

Экология Арктики и Севера, природные ресурсы

УДК: 540.4:552.578.2(571.56)

Вопросы экологического мониторинга и реабилитации нефтезагрязненных почв арктической зоны Якутии



© **Глязнецова** Юлия Станиславовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН. E-mail: geochemlab@ipng.ysn.ru.



© **Зуева** Ираида Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН. E-mail: i.n.zueva@ipng.ysn.ru.



© **Чалая** Ольга Николаевна, кандидат геолого-минералогических наук, заведующая лабораторией геохимии каустобиолитов, ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН. E-mail: o.n.chalaya@ipng.ysn.ru.



© **Лифшиц** Сара Хаимовна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем нефти и газа СО РАН. E-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru.

При изучении мерзлотных почв для характеристики особенностей природного фона, идентификации нефтезагрязнения почв, характеристики его состава и границ распространения использован комплекс аналитических методов: ИК-Фурье спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и геохимический подход при интерпретации полученных данных. Приведены результаты эксперимента по изучению деградации нефтезагрязнения в почвах криолитозоны под действием нефтедеструкторов на основе аборигенной углеводородокисляющей микрофлоры.

Ключевые слова: *нефтезагрязнение, биodeградация, мерзлотная почва, микрофлора, природный фон.*

The questions of environmental monitoring and rehabilitation of oil-contaminated soils of the Arctic zone of Yakutia

© **Glyaznezova** Yliya, Ph.D. of Chemistry, senior researcher at the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS. E-mail: geochemlab@ipng.ysn.ru.

© **Zueva** Iraida, candidate of geological-mineralogical sciences, senior researcher at the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS. E-mail: i.n.zueva@ipng.ysn.ru.

© **Chalaya** Olga, candidate of geological-mineralogical sciences, head of the Laboratory of Geochemistry caustobioliths, a leading researcher at the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS. E-mail: o.n.chalaya@ipng.ysn.ru.

© **Lifshiz** Sara, Ph.D. of Chemistry, senior research worker of the Institute of Oil and Gas Problems SB RAS. E-mail: s.h.lifshits@ipng.ysn.ru.

Abstract

In the study of permafrost soils to characterize the features of the natural background, the identification of oil pollution of soil, its composition and characteristics of the boundaries, it was used a complex of analytic methods: IK-Fyrie spectroscopy, gas-liquid chromatography, chromatography mass-spectrometry and geochemical approach to the interpretation of the data. The results of an experiment of the study of the degradation of oil pollution in the soils of permafrost under the effect of oil destructors on native micro flora of hydrocarbon.

Keywords: *oil pollution, biodegrading, permafrost soil, micro flora, the natural background.*

На шельфе северных морей российского сектора Арктики запасы нефти и газа, по оценкам геологов, могут составлять до 80 % углеводородного потенциала России в целом. Освоение этих ресурсов в суровых климатических условиях является трудной технической проблемой, включающей обязательное обеспечение условий рационального природопользования, промышленной и экологической безопасности. До начала реализации крупномасштабных проектов по добыче углеводородного сырья важно провести оценку экологического состояния шельфа арктических морей на загрязнение нефтепродуктами (НП).

Существенный вклад в загрязнение окружающей среды вносят морские порты, транспортные средства – морской и речной флот, нефтеналивные базы и суда. Донные осадки портовых комплексов в прибрежных морских заливах арктических морей характеризуются высоким уровнем концентрации нефтяных углеводородов. Большое значение имеет мони-

торинг прибрежной полосы и оценка экологического состояния территорий в связи с антропогенной деятельностью, приводящей к изменению окружающей среды.

В арктических и субарктических регионах в отличие от регионов с благоприятными климатическими условиями процессы биодegradации разлитых нефти и НП протекают значительно медленнее, что предопределяет более низкую способность мерзлотных почв к самоочищению. Присутствие близко залегающей многолетней мерзлоты, низкие температуры и короткий вегетационный период – всё это обуславливает низкие скорости трансформации нефтезагрязнения.

Состояние окружающей среды арктической и субарктической зоны Якутии практически не изучено. Нефть и НП являются наиболее опасными источниками загрязнения и представляют собой особый риск загрязнения и экологическую угрозу для арктической природной среды. Они доставляются в арктические районы по рекам. Большинство нефтебаз находятся по берегам рек и береговой зоны моря Лаптевых. В результате аварийных разливов при транспортировке и в процессе эксплуатации нефтебаз происходит нефтезагрязнение вод и береговой части суши. Международный опыт мероприятий показывает, что в арктических условиях удастся собрать и утилизировать всего 10–15 % разлитой нефти. Остаточное нефтезагрязнение в условиях криолитозоны, сохраняясь на долгие годы, становится источником поступления нефтяных углеводородов по речному стоку в море и его прибрежную часть. Таким образом, первоначально локальное нефтезагрязнение может распространяться на большие территории. Специфическими особенностями обширных арктических и субарктических регионов являются наличие вечномёрзлых почвогрунтов, длительное замерзание водоемов, широкое распространение болот и заболоченных территорий [1, 1993]. Почвы северных широт, обладающие низкой биогенностью, малоспособны к самовосстановлению. При разливах нефть впитывается моховой поверхностью, проникает вглубь до зоны оттаивания и продолжает распространяться латерально над этой зоной, подвергаясь очень медленной трансформации. Большая часть разлитой нефти остается в верхнем приповерхностном (до 10 см) слое грунта [2, 2003].

В связи с этим на северных территориях экологический мониторинг объектов НГК является одной из первоочередных задач для минимизации ущерба в результате антропогенного воздействия на природные экосистемы Арктики.

В Республике Саха (Якутия) за последние 5 лет произошло несколько крупных аварий, связанных с разливами нефти и НП, в том числе и в арктической и субарктической зонах. В 2008 году произошёл аварийный разлив дизельного топлива «Арктика» на территории склада горюче-смазочных материалов в Момском районе; в 2009 году, по официальным данным, в акваторию залива Булункан моря Лаптевых (п. Тикси) в результате аварии попало 37 тонн нефти. Многие северные районы Якутии для отопления жилых домов используют сырую нефть. Её доставка и хранение, как видно из приведённых примеров, представляют определённую угрозу природной среде.

Все это вызывает решение ряда задач, к которым относятся: пролонгированный мониторинг территорий арктической зоны на современном аналитическом уровне, особенно на территориях размещения объектов нефтегазового комплекса. Важным направлением являет-

ся изучение способности северных экосистем к восстановлению при попадании в них компонентов нефти и НП. Особое значение приобретают исследования, направленные на разработку технологий по ликвидации нефтезагрязнений и создание нефтеструктуров, эффективных в экстремальных климатических условиях субарктической зоны.

На наш взгляд, решению вопросов мониторинга территорий на загрязнение нефтью и НП и научного сопровождения реабилитации нефтезагрязненных территорий в большей степени может способствовать применение методов органической геохимии.

Одной из ключевых задач геохимического мониторинга является поиск информативных и надежных параметров для диагностики загрязнения почв и донных отложений нефтью и НП, для оценки качества проводимых очистных работ и выбора деструкторов, наиболее эффективных для арктических и субарктических условий. Как показала практика экологических исследований, существующие методики определения нефтезагрязнения в почвах методами флуориметрии и ИК-спектроскопии [3, 4] следует рассматривать как экспрессные для определения нефтезагрязнения в случае свежих разливов и при массовом анализе большого количества проб для выявления участков с возможным загрязнением.

Их недостатком является существенное занижение содержания НП в пробах почв за счет неполного определения как легких углеводородов (УВ) – бензиновой и керосиновой фракций, так и высокомолекулярных УВ и гетеросодержащих компонентов – смол и асфальтенов [5, 2007]. Аналитик при определении содержания НП в почвах должен отчетливо представлять, что выделенные экстракты по своему составу являются смесью углеводородных соединений техногенного, т. е. собственно нефтезагрязнения, и природного генезиса – органического вещества (ОВ) почв. Каждая из этих составляющих характеризуется своим набором большого количества углеводородных соединений, содержание которых может варьировать в широком диапазоне.

Один из способов оценки техногенной составляющей (остаточного содержания НП или нефтезагрязнения) предложен в вышеуказанных методиках [3, 4], в которых вклад природного ОВ почв сводится к минимуму за счёт использования наиболее лёгкого растворителя – гексана и адсорбции тяжелых УВ и асфальтово-смолистых компонентов на колонках с двуокисью алюминия. Эти методики широко применяются для оценки нефтезагрязнения почв и донных отложений при разливах лёгких НП и свежих разливов нефти, но они совершенно не отвечают задачам многолетнего мониторинга нефтезагрязненных территорий и оценке результатов работ по реабилитации земель, а также при разливах тяжёлых НП.

При мониторинге нефтезагрязнённых территорий перед исследователем встаёт задача определения нефтезагрязнения на фоне присутствия нативного ОВ почв или донных осадков. О нестандартности и сложности поставленной задачи и возможных путях её решения много полезных сведений можно найти в работах [6–8]. В силу сложности и разнообразия состава загрязнителей и особенностей состава ОВ почв поставленный вопрос должен решаться в каждом случае конкретно, в соответствии с поставленной задачей. Здесь весьма полезным может быть опыт геохимических исследований ОВ пород и нефтидов.

В разделе органической геохимии по изучению ОВ современных осадков содержатся сведения по результатам исследований битуминозной составляющей ОВ (битумоидов), рас-

считаются особенности их состава для ОВ различных типов почв и донных осадков, приводятся обзоры по современным методам анализа органических соединений. Значительные вариации в содержании битумоидов в составе ОВ современных осадков и разнообразие их состава приводят к пониманию, что оценка вклада битумоидов нативного ОВ в суммарное содержание экстракта из проанализированных проб с нефтезагрязненных территорий не может быть сведена к простому арифметическому вычитанию «среднего значения природного фона», определенному по выходу битумоида в фоновых пробах [9]. Более того, как показывают геохимические исследования, сами фоновые пробы, которые отбираются на «чистых» территориях, могут оказаться загрязненными НП. Знание регионального природного фона, специфики состава ОВ почв или донных осадков необходимо, начиная со стадии выбора фоновых проб, что требует проведения специальных геохимических исследований.

С другой стороны, в органической геохимии содержится обширная и детальная информация по составу конденсатов и нефти, особенностям распределения индивидуальных УВ, наличию в их составе УВ-биомаркеров. Эти данные в каждом конкретном случае могут быть весьма полезны при идентификации того или иного типа загрязнителя, что требует специального изучения исходного состава загрязнителя.

В нефтяной геохимии с большой степенью детальности изучены и вопросы деградации нефти как в условиях залежей, так и по результатам многочисленных модельных экспериментов. Данные о процессах трансформации состава нефти в результате бактериального окисления УВ в аэробных условиях, об избирательности и этапности протекания этих процессов могут быть весьма полезны при изучении особенностей деградации нефтезагрязнения во времени. Полученные результаты могут послужить основой для создания новых эффективных нефтедеструкторов с использованием аборигенной микрофлоры при разработке способов ликвидации нефтяных разливов.

Вместе с тем нельзя не учитывать, что в природных условиях влияние таких факторов, как вклад нативного ОВ почв, а также возможное наложение вторичных загрязнений, может снивелировать эффект собственно биodeградационных изменений в составе нефтезагрязнения и таким образом привести к заниженной оценке эффективности нефтедеструкторов. Разработка критериев для корректной оценки эффективности разрабатываемых нефтедеструкторов и контроля качества рекультивационных работ по ремедиации загрязненных почв является самостоятельной научной задачей, которая требует специальных исследований особенностей трансформации нефтезагрязнения в различных условиях, учёта влияния природного фона и вторичных факторов.

В Институте проблем нефти и газа СО РАН в течение 11 лет проводятся экологические исследования по мониторингу территорий различных объектов нефтегазового комплекса на загрязнение почв и донных отложений нефтью и НП в субарктической зоне Якутии. Одним из направлений является повышение эффективности мониторинга на основе разработки информативных и надежных параметров для оценки загрязнения почв и донных отложений нефтью и НП. Полученные результаты могут быть полезны в связи с планируемыми исследованиями по оценке состояния окружающей среды Арктической зоны РФ.

В наших исследованиях был использован комплекс аналитических методов органической геохимии: ИК-Фурье спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и геохимический подход при выборе аналитических параметров, который позволил учесть специфику состава загрязнителей и нативного ОВ почв и донных осадков – природного фона. Предложенные геохимические параметры обладают рядом преимуществ перед методиками [3, 4] и позволяют: 1) дифференцировать нефтезагрязнение от нативного ОВ почв и донных осадков; 2) определить остаточное содержание нефтяных УВ при разливах как легких – бензин, керосин, конденсаты, так и тяжёлых НП – нефть, мазуты, масла, что особенно важно при многолетнем мониторинге загрязнённых территорий; 3) идентифицировать и определить характер распределения индивидуальных УВ в составе нефтезагрязнения [10, 2004; 11, 2007].

На наш взгляд, это позволило повысить качество мониторинга и на современном аналитическом уровне подойти к исследованию важных экологических задач. К ним относятся определение регионального природного фона, изучение современного состояния почвогрунтов и донных осадков на загрязнение нефтью и НП на объектах нефтегазового комплекса, выявление техногенных аномалий, определение уровня и состава загрязнения, изучение трансформации нефтезагрязнения в природных условиях и под влиянием нефтедеструкторов, оценка качества выполнения рекультивационных работ на загрязнённых территориях. В настоящей работе рассмотрены результаты исследований по деградации нефтезагрязнения почв аборигенной углеводородокисляющей микрофлорой (УОМ) с применением местных сорбентов – цеолита месторождения Хонгуруу (Сунтарский район, Западная Якутия) и вермикулита месторождения Инагли (Алданский район, Южная Якутия). Целью исследований была оценка разрабатываемой технологии по очистке мерзлотных почв от загрязнений нефтью и НП в субарктических условиях Якутии.

Эксперимент проведен в естественных условиях на территории склада горюче-смазочных материалов в с. Хонуу, где 16 сентября 2008 года произошёл аварийный разлив дизельного топлива «Арктика». Общая площадь загрязнения составила 0,8 га. Для мёрзлых пород характерна максимальная температура от -9 до -11 °С. Средняя температура воздуха в июле от +6 до +14 °С. Материалом для исследований послужили пробы почв, загрязнённые дизельным топливом «Арктика», с места аварии, а также фоновые пробы, взятые на расстоянии от места разлива с незагрязнённых участков.

Эксперимент проводился с 16 июня по 21 августа 2009 года и состоял из двух этапов. *На первом этапе в июне* были отобраны загрязнённые пробы почв на опытных участках и после этого проведена обработка почв УОМ, иммобилизованными на сорбентах – цеолите и вермикулите. Иммобилизованные на поверхность минералов микроорганизмы вносили на загрязнённые участки из расчёта 200 г на 1 м² – для цеолита и 50 г на 1 м² – для вермикулита. *На втором этапе в августе* на этих участках были повторно отобраны пробы для изучения процессов деградации дизельного топлива под влиянием нефтедеструкторов в естественных условиях.

Кроме того, на обоих этапах были отобраны контрольные пробы с загрязнённых участков, где не проводилась очистка почв с внесением препаратов, что позволило оценить эф-

фективность воздействия нефтеструктуров на основе УОМ на процессы деградации нефтезагрязнения по сравнению с контрольными пробами.

Аналитические исследования включали холодную экстракцию углеводородных соединений хлороформом из почвенных проб, количественное определение выхода экстракта (остаточное содержание нефтяных углеводородов), изучение группового состава экстрактов: количество масел, смол и асфальтенов, а также качественное определение структурно-группового состава экстрактов методом ИК-Фурье спектроскопии и определение индивидуального состава насыщенных УВ методом хромато-масс-спектрометрии.

Полученные результаты исследованных проб мерзлотных почв, загрязненных дизельным топливом, и фоновых проб представлены в таблице 1. При оценке нефтезагрязнения почвенных проб учитывались данные по природному фону. Они использовались как при диагностике нефтезагрязнения почвенных проб, так и при оценке степени деструкции нефтезагрязнения. Предполагалось, что состав загрязненных проб после эффективной биологической очистки должен измениться в направлении приближения к составу фоновых проб.

Таблица 1

Деградация нефтезагрязнения в мерзлотных почвах при загрязнении дизтопливом «Арктика»

Точка отбора проб	Условия эксперимента	№ пробы	Выход ХБ*, г/кг	Деградация нефтезагрязнения июнь – август, %	Групповой компонентный состав ХБ, %		
					УВ	смолы	асфальтены
Фоновые пробы			0–1,516		6,23–13,79	58,22–69,34	21,94–32,70
Контрольные пробы	<i>без УОМ и сорбентов</i> июнь август	1	25,823	17,80	92,64	6,87	0,49
		2	21,247		81,99	13,23	4,77
Х –У3-09	<i>УОМ + вермикулит</i> до внесения – июнь после внесения – август	3	23,420	89,53	81,53	14,22	4,25
		4	2,450		23,05	65,29	11,66
Х –У7-09	<i>УОМ + цеолит</i> до внесения – июнь после внесения – август	5	18,35	91,71	80,72	16,37	2,91
		6	1,521		21,50	50,86	26,91
Х –У8-09	<i>УОМ + цеолит</i> до внесения – июнь после внесения – август	7	19,803	85,48	93,13	6,51	0,36
		8	2,875		17,05	71,14	11,81

* – содержание нефтепродуктов определяли по выходу хлороформенного экстракта – хлороформенного битумоида (ХБ) в почвенных пробах.

Фоновые пробы. Как видно из таблицы 1, содержание природных углеводородных соединений в фоновых пробах варьирует от следов до высоких значений 1,516 г/кг. По особенностям химической структуры фоновые пробы соответствуют ХБ почвенных проб, отобранных на природных объектах, изученных ранее [9, 2009]. На это указывает близкий характер ИК-спектров проб и групповой компонентный состав с преобладанием асфальтово-смолистых компонентов над углеводородными соединениями (табл. 1). Вместе с тем, по данным хромато-масс-спектрометрии в составе насыщенных алкановых УВ были обнару-

жены относительно низкомолекулярные алканы C₁₂-C₁₅, что не характерно для алкановых УВ органического вещества современных осадков. В данном случае это указывает на присутствие следов загрязнения дизтопливом в составе фоновых проб. Поскольку изученная территория относится к нефтегазовому комплексу, то такие отклонения от природного фона типичны для техногенных объектов. Проанализированные пробы могут рассматриваться как фоновые для данной территории размещения объекта.

Первый этап (июнь 2009 года). Во всех изученных пробах (1, 3, 5, 7) с загрязненных участков, отобранных в июне 2009 года до внесения в почвы УОМ, выход ХБ составлял от 18,350 до 25,823 г/кг, что соответствует высокому уровню загрязнения по классификации [12, 2001]. ХБ проб характеризуются близким структурно-групповым составом с преобладанием углеводородных соединений над соединениями с кислородсодержащими группами и связями, на что указывает низкое поглощение в области 1100–1300, 1700–1740, 3300 см⁻¹. ИК-спектры экстрактов типичны для нефтезагрязненных территорий. Групповой компонентный состав также характерен для почвогрунтовых проб, загрязненных нефтью или НП. На это указывает преобладание углеводородов (масел) 80,72–93,13 % над суммой асфальтово-смолистых компонентов (табл. 1). По данным хромато-масс-спектрометрии состав насыщенных УВ экстрактов соответствует загрязнителю – дизельному топливу, что выражается в преобладании относительно низкомолекулярных алканов над высокомолекулярными (табл. 2, проба 1, 2, 7). Углеводородный состав нефтезагрязнённой пробы характеризуется повышенным содержанием алканов нормального строения, которые представлены гомологическим рядом н-C₁₂-н-C₂₉. Среди них 97 % составляют относительно низкомолекулярные структуры н-C₁₂-н-C₂₀, что обуславливает высокое значение отношения их к относительно высокомолекулярным гомологам. Максимум распределения н-алканов приходится на н-C_{15,16}, коэффициент нч/ч близок к единице. Среди насыщенных УВ н-гептадекан и н-октадекан преобладают над пристаном и фитаном, отношение (Pr+Ph)/(н-C₁₇+н-C₁₈) меньше единицы, что типично для нефтезагрязнителей.

Таблица 2

Индивидуальный состав насыщенных УВ

Параметры	№ пробы				
	1	2	7	8	фоновая
Условия эксперимента	контрольные пробы (без внесения УОМ)		внесение УОМ + цеолит		
	июнь	август	до внесения – июнь	после внесения – август	
н.к.-нС ₂₀ /нС ₂₁ -к.к.	34,13	26,57	33,65	1,19	0,59
Максимум н-алканов	н-C _{16,17}	н-C _{15,16}	н-C _{15,16}	н-C _{17,18,27,29}	н-C _{27,29,31}
Коэффициент нч/ч по всему ряду	0,99	0,95	1,08	1,74	2,04
Изопреноиды/н-алканы	0,45	0,54	0,46	0,88	0,41
iC ₁₉ /нС ₁₇	0,74	0,95	0,71	2,70	2,45
iC ₂₀ /нС ₁₈	0,72	0,85	0,79	2,67	2,46
iC ₁₉ +iC ₂₀ /нС ₁₇ +нС ₁₈	0,73	0,93	0,75	2,69	2,46

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в составе проанализированных проб почвогрунтов, отобранных почти год спустя после аварийного разлива дизтоплива, от-

существуют заметные признаки биодegradации загрязнения. Это подтверждает очень низкую способность мерзлотных почв к самоочищению в условиях холодных регионов.

Второй этап (август 2009 года). Результаты изучения почвенных проб с опытных участков через два месяца после внесения УОМ показали снижение остаточного содержания нефтяных УВ на порядок, что соответствует 85,5–91,7 % деструкции нефтезагрязнения по сравнению с контрольными пробами (без внесения УОМ), где деструкция составила 17,8 % (табл. 1).

Высокая степень деструкции нефтезагрязнения почв установлена по результатам изучения состава и химической структуры выделенных экстрактов. Как видно из ИК-спектра (рис. 1, проба 7) в химической структуре экстрактов исходных почвенных проб преобладают углеводородные группы и связи: соединения с длинными метиленовыми цепями (720 см⁻¹), ароматические углеводороды (750, 810 и 1600 см⁻¹). Кислородсодержащие группы и связи присутствуют в небольшом количестве (1170 и 1710 см⁻¹). В групповом составе этих проб (табл. 1) доминируют углеводороды, а на долю смол и асфальтенов приходится ниже 20 %.

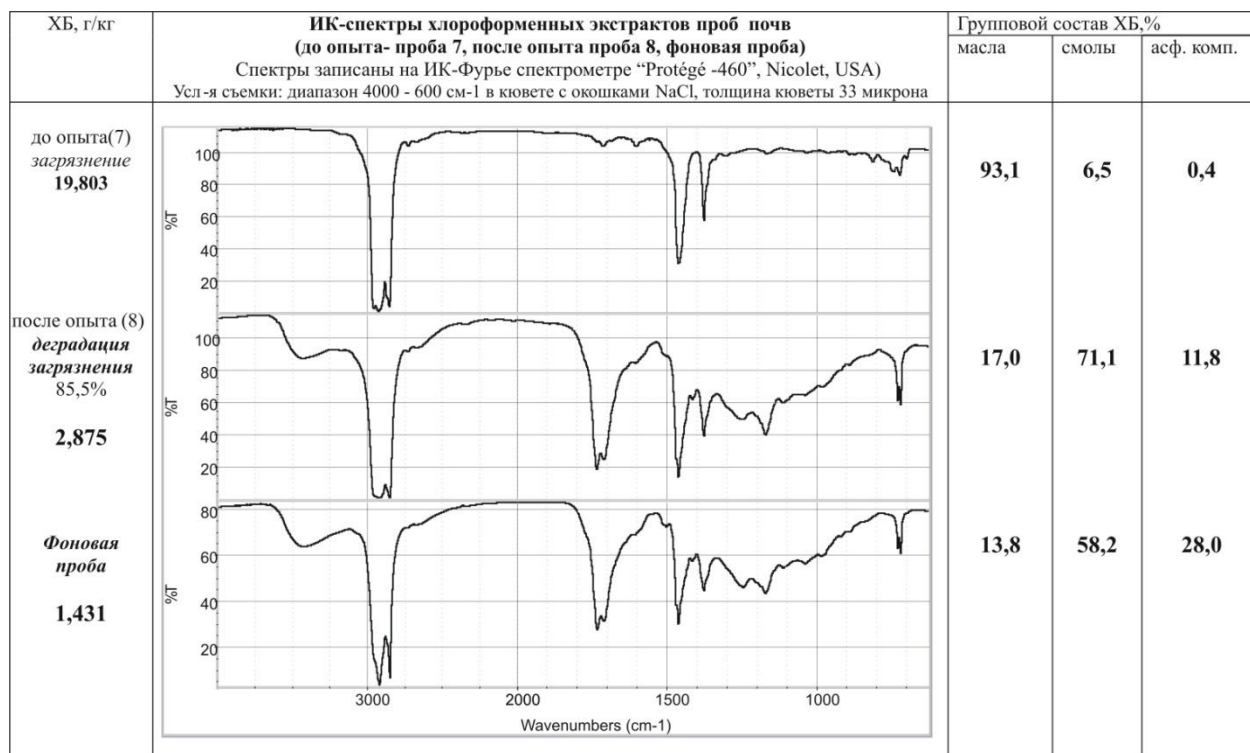


Рис.1. ИК-спектры хлороформенных экстрактов почв

По данным группового состава (табл. 1) можно сделать вывод о том, что в процессе биодegradации микроорганизмами в первую очередь утилизируется углеводородная часть загрязнения, т. е. масла. Их количество в экстрактах проб почв с внесением УОМ резко падает от 80,72–93,13 до 23,05–17,05 %. Как и следовало ожидать, после биоочистки состав «остаточного загрязнения» резко изменился в направлении увеличения количества асфальтенов и особенно смолистых компонентов (табл. 1). Вместе с тем, результаты ИК-Фурье спектроскопии показали, что структурно-групповой состав экстрактов проб с внесением УОМ в большей степени соответствует природному ОВ почв, а не остаточному нефтезагрязнению (рис. 1, проба 8). Полученные данные свидетельствуют о глубокой биохимической трансформации

нефтезагрязнения, в результате которой в изученных пробах по ИК-спектрам практически трудно обнаружить присутствие нефтяных углеводородов. Характер ИК-спектра ХБ становится типичным для битумоидов ОВ современных осадков. Доминирующая в спектре полоса поглощения в области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ указывает на высокое количество карбонильных групп, сильное поглощение в области 1170 см^{-1} – на высокое количество эфирных связей. Чётко выраженное поглощение в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ связано с присутствием гидроксильных групп, входящих в состав карбоновых кислот, кетонов и сложных эфиров. В химической структуре значительно участие длинных метиленовых цепей (дублет 720 и 730 , 1380 и 1460 см^{-1}) и низкое – соединений с ароматическими циклами (750 и 1600 см^{-1}). Все эти особенности характерны для незрелого ОВ континентальных фаций и установлены для ОВ различных типов мерзлотных почв Якутии [9, 2009].

После внесения УОМ в ХБ проб отмечаются значительные изменения в составе насыщенных ациклических УВ. Почти на 10 % уменьшилась доля н-алканов, которые представлены более длинным гомологическим рядом от н- C_{13} до н- C_{33} (табл. 2, проба 8; рис. 2, В). В их составе по сравнению с первоначальным нефтезагрязнением (рис. 2, А) значительно повысилось содержание относительно высокомолекулярных гомологов н- C_{21} –н- C_{25} , что выражено в уменьшении величины отношения относительно низко- к относительно высокомолекулярным н-алканам. Изменилось распределение н-алканов: оно приобрело бимодальный характер с максимумами на н- $C_{17,18}$ и н- $C_{27,29}$. Обнаружено перераспределение между алканами нормального строения и изопреноидами: пристан и фитан преобладают над рядом элюирующимися н-гептадеканом и н-октадеканом. Значение соотношения $iC_{19}+iC_{20}/nC_{17}+nC_{18}$ в пробе 8 увеличилось до 2,69 по сравнению с 0,75 с пробой 7 (табл. 2).

Изменения в составе углеводородной фракции обработанных УОМ проб свидетельствуют об активно протекавших процессах биодеструкции. В результате химической, структурно-групповой и групповой компонентный состав (а также особенности распределения индивидуальных насыщенных УВ экстрактов проб почв) после обработки нефтедеструкторами стал практически идентичным составу фоновых проб. Полученные результаты свидетельствуют о том, при внесении в загрязненные почвы аборигенных УОМ, иммобилизованных на местных сорбентах, всего за один летний сезон можно достигнуть высокой степени деградации загрязнения мерзлотных почв дизельным топливом.

Высокие коэффициенты деградации от 85 до 92 % в почвенных пробах с высоким уровнем загрязнения почв по сравнению с контрольными пробами без внесения УОМ, в которых коэффициент деградации составил только 18 %, свидетельствуют об эффективности действия нефтедеструкторов в мерзлотных почвах холодных субарктических регионов. Таким образом, выполненные исследования по разработке нефтедеструкторов на основе аборигенных УОМ, иммобилизованных на местных сорбентах, показали, что данное направление является перспективным при проведении биорекультивации нефтезагрязненных мерзлотных почв на различных объектах нефтегазового комплекса.

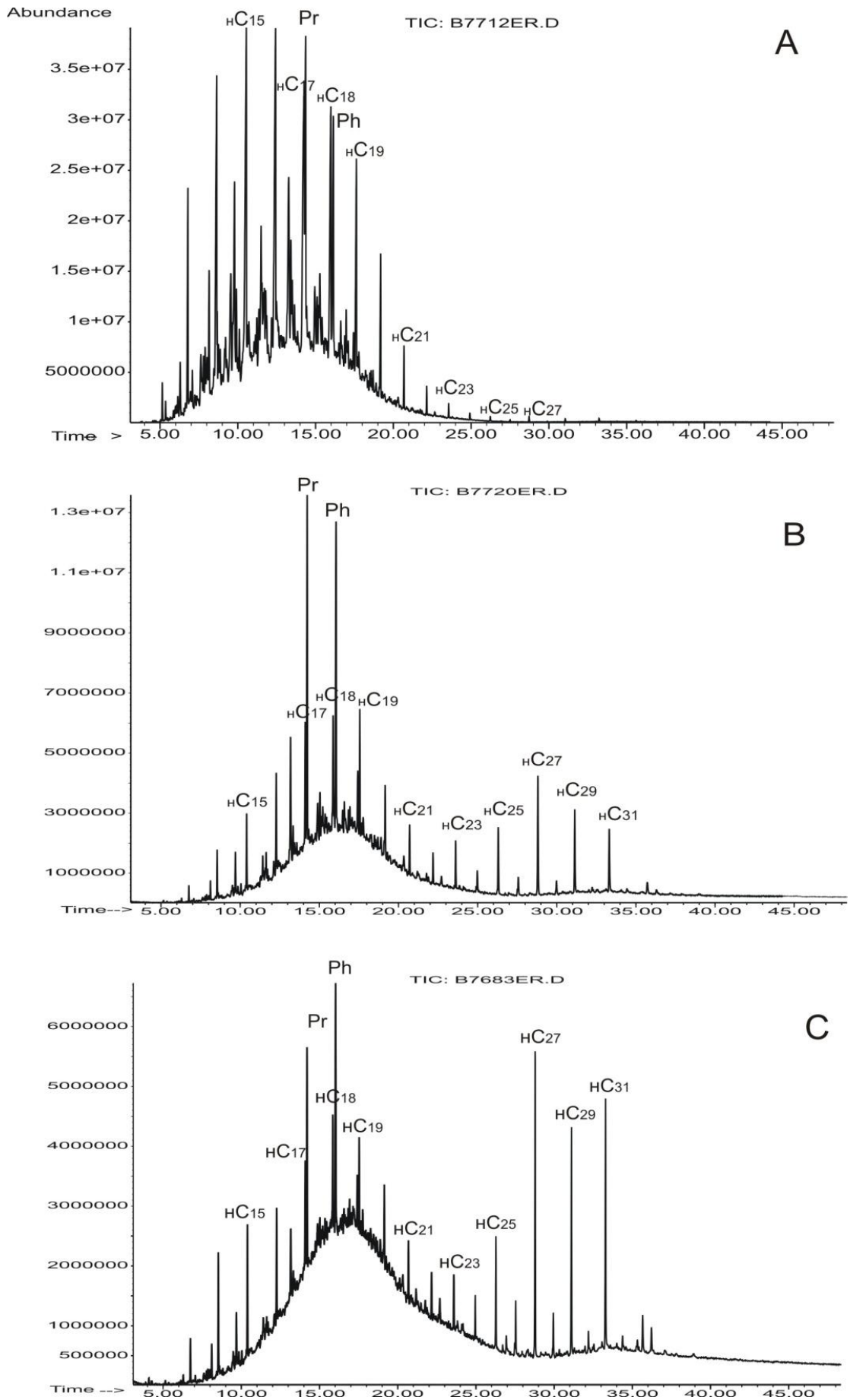


Рис. 2. Масс-хроматограммы углеводородных фракций хлороформенных экстрактов проб: А – проба 7 (до опыта), В – проба 8 (после опыта), С – фоновая проба

Литература

1. Пиковский Ю. И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М., 1993. С. 115.
2. Гильдеева И. М. Влияние сезонных процессов промерзания – оттаивания грунта на эволюцию нефтяных загрязнений в Арктических районах / Под ред. Шиманского В. К. СПб, 2003. С. 118.
3. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». ПНД Ф 16.1.21-98. Госкомитет РФ по охране окружающей среды. Методика допущена для целей государственного экологического контроля. М., 1998.
4. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии. ПНДФ 16.1:2.2.22-98. М.: Государственный комитет Российской Федерации по охране окружающей среды, 1998. – С. 16
5. Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство: 2-е изд. М., 2007. С. 177–214.
6. White D. M., Collins D. S., Barnes D. and Byard H. 2004. Effect of crude oil spill on permafrost after 24 years in interior Alaska // Proc. Cold Regions Engineering and Construction Conf. American Society of Civil Engineers. Edmonton. May 16–19.
7. White D. M. and Irvine R. L. 1996. The bituminous material in Arctic peat: implications for analyses of petroleum contamination. J. Haz. Mat'ls. 49. 81–196 pp.
8. Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions // Edited by Dennis M. Filler, Ian Snape and David L. Barnes. Cambridge University Press, 2008. 109–125 pp.
9. Зуева И. Н., Глязнецова Ю. С., Лифшиц С. Х., Чалая О. Н., Каширцев В. А. Методы исследования поверхностных углеводородных геохимических полей природного и техногенного происхождения // Наука и образование. – 2009. – № 1. – С. 50–55.
10. Зуева И. Н., Лифшиц С. Х., Чалая О. Н., Каширцев В. А., Глязнецова Ю. С. Идентификация нефтяного загрязнения почвогрунтов методами ИК-Фурье спектроскопии и хроматографии // Сб. проблемы устойчивого развития региона. Материалы докл. 3 школа-семинар молодых ученых России. 8–12 июня 2004 г. Улан-Удэ. С. 158–163.
11. Глязнецова Ю. С., Зуева И. Н., Чалая О. Н., Лифшиц С. Х. Хромато-масс-спектрометрическое определение типа загрязнителей почвогрунтов при разливах нефтепродуктов // Проблемы устойчивого развития региона: Материалы IV школы-семинара молодых ученых России. Улан-Удэ, 2007. С. 133–135.
12. Гольдберг В. М., Зверев В. П., Арбузов А. И., и др. Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия. М., 2001. С. 94.

Рецензент – М. Г. Губайдуллин,
доктор геолого-минералогических наук, профессор