

- environment of the Community, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=LEGISSUM%3A128017a>, accessed 05.04.2018.
9. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council, <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj>, accessed 05.04.2018.
  10. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council, <http://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2013/39/oj>, accessed 05.04.2018.
  11. Jovanović L.: Strategija unapređenja kvaliteta vodnih resursa. Intern. J. Total Quality Management & Excellence 33, No 4 (2005), article 05b, 1-4.
  12. Jovanović L., Joldžić V., Jovanović Đ.: *Arhuska Konvencija i demokratizacija u oblasti životne sredine*, Ecologica, Beograd, 2015, 192 стр.
  13. Jovanović L., Jovanović Đ.: *Strategijski značaj i primena Arhuske Konvencije u Republici Srbiji*, Ecologica, Beograd, 2014, 200 стр.
  14. Jovanović L., Jovanović Đ., Živković T.: *Značaj primene Arhuske konvencije u Republici Srbiji*, Ecologica 74 (2014a), 191-197.
  15. Jovanović L., Pešić-Mikulec D., Pavlović I.: *Primena HACCP u proizvodnji i distribuciji hrane*. Ecologica, Beograd 2007, 231 стр.
  16. Jovanović L., Pešić-Mikulec D., Pavlović I.: *Granski standardi kvaliteta i bezbednosti u prehrambenoj industriji i primarnoj proizvodnji*. Ecologica, Beograd 2012, 270 стр.
  17. Jovanović L., Plečaš M.: *Implementacija standarda kvaliteta i bezbednosti u prehrambenoj industriji Srbije*, Ecologica 76 (2014b), 811-816.
  18. Rahman M.M., Varis O., *Integrated water resources management: evolution, prospects and future challenges*, Helsinki University of Technology, 2005.

УДК 556.5

## УЧАСТИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ АЗОТА В БИОГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**Т.А. КРЕМЛЕВА, Л.П. ПАНИЧЕВА**

*Тюменский государственный университет  
(Тюмень)*

*t.a.kremleva@utmn.ru; l.p.panicheva@utmn.ru*

Соединения азота играют важную роль в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в воздухе, водной среде и почвах. Минеральные формы азота могут переходить в органические и наоборот. Многообразие физико-химических процессов, протекающих в водной среде с участием бактерий и микроорганизмов, обуславливает вовлечение биогенных веществ в общие биогеохимические циклы, их взаимное влияние на интенсивность и направленность. На обширной территории Западной Сибири (ЗС) практически повсеместно ведется добыча углеводородного сырья, что приводит к повышенному содержанию нефтяных углеводородов в водных системах. По результатам изучения содержания различных форм азота и углерода в водах малых озер Западной Сибири сделано предположение о возможном влиянии соединений азотной группы на интенсивность процессов гумификации и минерализации нефтяных углеводородов в водной среде. Для вод озер Западной

Сибири наблюдается корреляция между содержанием органического азота и содержанием органического углерода ( $R^2 = 0.63$ ) с примерным соотношением  $0.0497 \text{ мгN/1мгC}$ , что соответствует мольному отношению  $C:N = 23.5:1$  в составе водорастворимого органического вещества. Содержание аммонийного и нитратного азота в малых озерах различных природных зон взаимосвязано с процессами трансформации нефтяных углеводородов.

**Материалы и методы.** В основу работы легли результаты широкомасштабных исследований 130 малых озер (от зоны тундры до лесостепной зоны) на территории Западной Сибири (ЗС). На рис. 1 приведена карта-схема мест отбора проб. Работы велись в соответствии с методикой, изложенной в работе (Моисеенко и др., 2006). В исследованиях соблюдался принцип удаленности от каких либо прямых антропогенных воздействий на озера. В пробах определяли: азот общий, углерод общий и органический — методом элементного анализа, ионные формы: аммоний, нитраты, нитриты — методом ионной хроматографии. Для определения общего азота, общего и органического углерода использовали прибор Vario TOC, Elementar. Ионные формы анализировали с помощью ионного хроматографа фирмы DIONIX ICS-2100 с электролитической пробоподготовкой и генерированием элюента.



Рис. 1. Карта-схема мест отбора проб

По разнице между общим и неорганическим азотом (сумма азота в ионах аммония, нитратах и нитритах) рассчитывали азот органический. Содержание минеральных форм углерода рассчитывали по разнице между общим и органическим. Для повышения точности анализа нефтяных углеводородов содержание алкильных компонент проводилось ИК-спектрофотометрическим методом на приборе ИК-Фурье-спектрофотометре ФСМ 1201, а содержание арильных компонент — флуориметрическим методом на приборе Shimadzu RF-5301PC с использованием универсальной 6-компонентной калибровочной смеси (Кудрявцев и др., 2011). Цветность определяли спектрофотометрическим методом, по хром-кобальтовой шкале при длине волны 380 нм (спектрофотометр UNICO). Аналитические работы проведены в лаборатории качества вод и устойчивости водных экосистем Тюменского госуниверситета. Все определения проводили в соответствии с требованиями к данному анализу, при жестком внутрилабораторном контроле качества результатов.

Результаты работы и их обсуждение. Особенностью ЗС является заболоченность тундровых и таежных равнин, которая составляет 55-70%. Состав вод, формируемых в болотных ландшафтах, зависит от состава атмосферных выпадений, состава торфов и минерального ложа болот. Крайне низкая минерализация вод региона — одно из следствий высокой заболоченности и преобладания атмосферного питания рек и озер. Доля снегового питания в годовом стоке рек составляет 35-55% (Западная Сибирь, 1963). Атмосферные воды, пройдя через верхний почвенный слой, обогащаются азотом. Общее содержание азота в лизиметрических водах, например, на таёжном водоразделе Обь-Иртышья составляет 0.7-1.3 мг/л (Нечаева, 1994). В торфяных залежах микробное сообщество заболоченных территорий может более интенсивно связывать азот, восстановительные условия в болотах способствуют денитрификации. Сравнение данных по содержанию азота в водах малых озер Западной Сибири с подобными данными по Европейской территории России показало, что для западносибирских озер характерны более высокие концентрации соединений азотной группы (Moiseenko at all., 2013).

Можно предположить, что высокое содержание азота связано с природными особенностями территории, в том числе с разработкой нефтяных и газовых месторождений. Огромные запасы нефтяных углеводородов в земной подповерхности могут в той или иной степени просачиваться (подниматься) к поверхности и в процессе биodeградации продуцировать реактивный азот. В заболоченных массивах восстановительные условия будут способствовать появлению аммонийной формы азота, в окисленных, в зоне аэрации — появлению нитритов и нитратов. В процессах биodeградации нефтяных углеводородов могут принимать участие и минеральные формы азота. Распределение минеральных и органических форм азота по природно-климатическим зонам приведено на рис. 2.

Повышенное содержание аммония в зонах тундры, северной и, особенно, средней тайги. Наименьшие медианные значения содержания ионов аммония наблюдаются для южных зон — южной тайги и лесостепи (рис. 2). Вероятно, в этих зонах природно-климатические условия являются более благоприятными для аэробного окисления органических веществ по сравнению с ана-

эробным окислением, когда в качестве акцепторов электронов используются альтернативные кислороду соединения — нитраты и нитриты. При этом в зоне южной тайги сохраняется значительное количество нитратов, а в зоне лесостепи нитраты преимущественно восстанавливаются до нитритов (рис. 2).

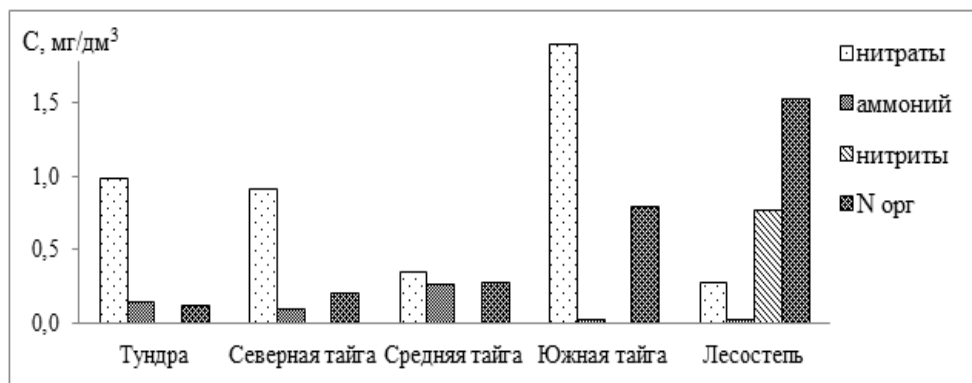


Рис. 2. Распределение минеральных и органических форм азота по природно-климатическим зонам (медианные значения)

Содержание органического азота возрастает с севера на юг и максимально в зоне лесостепи. Однако органический азот в составе общего азота составляет только примерно 40%, а минеральный — около 60%, формы реактивного азота не имеют никакой связи с такими показателями, как заболоченность озер и цветность вод, которые могли бы подтвердить основное влияние широкого развития болот в регионе на содержание реактивного азота в водах. Соотношение органических форм азота и углерода в водах Западной Сибири коррелируют между собой (рис. 3). Полученное соотношение 0.0497 мг N на 1 мгC соответствует мольному соотношению C:N = 23.5:1. Такое соотношение хорошо согласуется с данными о среднем элементном составе гумусовых кислот, выделенных из природных вод, приведенными в работе (Перминова, 2000). Приведенные в этой работе значения для гуминовых кислот (n=56): C:N = 23:1 и для фульвокислот (n=63): C:N = 23,7:1.

Остаточное содержание нефтяных углеводородов (НУ) в водной среде определяется балансом между их поступлением и расходом в процессе окислительной деградации. Следует отметить, что НУ, составляющие основу нефтяных загрязнений, не являются чуждыми природным экосистемам, поскольку флорой и фауной производятся значительные количества нативных (природных) углеводородов. В природных водоемах есть все необходимые условия для окислительной деградации нефтепродуктов — ультрафиолетовое излучение, наличие растворенного в воде кислорода, а природные бактериоценозы генетически адаптированы к их разрушению (Коронелли и др. 1994, Ильинский, 2010). Определение остаточного содержания нефтепродуктов в осенний период при температуре воды 4°C, когда снижаются скорости всех процессов, определяющих поступление и биотрансформацию углеводородов,

позволяет оценить способность водоемов к трансформации НУ за летний период. На рис. 4 приведены данные по содержанию нефтяных углеводородов в широтном градиенте. Для большинства озер содержание НУ в воде не превышает предельно-допустимого значения ( $50 \text{ мкг/дм}^3$ )

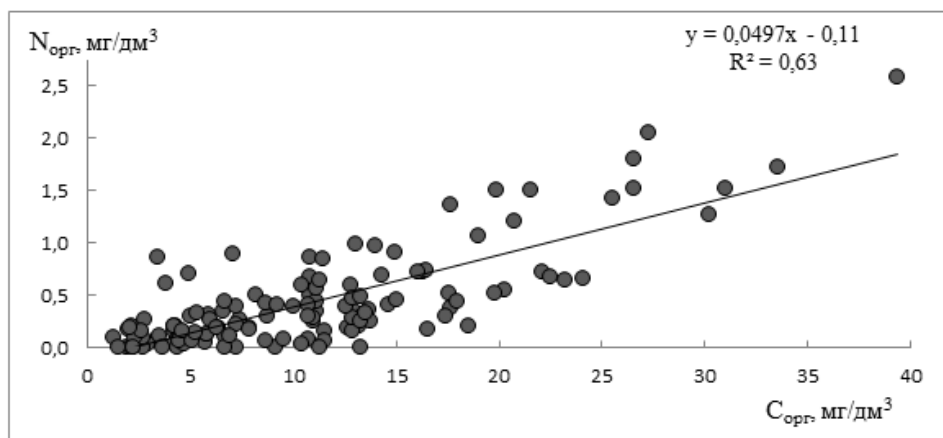


Рис. 3. Содержание органического азота ( $N_{\text{орг}}$ ) в зависимости от содержания органического углерода ( $C_{\text{орг}}$ ) в озерах ЗС

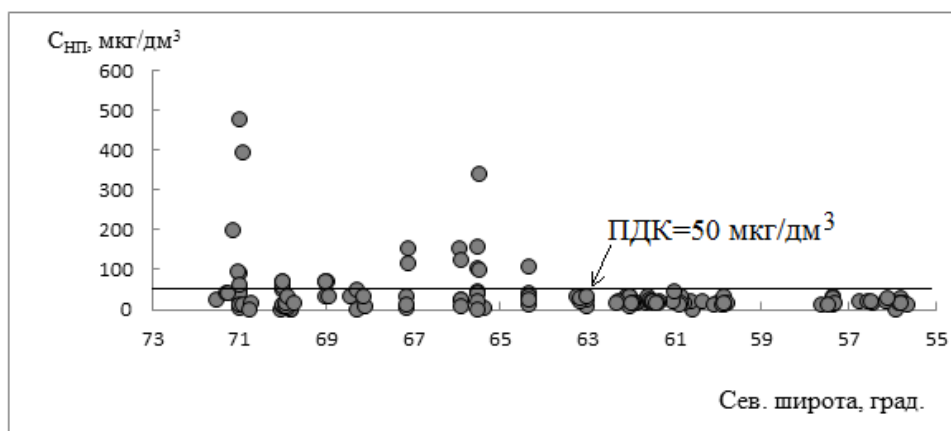


Рис. 4. Содержанию нефтяных углеводородов ( $C_{\text{нп}}$ ,  $\text{мкг/дм}^3$ ) в широтном градиенте

С использованием метода газожидкостной хроматографии экспериментально доказано, что *трансформация нефтяных углеводородов* протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, этерификации, гидролиза и конденсации, совокупность которых приводит к деградации углеводородного субстрата (Одинцова, 2003). При окислительной деградации возможно образование продуктов промежуточного окисления углеводородов — спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, а также бифунк-

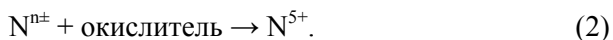
циональных соединений — альдегидокислот, кетокислот и др. Следует отметить, что в природных условиях микроорганизмы осуществляют процессы окисления как за счет аэробного, так и анаэробного дыхания (Лысак, 2007).

Оптимальным способом трансформации нефтяных углеводородов в природных системах было бы их полное окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (процесс минерализации) с последующим удалением  $\text{CO}_2$  в атмосферу или в виде карбонатных соединений в литосферу. Однако, если образование  $\text{CO}_2$  происходит в воде, то газ практически полностью растворяется, что приводит к увеличению содержания в воде минерального углерода ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Помимо процесса минерализации, возможна трансформация НУ в гуминоподобные вещества (гумификация). Процесс гумификации продуктов промежуточного окисления углеводородов также является эффективным способом биохимической трансформации нефтяных углеводородов, способствует очищению водоемов. В работе (Илларионов, 2006) предложена концепция восстановления нефтезагрязненной почвы, основанная не на удалении загрязнителя путем деструкции до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а на трансформации соединений нефти в нетоксичные гуминоподобные соединения, что позволяет ускорить сроки ремедиации нарушенных биоценозов. Возможность процесса гумификации обусловлена тем, что при недостатке растворенного кислорода возможно анаэробное окисление углеводородов нитратами и нитритами с образованием аммония. Восстановительное аминирование промежуточных продуктов окисления углеводородов с образованием азотсодержащих органических соединений, в том числе аминокислот, предопределяет возможность включения избыточного углерода в состав водорастворимого органического вещества (процесс гумификации).

Условно окислительно-восстановительный процесс с участием органического углерода и нитратов, как одной из форм азота, можно представить следующим образом:



Восстановленные формы азота под действием окислителей могут снова окисляться:



Для того, чтобы оценить какие же процессы являются доминирующими — окислительные или восстановительные, можно рассчитать суммарную степень окисления присутствующих в водной среде минеральных форм азота. Для расчета этой величины необходимо знать концентрацию нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония.

Суммарную степень окисления азота ( $N^{n\pm}$ ) рассчитывали по формуле:

$$N^{\pm} = \frac{(-3 \cdot C_{\text{NH}_4^+} + 3 \cdot C_{\text{NO}_2^-} + 5 \cdot C_{\text{NO}_3^-})}{(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-} + C_{\text{NO}_3^-})} \quad (3)$$

где  $C$  — массовая концентрация ( $\text{мкгN/дм}^3$ ) различных форм азота, а числа -3, +3 и +5 соответствуют степени окисления азота в ионах аммония, нитрит- и нитрат-ионах.

Поскольку минеральные формы азота участвуют в процессах окисления органического вещества, то суммарная степень окисления азота в водоемах должна быть связана с температурными условиями и поступлением органического вещества. На рис. 5 приведено значение суммарной степени окисления для озер Западной Сибири для различных природных зон.

Значение суммарной степени окисления азота значительно варьирует во всех природных зонах, т. к. зависит от многих факторов: поступления органического вещества, в том числе болотных высокогумусных вод и нефтяных углеводородов, наличия окислителей, наличия источников азота, температурного режима, кислотности среды, условий существования бактерий и т. д. Оценка медианных значений этой величины для каждой природной зоны позволяет судить о преобладании тех или иных процессов.

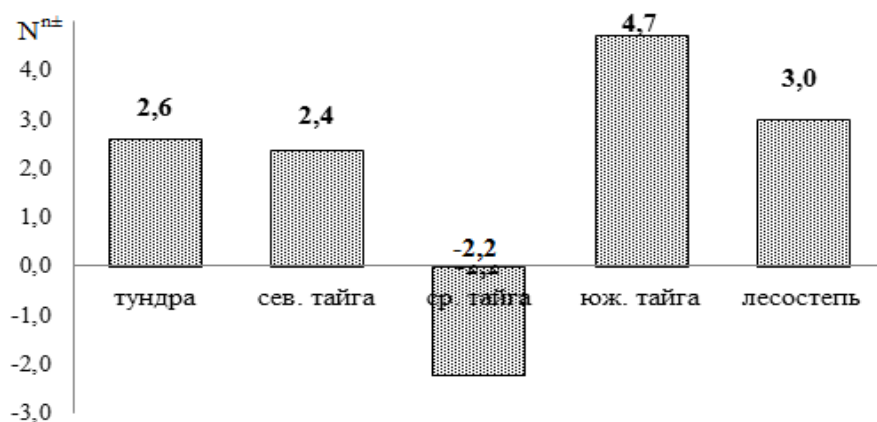


Рис. 5. Суммарная степень окисления минеральных форм азота по природным зонам (медианные значения)

Расчет суммарной степени окисления азота позволил выявить группу озер с явным преобладанием восстановительных процессов, основная часть которых сосредоточена в зоне средней тайги. На рис. 6 эти значения выделены пунктирной рамкой. В эту группу вошла большая часть озер, находящихся на территории лицензионных участков. Кроме этого около 30 фоновых озер. Медианное значение суммарной степени окисления для средней тайги (-2.2) имеет самое низкое значение по сравнению с другими природными зонами.

О соотношении процессов минерализации (аэробный процесс) и гумификации (анаэробный процесс) углеводов и органических остатков отмершей биоты можно судить по содержанию в воде минерального ( $C_{\text{мин}}$ ) и органического ( $C_{\text{орг}}$ ) углерода. Почвы и почвообразующие породы, а также донные отложения северных территорий, не содержат в своем составе карбонатов. Глинистые карбонатные породы присутствуют только на водосборной территории девяти озер лесостепной зоны. Поэтому можно считать, что к основным источникам минерального углерода можно отнести и внутриводоемные процессы. На рис. 7 приведены данные по содержанию различных форм углерода в широтном градиенте.

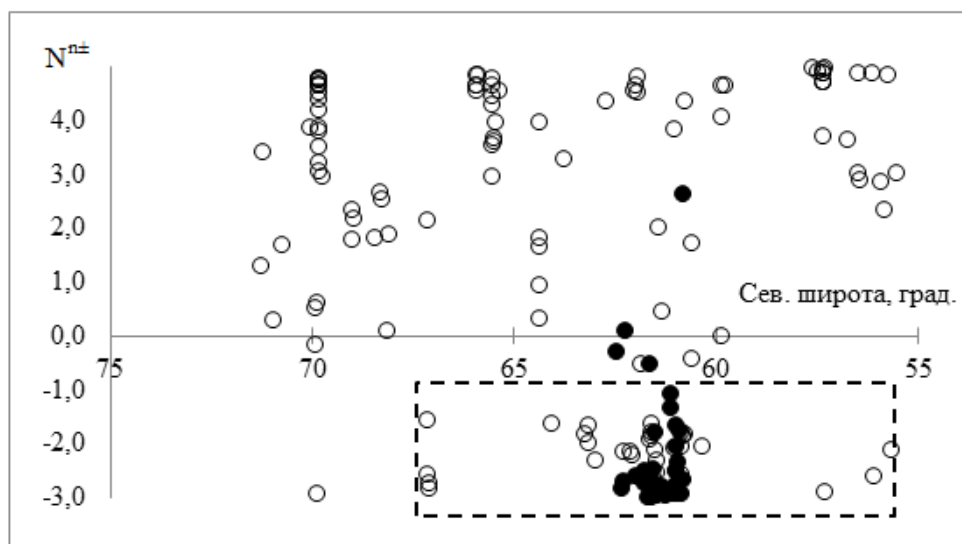


Рис. 6. Суммарная степень окисления минеральных форм азота в широтном градиенте для фоновых озер (светлые точки) и озер, расположенных на территории лицензионных участков (темные точки)

На основании полученных в работе данных можно считать, что природно-климатические условия и содержание растворенного кислорода для озер диапазона северных природных зон (тундра, северная, средняя тайга) более благоприятны для протекания анаэробных процессов, а для озер диапазона более южных природных зон (южной тайги и лесостепи) — аэробных.

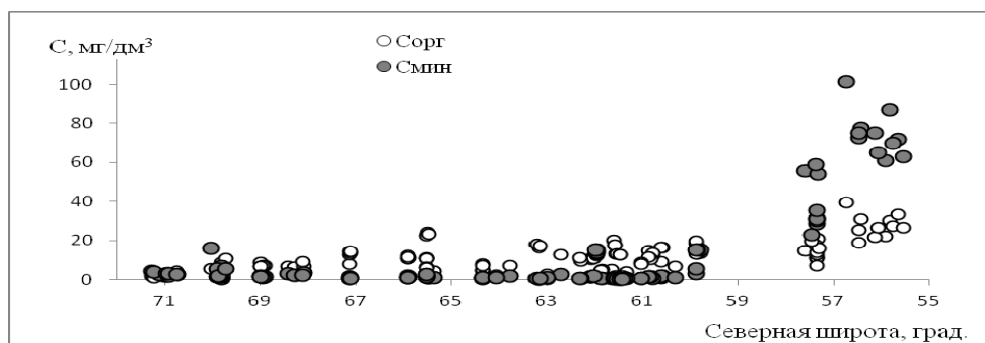


Рис. 7. Содержание органических ( $C_{орг}$ ) и минеральных ( $C_{мин}$ ) форм углерода в фоновых озерах Западной Сибири в широтном градиенте

Эффективность процесса аминирования промежуточных продуктов окисления органических соединений и, соответственно гумификации, зависит от содержания в системе иона аммония, образующегося в процессе диссимиляционного восстановления нитратов и анаэробного окисления углеводов и органических остатков. Согласно данным, приведенным выше, в природных



зонах диапазона северных природных зон (тундра и лесотундра, северная тайга, средняя тайга) в водах озер содержится значительное количество аммония, что предопределяет доминирование процесса гумификации над процессом минерализации органического вещества. В природных зонах диапазона более южных широт (южная тайга, лесостепь) процесс гумификации протекает менее интенсивно, лимитируется практически полным исчерпанием аммония, основным становится процесс минерализации.

По результатам проведенного исследования установлено, что эффективность процесса аминирования промежуточных продуктов окисления органических соединений и, соответственно гумификации нефтяных углеводородов, зависит от содержания в системе иона аммония, образующегося в процессе диссимиляционного восстановления нитратов и анаэробного окисления углеводородов и органических остатков. О соотношении процессов минерализации (аэробный процесс) и гумификации (анаэробный процесс) углеводородов и органических остатков отмершей биоты можно судить по содержанию в воде минерального ( $C_{\text{мин}}$ ) и органического ( $C_{\text{орг}}$ ) углерода. Согласно полученным в работе данным, в природных зонах диапазона северных и средних широт Западной Сибири (тундра, лесотундра, северная тайга, средняя тайга) в водах озер содержится значительное количество аммония, что предопределяет доминирование процесса гумификации над процессом минерализации нефтяных углеводородов. В природных зонах более южных широт (южная тайга, лесостепь) интенсивнее протекает процесс минерализации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moiseenko T.I. Aquatic geochemistry of small lakes: effects of environment changes. / T.I. Moiseenko, N.A. Gashkina, M.I. Dinu, T.A. Kremleva, and V.Yu. Khoroshavin // *Geochemistry International*, 2013, Vol. 51, No. 13, pp. 1031–1148.
2. Западная Сибирь / ред. Г.Д. Рихтер. Издательство: Академия наук СССР, 1963 г. 492 с.
3. Илларионов, С.А. Трансформация углеводородов нефти в почвах гумидной зоны: дис. ... д-ра биол. наук, Сыктывкар. 2006. 424 с.
4. Ильинский В.В. Гетеротрофный бактериопланктон: Экология и роль в процессах естественного очищения среды от нефтяных загрязнений: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 603 с.
5. Коронелли Т.В. Видовая структура углеводородоокисляющих бактериоценозов водных экосистем разных климатических зон / Т.В. Коронелли и др. // *Микробиология*, 1994. Т. 63, № 5. С. 917-922.
6. Кудрявцев А.А., Знаменщиков А.Н., Волкова С.С., Паничева Л.П. Модельная смесь углеводородов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов. // *Вестник ТюмГУ*, 2011. № 5. С. 63-70.
7. Лысак, В.В. Микробиология. Минск: БГУ, 2007. 426 с.
8. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.Н., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
9. Нечаева Е.Г. Мониторинг состояния мерзлотно-таежных геосистем при освоении газоконденсатных месторождений // *Стационарные географические исследования и ландшафтное прогнозирование*. Иркутск. 1994. С. 30-32.
10. Одинцова Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязнённых геосистем // *Моделирование стратегии и процессов*

освоения георесурсов: Мат-лы междунар. конф. и науч. сессии. Пермь: Горный институт УрО РАН, 2003. С. 241-245.

11. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дис. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.

УДК 637.5:631.95(470.57)

## ПОЧВЫ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ — СПЕЦИФИЧЕСКИЙ ОБЪЕКТ ТЕХНОГЕННОЙ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ

<sup>1</sup> Н.Г. КУРАМШИНА, <sup>1</sup> Э.М. КУРАМШИН, <sup>2</sup> Н.Н. КРАСНОГОРСКАЯ

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет  
(Уфа)

n-kuramshina @ mail. ru

<sup>2</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет,  
(Уфа)

**Введение.** Анализ биогеохимических провинций с учетом уровня, длительности воздействия, площади распространения показал, что в число экологически неблагополучных входит Южно-Уральский регион биосферы, где ее компоненты характеризуются высоким содержанием меди и цинка. Их источниками являются многочисленные геохимические аномалии (Ермаков, 2012; Ковальский, 1974).

В крупных городах почва находится в неблагоприятном состоянии. Вредные вещества, такие как соли тяжелых металлов, сульфиды, хлориды, нефтепродукты и другие загрязняющие вещества, которые остаются от антигололедных реагентов и впитываются в почву, вместе с талой водой. Очищая дороги, снег сваливают большими кучами, по обочинам. Тающий снег в настоящее время становится наиболее токсичным, в особенности в больших сугробах, которые долго лежали. Он содержит в себе опасные вещества, которые накопились за зимнее время.

Взаимоотношение между сухими и влажными выпадениями зависит от многих факторов, главными из которых являются: длительность холодного периода, частота снегопадов и их интенсивность, физико-химические свойства загрязняющих веществ, размер аэрозолей. В результате высокой интенсивности процессов влажного вымывания доля сухих выпадений обычно составляет 10-30%. Однако вблизи локальных источников, при больших выбросах грубодисперсных аэрозолей, картина меняется на обратную и на долю сухих выпадений может приходиться от 70 до 90% (Попова, 2005).

Известно, что микроэлементы играют важную роль в процессах роста и развития организмов. Однако некоторые из них являются опасными загрязнителями окружающей среды. Это тяжелые металлы (ТМ) — медь, цинк, никель, свинец, кадмий, кобальт, хром, молибден и ртуть.