

Особенности трансформации старого нефтяного загрязнения в почвах Арктической зоны Якутии

© 2021. Ю. С. Глянцева, к. х. н., зав. лабораторией, ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», Институт проблем нефти и газа СО РАН, 677980, Россия, г. Якутск, ул. Петровского, д. 2, e-mail: glyaz1408@mail.ru

Проведены эколого-аналитические исследования по изучению особенностей химического состава почв, загрязнённых нефтепродуктами на территории нефтебазы, расположенной в арктической зоне Республики Саха (Якутия) (Нижнеколымский район). Для характеристики состава нефтяного загрязнения и оценки особенностей процессов его биodeградации в мерзлотных почвах использован ряд информативных показателей на основе применения комплекса аналитических методов. Выявлены особенности химического состава почв, загрязнённых нефтепродуктами в результате давнего разлива, которые учитывались при разработке способов очистки почв от «старых» нефтезагрязнений. В результате проведённого эксперимента по биологической очистке почв с помощью микробного биопрепарата, основу которого составляют аборигенные углеводородокисляющие микроорганизмы, было установлено, что за 3 месяца инкубации биопрепарата, наряду с уменьшением остаточного содержания нефти, изменился и состав загрязнения в сторону увеличения содержания смолисто-асфальтеновых компонентов и уменьшения углеводородов. В химической структуре спирто-бензольных смол значительно возросла доля кислородсодержащих групп и связей. В составе алкановых углеводородов установлено перераспределение внутри гомологических рядов, а также между различными рядами гомологов. Степень деструкции нефтезагрязнения составила 56,6%.

Ключевые слова: трансформация, старое нефтезагрязнение, биodeградация, мерзлотные почвы, смолисто-асфальтеновые компоненты.

Features of transformation of old oil pollution in the soils of the Arctic zone of Yakutia

© 2021. Yu. S. Glyaznetsova ^{ORCID: 0000-0002-9195-5296}
Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”
Institute of Oil and Gas Problems SB of the RAS,
1, Oktyabrskaya St., Yakutsk, Russia, 677980,
e-mail: glyaz1408@mail.ru

In the Arctic zone of Yakutia, ecological and analytical studies have been carried out to study the chemical composition of the oil-contaminated soils of the tank farm. The row of informative analytical indicators was used to characterize the composition of oil pollution and assess the features of its biodegradation processes in permafrost soils. The features of the chemical composition of oil pollution in soil samples with a long-term contamination are revealed and are taken into account at developing methods for cleaning soils from “old” oil pollution. An experiment on the biological treatment of soils with a biological product based on indigenous hydrocarbon-oxidizing microorganisms isolated from permafrost soils was conducted. After 3 months of incubation of a biological product, along with a decrease in the residual oil content, the composition of pollution changed in the direction of increasing the content of resin-asphaltene components and decreasing hydrocarbons. The proportion of oxygen-containing groups and bonds has significantly increased in the chemical structure of alcohol-benzene resin. In the composition of alkane hydrocarbons, a redistribution is found both within the homologous series and between different rows of homologues. The established increase in the ratio $(Pr+Ph)/(nC_{17}+nC_{18})$ in the row: oil (as a pollutant) – initial “old” pollution – altered pollution after 3 months of incubation of the biological product, indicates the destruction of n-alkanes nC_{17} and nC_{18} , which are least resistant to biodegradation, and relative accumulation more stable isoprenoids of pristane and phytane. The degree of destruction of oil pollution reached 56.6%.

Keywords: transformation, old oil pollution, biodegradation, permafrost soils, resins and asphaltenes components.

Как показывает международная практика ликвидации аварийных разливов нефти и их последствий, в арктических условиях удаётся собрать и утилизировать всего 10–15% нефти, что обусловлено суровыми климатическими условиями, отсутствием развитой инфраструктуры и удалённостью поисковых и спасательных служб [1, 2]. Наиболее опасным источником нефтяного загрязнения являются разливы нефтепродуктов при их транспортировке, которая осуществляется как морским путём, так и по рекам [1, 3, 4]. По мнению учёных, освоение ресурсов арктического шельфа должно сопровождаться опережающим изучением экологического состояния прибрежно-шельфовой зоны, выявлением «горячих точек» с высоким уровнем нефтезагрязнения и разработкой эффективных и экологичных способов восстановления нарушенных земель [1, 4].

Для арктических морей основной вклад в суммарное поступление нефтяных углеводородов вносят речные стоки [1, 4, 5]. В Якутии для обеспечения жизнедеятельности населения и предприятий завоз нефтепродуктов осуществляется из других регионов. В труднодоступные и арктические районы нефтепродукты доставляются по рекам, по берегам которых расположены нефтебазы. Транспортировка нефтепродуктов и эксплуатация нефтебаз сопровождается риском загрязнения водных объектов и береговой части суши [6]. Нефтезагрязнение обладает способностью к миграции в почвенном профиле, поэтому первоначально локальное загрязнение может распространяться на большие территории [7–11]. Уровень загрязнения почв на территории нефтебаз варьирует в широких пределах, что зависит от многих факторов: от состава нефтепродуктов, масштаба разлива, срока его возникновения, продолжительности, почвенно-географических особенностей местности и др. [10, 12, 13].

Целью данной работы были эколого-аналитические исследования по изучению углеводородного состояния почв на участке нефтебазы с давним сроком загрязнения и проведение экспериментальных работ для оценки эффективности его биологической очистки почв.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования была выбрана территория нефтебазы, расположенная на берегу реки Колыма в Арктической зоне Республики Саха (Якутия) (Нижнеколымский район), эксплуатация которой ведётся с 1970 г.

Исследования были направлены на выяснение особенностей состава «старых» нефтезагрязнённых почв, образованных за счёт накопления загрязнения за долгие годы эксплуатации нефтебазы. Для сравнения был изучен состав нефти, как одного из загрязнителей почв, и состав фоновой пробы почвы, отобранной на границе территории нефтебазы на значительном удалении от источников загрязнения.

С целью испытания разработанного в Институте проблем нефти и газа СО РАН биопрепарата для очистки почв от нефти, на загрязнённой территории нефтебазы был заложен экспериментальный участок площадью 120 м². Основу биопрепарата составляли аборигенные углеводородокисляющие микроорганизмы, выделенные из мерзлотных почв [14].

Материалом для исследований послужили пробы почв, отобранные до биологической очистки (в июле) и пробы, отобранные через 3 месяца после очистки (в сентябре).

Как показано в ряде работ, для корректной оценки эффективности очистки почв необходимы исследования с привлечением целого комплекса методов анализа. Это позволяет выявить направленные изменения в составе нефтезагрязнения и выделить наиболее информативные показатели, свидетельствующие о процессах трансформации нефти в почве [6, 9, 11, 14–16]. К ним можно отнести уменьшение концентрации нефти с одновременным уменьшением доли углеводородов, увеличение смол и асфальтенов, перераспределение углеводородов в составе алканов и аренов и изменения в химической структуре почвенных экстрактов [9, 14, 16–18].

Содержание нефтепродуктов в почвах определяли методом холодной экстракции хлороформом по выходу экстракта. Для изучения процессов трансформации нефтяных углеводородов выделенные экстракты изучали с использованием комплекса физико-химических методов анализа. Структурно-групповой состав экстрактов изучали методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре «Protege 460» фирмы «Nicolet» в диапазоне волновых чисел 500–4000 см⁻¹. Групповой компонентный состав (содержание углеводородных компонентов, спиртобензольных и бензольных смол, асфальтенов) определяли методом жидкостно-адсорбционной колонной хроматографии. Индивидуальный состав насыщенных углеводородов изучали методом хромато-масс-спектрометрии на системе, включающей газовый хроматограф Agilent 6890, имеющий интерфейс с высоко-

эффективным масс-селективным детектором Agilent 5973N. Более подробно методики исследований приведены в работах [6, 9].

Повторность измерений трёхкратная. На рисунках и в таблицах приведены данные в виде средних арифметических значений. Полученные результаты в сравнении с контролем статистически достоверны. Значимость отличий от контроля определяли с помощью критерия Даннета для множественных сравнений при $p \leq 0,05$, $t > 3$.

Результаты и обсуждение

Содержание углеводородсодержащих компонентов в фоновой пробе почвы составило 348 мг/кг. Химический состав её отличается от типичных фоновых почв с территорий природных объектов, не находящихся под техногенным влиянием. Это выражается в повышенном содержании в групповом составе углеводородных компонентов (51% по сравнению с 4–20% для чистых почв), по появлению в спектре

полос поглощения (п.п.) характерных для ароматических циклов – 1600 см^{-1} и п.п. незамещённых атомов углерода в ароматических кольцах в области $600–1000 \text{ см}^{-1}$, что можно рассматривать как следы загрязнения нефтью (рис. 1с). Как правило, такой состав фоновых проб характерен для почв вблизи техногенных объектов, таких как нефтебазы [6, 19].

Исходное содержание нефти в объединённой пробе с опытного участка составило $34594 \pm 1037 \text{ мг/кг}$. По классификации В.М. Гольдберга такое содержание нефтепродуктов в почвах соответствует высокому уровню загрязнения [19]. Данный участок был пропитан вязкой нефтью в результате разлива, произошедшего более 10 лет назад. Данная проба характеризуется как «старое» загрязнение, подвергшееся глубокой деградации, на что указывают ИК-спектры, в которых одновременно присутствуют интенсивные п.п. карбонильных – 1700 см^{-1} , гидроксильных групп – 3300 см^{-1} и ароматических соединений – п.п. 1600 см^{-1} (рис. 1б)

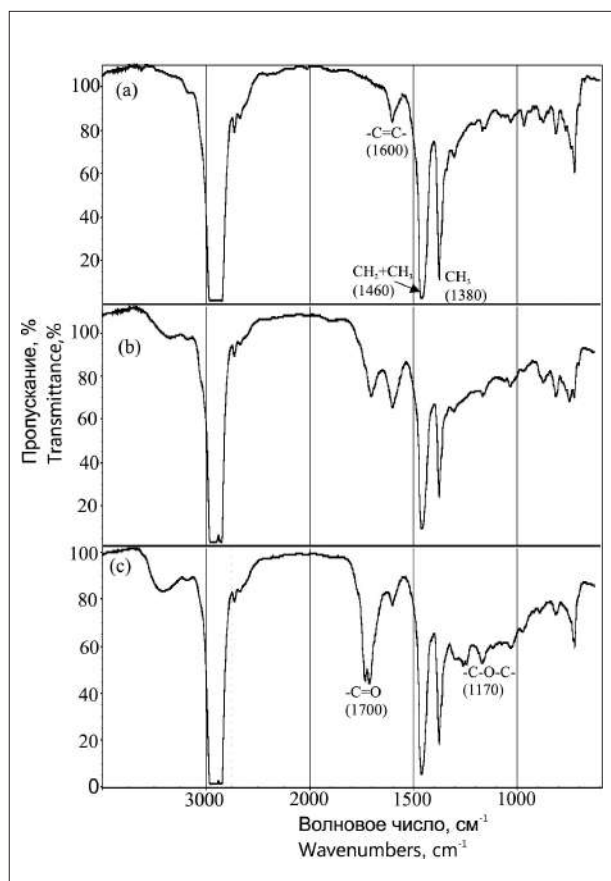


Рис. 1. ИК-спектры проб: нефти (а), почв с исходным «старым» нефтезагрязнением (б) и фоновой пробы почвы (с)

Fig. 1. IR-spectra of samples: oil (a), soil extract with the initial “old” oil pollution (b), and background soil (c)

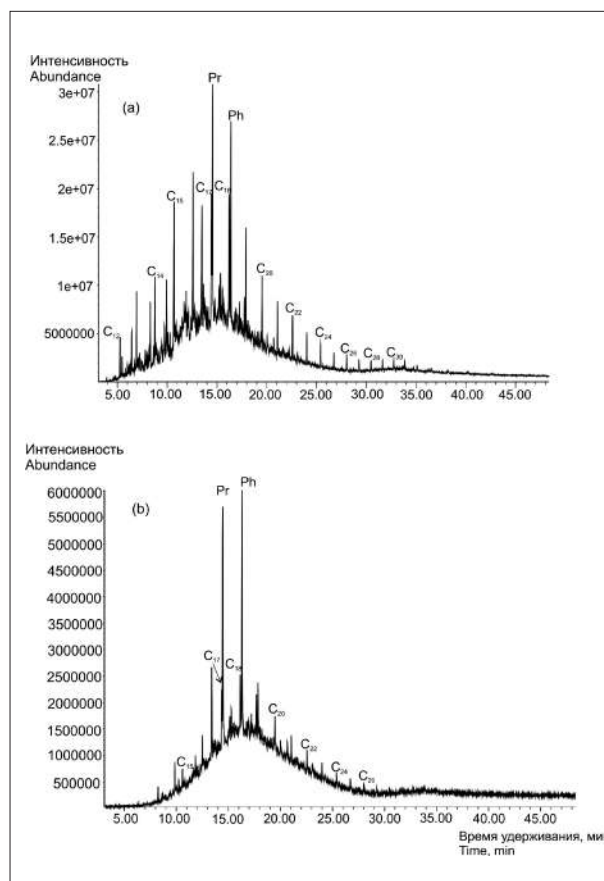


Рис. 2. Хроматограммы по общему ионному току насыщенных углеводородов: исходной пробы («старое» загрязнение) (а), через 3 месяца после биологической очистки (б)

Fig. 2. Chromatograms TIC of saturated hydrocarbons: initial “old” pollution (a), 3 months after treatment (b)

Характеристика состава проб почв
Characteristic of the soils samples composition

Параметры Parameters	Характеристика проб / Nature of the samples		
	нефть pollutant (oil sample)	исходное «старое» загрязнение / initial “old” pollution	через 3 месяца после очистки / 3 months after treatment
Содержание нефти, мг/кг Oil content, mg/kg	–	34600±1000	15000±450
Групповой компонентный состав экстрактов почв, % Group component composition, %			
Углеводороды / Hydrocarbons	87±4	64,9±3,2	50,5±2,5
Бензолные смолы / Benzol resins	6,0±0,3	5,5±0,3	14,5±0,7
Спиртобензолные смолы Alcohol-benzol resins	6,4±0,3	10,4±0,5	14,3±0,7
Асфальтены / Asphaltenes	0,5±0,1	19,2±0,9	20,6±1,0
Относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп и связей спирто- бензолных смол / The relative absorption coefficients of alcohol-benzene resins:			
Карбонильные группы Carbonyl groups D_{1700}/D_{1460} *	0,21±0,01	0,80±0,04	2,08±0,10
D_{1700}/D_{1600} **	0,82±0,04	2,34±0,12	3,35±0,17
Эфирные связи Ether bond D_{1170}/D_{1460}	–	0,41±0,02	0,71±0,04
Индивидуальный состав алкановых углеводородов Individual composition of alkane hydrocarbons			
$\Sigma n.k.-nC_{20}/\Sigma nC_{21}-k.k.$ $\Sigma b.b.t.-nC_{20}/\Sigma nC_{21}-e.b.t.***$	5,21±0,26	4,74±0,24	1,93±0,09
Изопреноиды/н-алканы Isoprenoids/n-alkanes	0,33±0,02	0,92±0,05	2,56±0,13
Pr/nC ₁₇	0,45±0,02	1,95±0,09	4,39±0,22
Ph/nC ₁₈	0,91±0,05	1,98±0,09	3,76±0,19
Pr+Ph/nC ₁₇ +nC ₁₈	0,63±0,03	1,96±0,09	4,04±0,21

Примечание: * D_{1460} – оптическая плотность п. п. длинных метиленовых групп, ** D_{1600} – оптическая плотность п. п. ароматических циклов, *** н.к. – температура начала кипения; к.к. – температура конца кипения. Достоверность средних арифметических значений по сравнению с контролем и фоном: $p < 0,05$, $t > 3$.

Note: * D_{1460} – optical density of the absorption of long methylene chains, ** D_{1600} – optical density of the absorption of aromatic cycles, *** b.b.t. – temperature of beginning boiling; e.b.t. – temperature of end boiling. Reliability of arithmetic mean values in comparison with control and background: $p < 0.05$, $t > 3$.

в отличие от спектра нефти, в котором присутствуют п.п. исключительно углеводородных структур (метиленовых и метильных групп, ароматических соединений) (рис. 1а). Таким образом, по характеру спектра почва со «старым» загрязнением имеет большое сходство со спектрами экстрактов почв, подвергшихся глубокой деградации нефтезагрязнения [9, 10].

Информацию о сроках давности загрязнения почв дают также данные группового компонентного состава. В исходной пробе количество углеводородов составило всего 65% (табл.). В отличие от «старого» загрязнения, характеристики загрязнений, связанных со

свежими разливами нефти, соответствуют загрязнителям, в данном случае нефти, групповой состав которой характеризуется преобладанием углеводородных компонентов над смолисто-асфальтовыми [21].

Эти два типа загрязнений отличаются и по распределению алкановых углеводородов, на что указывают различия в соотношениях: изопреноиды/н-алканы, относительно низкомолекулярных н-алканов к высокомолекулярным ($\Sigma n.k.-nC_{20}/\Sigma nC_{21}-k.k.$), пристана (Pr) над nC₁₇, фитана (Ph) над nC₁₈.

Многими исследователями соотношение н-алканов и изоалканов определяется сте-

пенью «старения» и выветривания нефтезагрязнения, в процессе которого первыми биологическому разложению подвергаются *n*-алканы [9–11]. В исходном загрязнении с давним сроком установлено увеличение соотношений Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈, что указывает на происходившие процессы биodeградации (табл., рис. 2а).

Установленные особенности в химическом составе почв в направлении уменьшения роли нефтяных углеводородов, изменении характера их распределения и увеличения количества кислородсодержащих соединений указывают на то, что с момента загрязнения почвы прошёл длительный период времени, и состав загрязнения изменился за счёт медленно протекающих в условиях криолитозоны процессов трансформации.

В работах российских и зарубежных учёных по исследованиям в арктических регионах показано, что нефтезагрязнение в таких условиях способно сохраняться на долгие годы. Основными факторами, влияющими на деградацию нефтяных углеводородов в условиях Арктики, являются: температурный режим, уровень залегания многолетнемерзлых пород, содержание органического вещества в почвах, влажность, биологическая активность почв, условия аэрации [8, 9, 13, 17].

В эксперименте по очистке почв со «старым» загрязнением с помощью микробного биопрепарата можно исключить такие факторы превращения нефтяных углеводородов, как сорбция-десорбция нефтяных компонентов, их растворение, испарение, образование эмульсий, вымывание атмосферными осадками, так как эти процессы, как правило, происходят в первый год после разлива нефти [10]. Поэтому в нашем эксперименте рассматривается процесс микробиологической деструкции нефтяного загрязнения под действием биопрепарата. За 3 месяца инкубации биопрепарата в почве остаточное содержание нефти уменьшилось, степень деструкции составила 56,6% (табл.). В составе загрязнения увеличилось содержание асфальтово-смолистых компонентов и уменьшилось углеводородов по сравнению с исходным загрязнением (табл.). О степени микробиологической деструкции можно судить по относительным коэффициентам поглощения кислородсодержащих групп и связей спиртобензольных смол. Через 3 месяца после очистки в 2,6 раза увеличился коэффициент поглощения карбонильных групп D_{1700}/D_{1460} и в 1,5 раза D_{1700}/D_{1600} , в 1,7 раза увеличилось содержание афирных групп и связей D_{1170}/D_{1460} (табл.).

Изменился состав алкановых углеводородов, что видно по перераспределению их гомологов. В результате уменьшилось количество *n*-алканов, а в их составе относительно низкомолекулярных гомологов (табл., рис. 2б). Содержание изопреноидов увеличилось в 1,3 раза, что отражает соотношение изопреноиды/*n*-алканы. В 2 раза увеличилось соотношение $(Pr+Ph)/(nC_{17}+nC_{18})$, которое многими исследователями используется как коэффициент микробиологической деградации (табл.) [9, 14, 16, 21]. Установленное увеличение данного коэффициента в ряду: нефть (как загрязнитель) → исходное «старое» загрязнение → изменённое загрязнение через 3 месяца инкубации свидетельствует о деструкции наименее устойчивых к биodeградации *n*-алканов nC₁₇ и nC₁₈ и относительном накоплении более устойчивых изопреноидов Pr и Ph.

Заключение

В результате изучения трансформации нефтезагрязнения почв в арктической зоне Якутии по ряду аналитических параметров определён химический состав загрязнения с давним сроком и установлены особенности его трансформации во времени и под действием биопрепарата.

В опыте по обработке нефтезагрязнённых мерзлотных почв биопрепаратом степень деструкции загрязнения составила 56,6%, что позволяет рассматривать применение биологической очистки как один из эффективных способов восстановления почв в условиях Арктики. Вместе с тем результаты проведенного опыта показали, что однократной обработки биопрепаратом в условиях Арктики недостаточно для полного восстановления нарушенных почв, поскольку остаточный уровень загрязнения оставался достаточно высоким и составлял 15000 ± 450 мг/кг.

Эксперимент по биологической очистке нефтезагрязнённых почв на территории нефтебазы может быть использован при проведении восстановительных работ на других территориях арктической зоны. Полученные данные будут полезны для выявления основных факторов, влияющих на особенности процессов трансформации нефтяных углеводородов в мерзлотных почвах, скорость и направленность их протекания. Это имеет практическое значение для разработки оптимальных способов по рекультивации техногенно-нарушенных территорий в условиях Арктики, и, как следствие, сокращения затрат на её проведение.

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № АААА-А21-121011490054-0 «Биогеохимия процессов формирования и разрушения углеводородных флюидов».

References

1. Diagnostic analysis of the environmental state of the Arctic zone of the Russian Federation. Moskva: Nauchchny Mir, 2011. 124 p. (in Russian).
2. Makhutov N.A., Lebedev M.P., Bolshakov A.M., Zakharova M.I., Glyaznetsova Yu.S., Zueva I.N., Chalaya O.N., Lifshits S.Kh. Forecast of emergencies at oil and gas facilities and elimination of consequences of emergency oil spills in arctic climate // Arctic: Ecology and Economy. 2016. No. 4 (24). P. 90–99 (in Russian). doi: 10.28999/2514-541X-2019-3-1-52-61
3. Patin S.A. Oil and continental shelf ecology. V. 1: Offshore oil and gas industry: actual situation, prospects, factors of impact. Moskva: Izdatelstvo VNIRO, 2017. 326 p. (in Russian).
4. Nemirovskaya I.A. Oil in the ocean (pollution and natural streams). Moskva: Nauchchny Mir, 2013. 432 p. (in Russian).
5. McClelland J.W., Dery S.J., Peterson B.J., Holmes R.M., Wood E.F. A pan-arctic evaluation of changes in river discharge during the latter half of the 20th century // Geophysical Research Letters. 2006. V. 33. No. 6. Article No. L06715. 4 p. doi: 10.1029/2006GL025753
6. Glyaznetsova Yu.S., Zueva I.N., Chalaya O.N., Lifshits S.Kh. The questions of environmental monitoring and rehabilitation of oil-contaminated soils of the Arctic zone of Yakutia // Arktika and North. 2012. No. 5. P. 97–108 (in Russian).
7. Filler D.M., Snape I., Barnes D.L. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in cold regions. Cambridge University Press, 2008. 273 p. doi: 10.1017/CBO9780511535956
8. Kachinskiy V.L., Zavgorodnyaya Yu.A., Gennadiev A.N. Hydrocarbon contamination of arctic tundra soils of the Bol'shoi Lyakhovskii Island (the Novosibirskie Islands) // Eurasian Soil Science. 2014. V. 47. No. 2. P. 57–69. doi: 10.1134/S1064229314020070
9. Glyaznetsova Yu.S., Zueva I.N., Lifshits S.Kh., Chalaya O.N. Transformation of oil-contaminated soils of cryolithozone // International Journal of Advanced Biotechnology and Research. 2019. Special Issue 1. P. 26–36.
10. Oborin A.A., Khmurchik V.T., Ilarionov S.A., Markarova M.Yu., Nazarov A.V. Contaminated Biocenosis. Perm: Permskiy gosudarstvennyy universitet; Permskiy gosudarstvennyy tehnikeskii universitet, Ural'skoe otdelenie Rossiyskoy akademii nauk, 2008. 511 p. (in Russian).
11. Aislabie J., McLeod M., Fraser R. Potential for biodegradation of hydrocarbons in soil from the Ross Dependency, Antarctica // Applied Microbiology and Biotechnology. 1998. V. 49. No. 2. P. 210–214. doi: 10.1007/s002530051160
12. Kuznetsov F.M., Ilarionov S.A., Seredin V.V., Ilarionov S.Yu. Remediation of oil-contaminated soils. Perm: Perm State Technical University, 2000. 105 p. (in Russian).
13. Korshunova T.Yu., Chetverikov S.P., Loginov O.N. Prospects of using a consortium of Hydrocarbon-oxidizing microorganisms for cleaning oil-polluted soil of the extreme north // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 1. P. 88–94 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-1-095-097
14. Shihranov O.G., Glyaznetsova Yu.S., Erofeevskaya L.A., Nikolaeva A.V. The procedures of bioremediation of oil-contaminated soils suitable for the climatic conditions of the far north and the assessment of their effectiveness // Science and Technologies: Oil and Oil Products Pipeline Transportation. 2015. No. 1 (17). P. 90–97 (in Russian).
15. Coulon F., Pelletier E., Gourhant L., Delille D. Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil // Chemosphere. 2005. V. 58. No. 10. P. 1439–1448. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.007
16. Jovancicevic B., Antic M., Pavlovic I., Vrvic M., Beskoski V., Kronimus A., Schwarzbauer J. Transformation of petroleum saturated hydrocarbons during soil bioremediation experiments // Water Air Soil Pollution. 2008. V. 190. No. 1–4. P. 299–307. doi: 10.1007/s11270-007-9601-z
17. Rogozina E.A., Andreeva O.A., Zharkova S.I., Martynova D.A. Comparative characteristics of native biopreparation proposed for the cleanup of soils and grounds from pollution // Neftegasovaa geologia. Teoria i praktika. 2010. V. 5. No. 3. [Internet resource] http://www.ngtp.ru/rub/7/37_2010.pdf (Accessed: 16.09.2019) (in Russian).
18. Margesin R., Schinner F. Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments // Applied Microbiology and Biotechnology. 2001. V. 56. No. 5–6. P. 650–663. doi: 10.1007/s002530100701
19. Goldberg V.M., Zverev V.P., Arbuzov A.I., Kazenov S.M., Kovalevskiy Yu.V., Putilina V.S. Technogenic pollution of natural waters by hydrocarbons and its ecological consequences. Moskva: Nauka, 2001. 93 p. (in Russian).
20. Gennadiev A.N., Pikovskiy Yu.I., Kovach R.G., Koshovskiy T.S., Khlynina N.I. Hydrocarbon status of soils under different ages of oil contamination // Eurasian Soil Science. 2016. V. 49. No. 5. P. 529–537. doi: 10.1134/S1064229316050045
21. Kashirtsev V.A. Geochemistry of the oils of the east of Siberian platform. Yakutsk: Jakutskiy nauchnyy centr Sibirskogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk, 2009. 180 p. (in Russian).