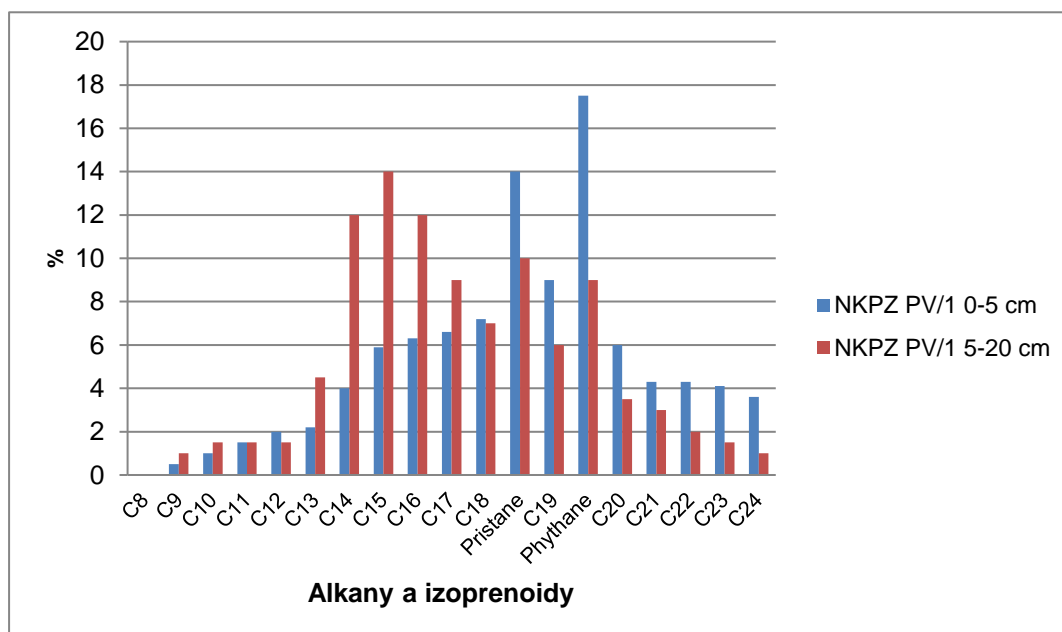
Tab. č. 5: Naměřené hodnoty ropných produktů, celková koncentrace PAU a vybraných PAU v půdních biotopech KNPZ (-- není stanovená NPK)

	KNPZ PV/2, 0-5 cm	KNPZ PV/2, 5-20 cm	NPK*, mg/kg
Ropné produkty g/kg	1690	1600	1000
PAU Σ mg/kg	0,156	0,1001	--
naftalen	0,001	0,0009	--
benz(a)pyren	0,02	0,027	0,02

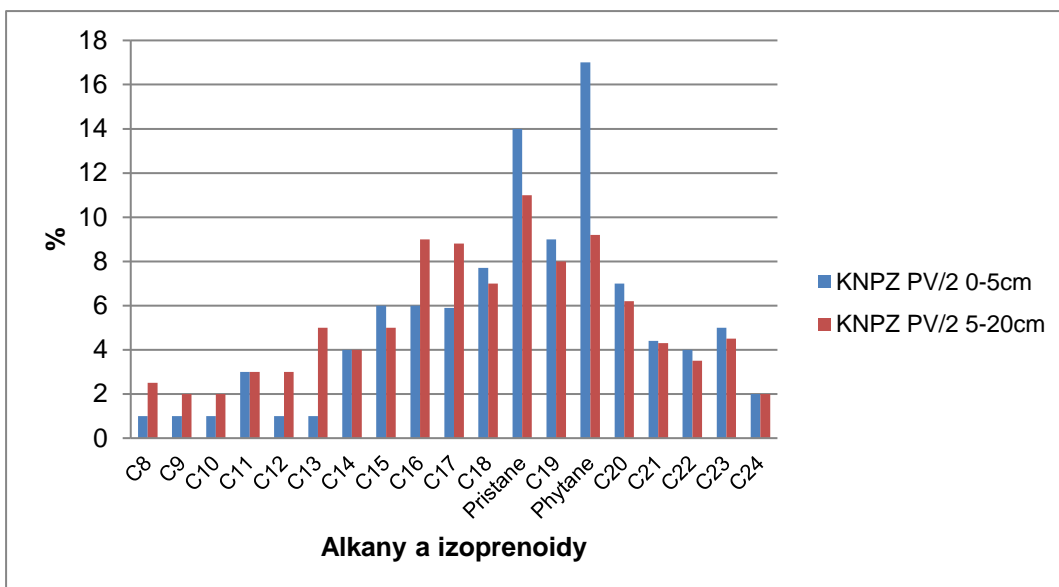
Rozdíl obsahu ropných produktů ve svrchních a hlubších vrstvách půdního profilu ukazuje na stále se obnovující kontaminace. Ve svrchních vrstvách ropné produkty podléhají procesu zvětrávání ropy, jejich koncentrace klesá a pod vlivem přitažlivých sil znečišťující látky ropného původu postupně pronikají do hlubších vrstev.

Z tab. č. 4 a č. 5 je vidět vyšší koncentraci benz(a)pyrenu v hlubší vrstvě, což je v souladu s jeho chemickou odolností a schopností k bioakumulaci.

Z následujících grafů (obr. č. 9 a obr. č. 10) vyplývá, že frakce nemají rovnoměrné rozdělení, což ukazuje na různorodost ropných produktů, které se v půdních biotopech vyskytují. Lze ale pozorovat tendence k akumulaci lehčích frakcí v hlubší vrstvě. Díky své menší hustotě se snadno vypařují z porchu půdních biotopů. Největší zastoupení zase mají prístane a phytane.

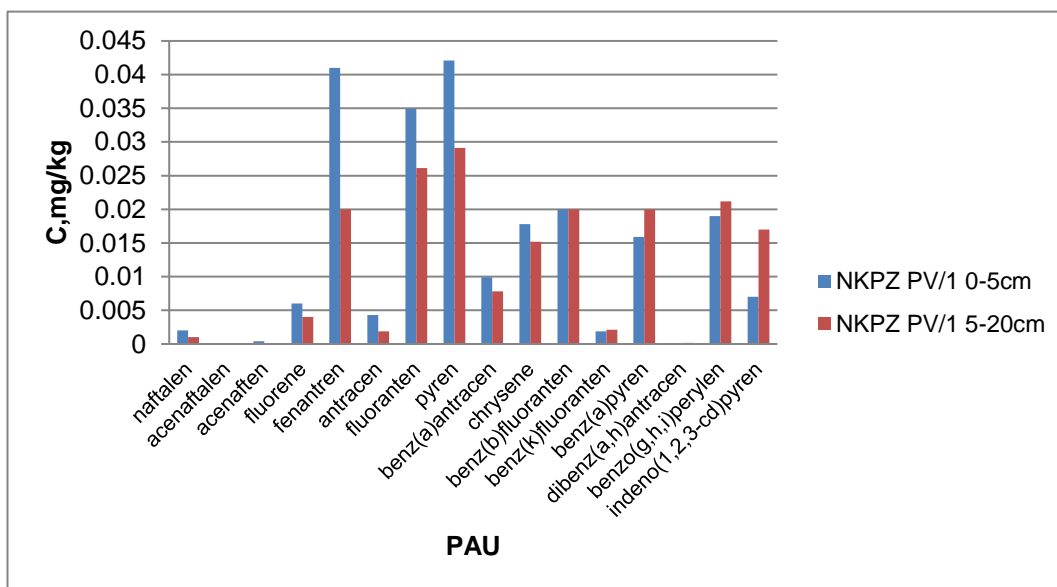


Obr. č. 10: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů v půdních vzorcích KNPZ PV/1 z různých hloubek

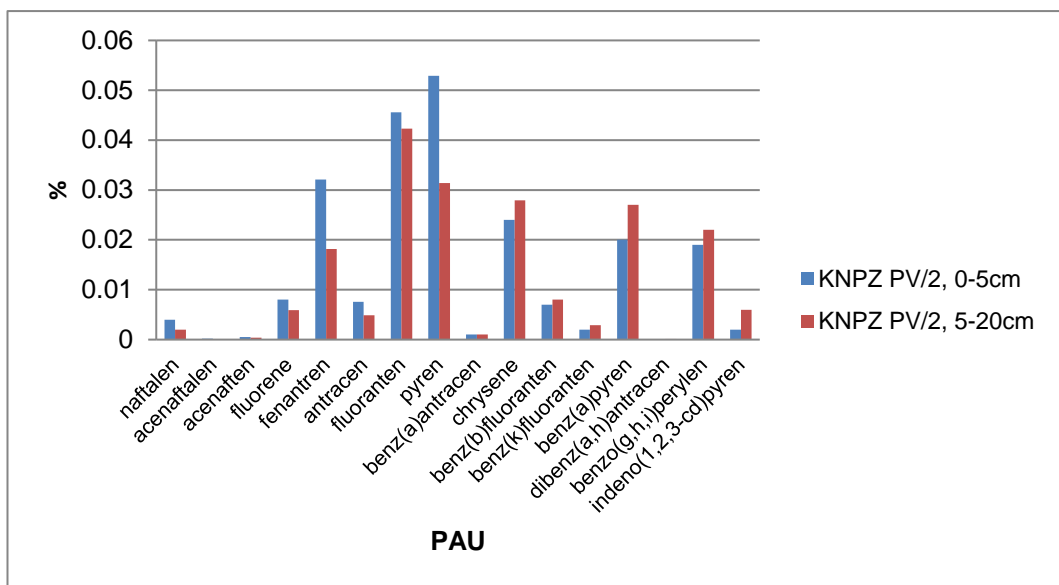


Obr. č. 11: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů v půdních vzorcích KNPZ PV/2 z různých hloubek

V následujících grafech (obr. č. 11 a obr. č. 12) je vidět určitá tendence akumulace těžších PAU v hlubší vrstvě. Jejich podíl ve svrchní vrstvě ovlivňuje procesy biodegradace, kterým podléhají hůře než lehčí PAU. Nejvyšší koncentrace mají fenantren, fluoranten a pyren.



Obr. č. 12: Koncentrace PAU v půdních vzorcích NKPZ PV/1 z různých hloubek



Obr. č. 13: Koncentrace PAU v půdních vzorcích KNPZ PV/2 z různých hloubek

7 Závěr

Největším přínosem této práce jsou získané hodnoty sledovaných parametrů pro srovnání v časovém horizontu v následujících pracích. Existuje velmi málo podkladů pro pozorované ropné rafinérie, a proto není možné ohodnotit ekologický vývoj v čase.

Z dostupných zdrojů je patrné, že v současné době stav atmosféry není tak špatný, jako je tomu třeba u půdních a vodních biotopů, kde jsou překročeny hodnoty takových karcinogenních a toxických sloučenin jako naftalen, benz(a)pyren a fluoranten. Tyto sloučeniny se uvolňují jak s odpadními vodami, tak i v důsledku spalování ropných produktů a nežádoucích látek během činnosti sledovaných rafinérií. Vysoký podíl uhlovodíků v atmosféře dokazuje, že technogenní zátěž tohoto regionu pochází z činnosti objektů ropného a petrochemického průmyslu. Zvýšené hodnoty sirovodíku, oxidu dusičitého a formaldehydu ukazují na aktivní spalovací procesy na těchto rafinériích.

Z existence takových zástupců flóry jako *penízek modravý* (*Thlaspi alpestre*) a jedinců rodu *Petrosimonia* lze usuzovat na zvýšený obsah kovů a uhlovodíků v půdě.

V praktické části práce jsem analyzovala vzorky, jejichž výsledky ukazují na dosažené a překročené hodnoty NPK pro ropné produkty na všech sledovaných stanovištích. Z pozorování lze usoudit na změnu kontaminace v závislosti na vzdálenosti biotopů od ropných rafinérií. Z výsledků též vyplývá, že životní prostředí této oblasti je kontaminováno činností petrochemických závodů. Z nalezených hodnot takových bioindikátorů jako pristane a phytane vyplývá, že se na tomto území technogenní znečištění stále obnovuje. Z PAU byly nejvyšší přípustné koncentrace překročené u fluorantenu a naftalenu ve vodních biotopech, v půdních se nejvíc akumuluje benz(a)pyren.

Z výsledků též vyplývá větší zatíženost v okolí Kujbyševské ropné rafinérie, což souvisí s jejím větším výkonem a menším podílem zpracování ropy. Z procentuálního zastoupení ropných látek v půdních a vodních biotopech je vidět procesy laterální a vertikální migrace ropy.

Po přečtení odborné literatury a vědeckých článků se mi jeví, že ropa v litosféře je jako krev v lidském těle. Je bohatá na minerály, vitamíny a jiné užitečné látky a sloučeniny. Její škodlivost a toxicita se projevují jenom po zásahu do jejího vyváženého stavu. Špatný vliv, který má surová ropa na živé organismy a biotopy není nic jiného než přirozený výběr a ten bychom ovlivňovat neměli.

Tato problematika je v současné době velmi aktuální a je natolik rozsáhlá, že bych se jí ráda věnovala v širším měřítku i v následujících pracích.

8 Seznam literatury

Blažek J., Rábl V., 2006: Základy zpracování a využití ropy. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha.

De Ong E.A., Rnight H., Chamberlin J.C., 1972: A preliminary study of petroleum oil as an insecticide for citrus trees. *Hilgardia* №2, 353-384.

Dong M.W., 2006: Modern HPLC for Practicing Scientists. John Willey & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Granella M., Clonfero E., 1991: The Mutagenic Activity and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Content of Mineral Oils. *International Archives of Occupational and Environmental Health* № 2, 149-153.

Grobb R.L., Barry E.F., 2004: Modern practice of Gas Chromatography. John Willey & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Kumar A., Bischt B. S., Joshi V. D., 2011: Review on bioremediation of polluted environment: A Management Tool. *International journal of environmental sciences* №6, 1079-1093.

Leahy, J.G., Colwell, R.R., 1990: Microbial Degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews*, № 54 (3), 305–315.

Lundstedt S., 2003: Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. *Solfjädern Offset AB, Umeå*.

Miertus S., Гречищева Н.Ю., 2001: Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. РЭФИА НИИ-Природа, Москва.

Reis J.C., 1996: Environmental control in petroleum engineering. Gulf Professional Publishing, Houston.

Rudd L.E., Perry L.L., Houk V.S., 1966: Changes in mutagenicity during crude oil degradation by fungi. *Biodegradation* № 7, 335-343.

Snydes L.R., Kirkland J.J., Glajch J.L., 2012: Practical HPLC Method Development. John Willey & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

Vassiliou M.S., 2009: The A to Z of the petroleum industry. Scarecrow Press, Plymouth.

Wiedenmann M., 1999: Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Trockendeposition von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH's) und vergleichende Messungen der Einträge (trockene und nasse deposition) an zwei unterschiedlich belasteten Standorten. *Techn. Univ., Diss, Munchen*.

Абросимов А.А., 2002: Экология переработки углеводородных систем. Химия, Москва.

Акопова Г. С., 2008: Очистка техногенных сред, загрязненных углеводородами, с использованием биопрепаратов. *Газовая промышленность* №6, 69-71.

Алехин В.Г., Емцев В.Т., Рогозина Е.А., Фахрутдинов А.И., 1998: Биологическая активность и микробиологическая рекультивация почв,

загрязненных нефтепродуктами. Биологические ресурсы и природоиспользование №2, 95-105.

Ахметов С. А., 2002: Технология глубокой переработки нефти и газа. Гилем, Уфа.

Боревский Б.В., Боревский, Л.В., Бухарин С.И., 1997: К проблемам локализации и ликвидации нефтяных загрязнений на объектах Минобороны РФ. Геоэкология №5: 75-83.

Вадецкий Ю.В., 2003: Бурение нефтяных и газовых скважин. Академия, Москва.

Веселовский В.А., Глазовская М.А., Никифорова Е.М., Пиковский Ю.И., Солнцева Н.П., 1988: Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. Наука, Москва.

Глазовская М.А., 1988: Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. Наука, Москва.

Гольдберг В.М., Ковалевский Ю.В., 1997: Особенности загрязнения нефтепродуктами территории бывшего мазутохранилища в Череповце. Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология №5, 84-90.

Гольдберг В.М., Зверев В.П., Арбузов А.И., Казенное С.М., 2011: Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. Наука, Москва.

Гриценко А.И., Аكوпова Г.С., Максимов В.М., 1997: Экология. Нефть и газ. Наука, Москва.

Гриценко О.М., 1982: Ботанические аномалии как поисково-разведочный критерий нефтегазоносности. Экология № 1, 18-22.

Давыдова С.Л., Тагасов В. И., 2004: Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. РУДН, Москва.

Давыдова С.Л., 2006: Особые случаи глобальной экологии (экологический терроризм и военная экология). Энергия № 3, 42.

Другов Ю. С., Родин А.А., 2007: Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Бином, Москва.

Егоров Н. Н., Шипулин Ю. К., 1998: Особенности загрязнения подземных вод и грунтов нефтепродуктами. Водные ресурсы №5, 598-602.

Ерофеева Н.Л., Папухин С.П., Пригода Н.Н., Соколов А.С., Суровиков Е.Я., Фёдоров А.А., 2008: Полезные ископаемые Самарской области. Твёрдые неметаллические. Подземные воды. Углеводороды. Издательский дом Агни, Самара.

Зверев В.П., Варванина О.Ю., Путилина В.С., 1996: Массопотоки нефтепродуктов в природных водах России. Геоэкология № 2, 3-11.

Зосин, А.П., Приймак, Т.И., Алеев, Н.Г., Сулименко, Л.П., 2004: Интенсификация процессов биodeградации нефтепродуктов,

аккумулятивных на поверхности минеральных субстратов. Экологическая химия № 2, 125-131.

Ерофеева Н.Л., Папухин С.П., Пригода Н.Н., Соколов А.С., Суровиков Е.Я., Фёдоров А.А., 2008: Полезные ископаемые Самарской области. Твёрдые неметаллические. Подземные воды. Углеводороды. Издательский дом Агни, Самара.

Иванов А.Н., Рапацкая Л.А., Буглов Н.А., 2009: Нефтегазовые комплексы. Высшая школа, Москва.

Кабытов П.С. 2010: Энциклопедия Самарской области. Министерство образования и науки Самарской области. Самлюкс принс, Самара.

Калачников И.Г., 1987: Влияние нефтяного загрязнения на экологию почв и почвенных микроорганизмов. Экология и популяционная генетика микроорганизмов. Недра, Свердловск.

Киреева Н. А., Новоселова Е.И., Ямалетдинова Г.Ф., 2001: Диагностические критерии самоочищения почв от нефти. Экология и промышленность России №12: 26-29.

Коршак А. А., Шаммазов А. М., 2005: Основы нефтегазового дела. Дизайн Полиграф Сервис, Уфа.

Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф., 2009: Нефтехимия и нефтепереработка. Баку Университети, Баку.

Мещеряков Г. В., Клочков А.Н., Кишкинская М.А., 2009: Конверсия природного газа в условиях ограниченности запасов углеводородного сырья. Башкирский химический журнал №4: 121-124.

Петров С.И., Тюлягина Т.Н., Василенко П.А., 1999: Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды. Заводская Лаборатория №9, 3-19.

Пиковский, Ю. И., 1993: Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. МГУ, Москва.

Пиковский Ю. И., Геннадиев А.Н., Черняский С.С., Сахаров Г. Н., 2003: Проблема диагностики и нормирования загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. Почвоведение № 9, 132-140.

Полищук А. В., 2004: Стратегии развития нефтяной промышленности России и управление экологическими рисками. Nerepublikováno, РГБ ОД, 61: 04-22/390.

Рогозина Е. А., Андреева О. А., Жаркова С.И., Мартынова Д. А., Орлова Н. А., 2010: Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемые для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами. Нефтегазовая геология. Теория и практика №5, 18.

Солнцева Н.П., Пиковский Ю.И., Никифорова Е.М., Оборин А.А., 1985: Проблемы загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами: геохимия, экология, рекультивация. Nerepublikováno. Ташкент, Мехнат.

Соркин Я. Г., 1988: Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. Химия, Москва.

Хант Д., 2013: Геохимия и геология нефти и газа. Книга по требованию, Москва.

Хаустов А.П., Редина М.М., 2006: Охрана окружающей среды при добыче нефти. Дело, Москва.

Шабад Л.М., 1979: О циркуляции химических канцерогенов в биосфере. Канцерогенные вещества в окружающей среде. Труды пленума комитета по канцерогенным веществам. Химия, Москва.

Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В., 2007: Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. Московский Государственный Университет, Москва.

Якунина И.В., Попов Н. С., 2009: Методы и проба контроля окружающей среды. Экологический мониторинг. Тамбовский государственный технический университет, Тамбов.

Якуцени С.П., 2005: Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков. Недра, Санкт-Петербург.

Internetové zdroje

IRZ, 2017, Internetový regist znečišťování, Ministerstvo životního prostředí České republiky,

Online: https://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/puda/PAU.pdf, cit. 04.03.2017

Ecopassport, 2017, Ekologický passport Samarské oblasti,

Online: <http://www.ecopassport.samregion.ru/#e13765>, cit. 01.02.2017

Pogoda, 2017, Monitoring počasí Samarské oblasti,

Online: http://pogoda-sv.ru/docs/ecology_info/sam_mar_2015.pdf, cit. 03.02.2017

Pogoda, 2017, Monitoring počasí Samarské oblasti,

Online: http://pogoda-sv.ru/docs/ecology_info/sam_mar_2016.pdf, cit. 04.02.2017

KNPZ, 2017, Ropná společnost „Rosneft“,

Online:
<https://knpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/knpz/history/>, cit. 10. 02. 2017

NKNPZ, 2017, Ropná společnost „Rosneft“,

Online:
<https://nknpz.rosneft.ru/about/Glance/OperationalStructure/Pererabotka/nknpz/>, cit. 10.02.2017

Kolasc, 2016, Kolské vědecké centrum

Online: http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc/4.6.pdf, cit. 09.12.2016

UPCE, 2017, Univerzita Pardubice,

Online: <http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-csuroviny.pdf>, cit. 12.2.2017

MNR, 2017, Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации,

Online: <http://www.mnr.gov.ru/>, cit. 21.11.2016

9 Seznam obrázků

Obr. č. 1: Geologická mapa Samarské oblasti (URL 1).....	30
Obr. č. 2: Klimatická mapa Samarské oblasti (URL 2)	31
Obr. č. 3: Umištění petrochemických závodů v Samarské oblasti (upraveno dle google, 2017).....	33
Obr. č. 4: Místa uvolňování odpadních vod NKPZ a KNPZ (upraveno dle google, 2017).....	34
Obr. č. 5: Odběrná místa (upraveno dle google, 2017)	35
Obr. č. 6: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů ve vodních vzorcích na stanovištích NKPZ VZ/1 a NKPZ VZ/2	41
Obr. č. 7: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů ve vodních vzorcích na stanovištích KNPZ VZ/3 a KNPZ VZ/4	41
Obr. č. 8: Koncentrace PAU ve vodních vzorcích NKPZ VZ/1 a NKPZ VZ/2	42
Obr. č. 9: Koncentrace PAU ve vodních vzorcích KNPZ VZ/3 a KNPZ VZ/4	43
Obr. č. 10: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů v půdních vzorcích NKPZ PV/1 z různých hloubek	44
Obr. č. 11: Procentuální zastoupení alkanů a izoprenoidů v půdních vzorcích KNPZ PV/2 z různých hloubek	45
Obr. č. 12: Koncentrace PAU v půdních vzorcích NKPZ PV/1 z různých hloubek ...	45
Obr. č. 13: Koncentrace PAU v půdních vzorcích KNPZ PV/2 z různých hloubek ...	46

10 Seznam tabulek

Tab. č. 1: Těžba ropných surovin v Samarské oblasti (Ecopassport, 2017)	14
Tab. č. 2: Hodnoty pH na sledovaných stanovištích.....	39
Tab. č. 3: Celkový obsah naměřených hodnot ve vodních biotopech (NPK není stanovená; * požadové koncentrace).....	40
Tab. č. 4: Naměřené hodnoty ropných produktů, celková koncentrace PAU a vybraných PAU v půdních biotopech NKPZ (-- není stanovená NPK)	43
Tab. č. 5: Naměřené hodnoty ropných produktů, celková koncentrace PAU a vybraných PAU v půdních biotopech KNPZ (-- není stanovená NPK)	44

11 Seznam příloh

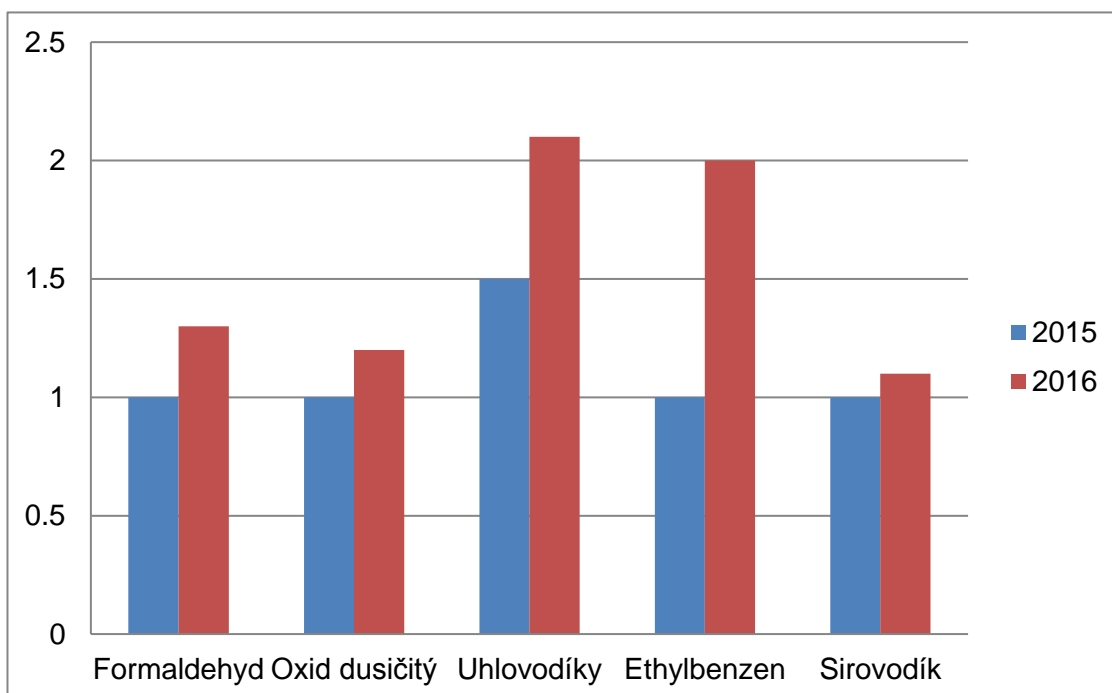
Příloha č. 1 Objemy uvolňovaných znečišťujících látek v Samarské oblasti za rok 2015 (MNR, 2017)	56
Příloha č. 2 Překročené hodnoty NPK v atmosféře ve městě Novokujbyševsk (NKPZ) 2015-2016 (Pogoda-sv, 2017).....	56
Příloha č. 3 Překročené hodnoty NPK v atmosféře ve městě Samara (Pogoda-sv, 2017)	57
Příloha č. 4 Seznam použitých normativních dokumentů při odběru vzorků.....	57
Příloha č. 5 Seznam použitých zkratk	58
Příloha č. 6 Seznam obrázků	58

12 Přílohy

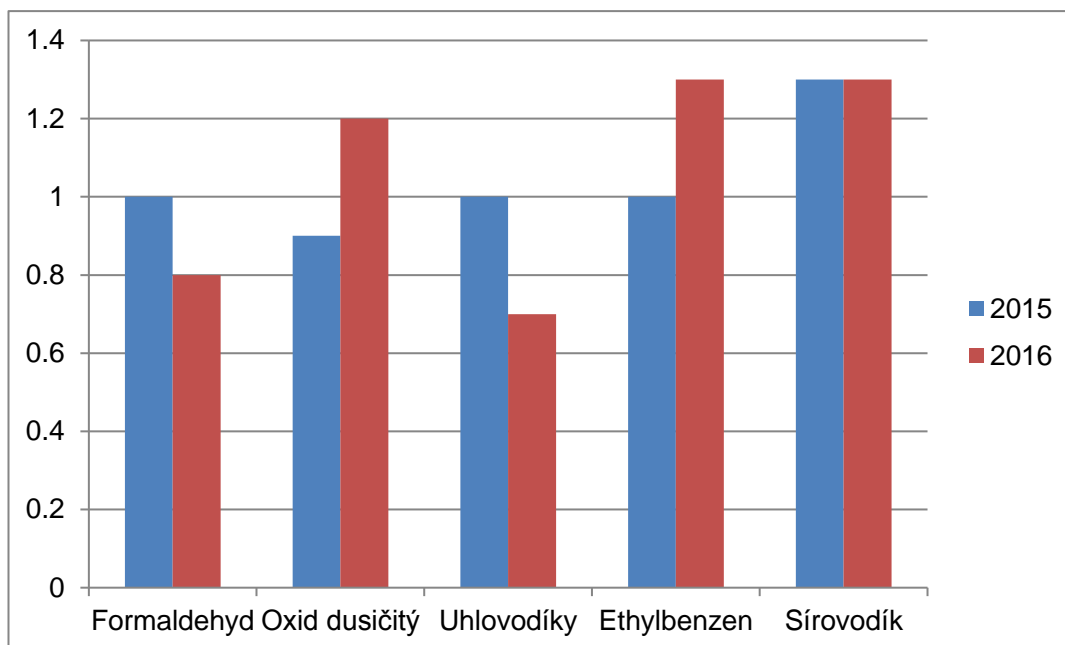
Příloha č.1 Objemy uvolňovaných znečišťujících látek v Samarské oblasti za rok 2015 (MNR, 2017)

Ropná rafinérie	Emise atmosféry	Odpadní vody	Kontaminující látky z odpadních vod
Novokujbyševská ropná rafinérie	76,6 tis. t	11,3 mil.m ³	5,9 tis.t
Kujbyševská ropná rafinérie	160 tis. t	41 mil.m ³	10,6 tis.t

Příloha č. 2 Překročené hodnoty NPK v atmosféře ve městě Novokujbyševsk (NKPZ) 2015-2016 (Pogoda-sv, 2017)



Příloha č. 3 Překročené hodnoty NPK v atmosféře ve městě Samara (Pogoda-sv, 2017)



Příloha č. 4 Seznam použitých normativních dokumentů při odběru vzorků

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 17.1.4.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах

ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа

ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 2517-85 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ПНД Ф 12.1:2:2.2.2:2.3.2.-03 Методические рекомендации. Отбор почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоёмов, прудов-накопителей и гидротехнических сооружений

ПНД Ф 14.1:2.5-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах

ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органомных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии

ФР.1.31.2005.01623 Методика измерений массовых концентраций полициклических ароматических углеводородов в пробах сточных, очищенных сточных, подземных и поверхностных вод, атмосферных осадков и снежного покрова методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием

ФР 1.31.2007.03495 Методика измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в пробах почв, грунтов, донных отложений, отходов производства и потребления, в том числе иловых осадков, шламов, снежного покрова нарушенного сложения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

ISO 5667-11:1993 Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод

ISO 10381-5:2005 Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы

СанПиН 2.1.5.980-00 Гигиенические требования к охране поверхностных вод

Příloha č. 5 Seznam použitých zkratk

HPLC Vysokoučinná kapalná chromatografie

PAU Polyaromatické uhlovodíky

NKPZ Novokujbyševská ropná rafinérie

KNPZ Kujbyševská ropná rafinérie

Příloha č. 6 Seznam obrázků

URL 1:

XimGeoSamara, 2017: Mapy Samarské oblasti

Online: <http://ximgeosamara.ru/materials.htm>, cit. 2.2.2017

URL 2:

XimGeoSamara, 2017: Mapy Samarské oblasti

Online: <http://ximgeosamara.ru/materials.htm>, cit. 2.2.2017