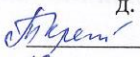


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой
д. х. н., профессор
 Т.А. Кремлева
18 июня 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ТОКСИЧНОСТИ
МИНЕРАЛЬНЫХ ПОЧВ ОТ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА
НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка 2 курса
очной формы обучения



Добролинская
Анна
Александровна

Научный руководитель
канд.хим.наук, доцент



Знаменщиков
Александр
Николаевич

Рецензент
канд. физ.-мат. наук



Кудрявцев
Александр
Алексеевич

г. Тюмень, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Состав нефти.....	6
1.1.1. Токсичность компонентов нефти.....	10
1.2. Почва как природный объект.....	13
1.2.1. Почвенные процессы при загрязнении нефтью.....	15
1.2.2. Почвы Западной Сибири.....	21
1.3. Биотестирование почв.....	22
2. Экспериментальная часть.....	25
2.1. Определение содержания нефтепродуктов.....	25
2.1.1. Флуориметрический метод.....	26
2.1.2. Метод ИК-спектromетрии.....	28
2.2. Определение индекса токсичности.....	29
2.1.1. Метод бактериальной биолюминесценции.....	30
3. Результаты и их обсуждения.....	33
3.1. Подготовка модельных образцов почв.....	33
3.2. Содержание нефтепродуктов в образцах почв.....	33
3.3. Индекс токсичности.....	38
3.4. Установление зависимости показателя токсичности от структурно-группового состава нефтяного загрязнения.....	40
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	43
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	44

ВВЕДЕНИЕ

Токсичность — степень проявления вредного действия разнообразных химических соединений и их смесей. Она представляет собой один из важных факторов, определяющих качество окружающей среды, достаточно информативный, существенно дополняющий представление о степени опасности или безопасности объектов при их использовании, являющийся необходимой составной частью комплексной системы контроля при стандартном анализе.

Все вещества, входящие в состав нефти и нефтепродуктов, являются токсичными, нередко канцерогенными. Пропитывание нефтью почвенной массы приводит к изменениям в химическом составе, свойствах и структуре почв. Такое загрязнение приводит к резкому нарушению в почвенном микро-биоценозе, а также подавляет фотосинтетическую активность растительных организмов. Также стоит отметить, что загрязнение нефтью и нефтепродуктами оказывает отрицательное влияние и на почвенных животных, вызывая их массовое удаление.

Таким образом, данная работа актуальна тем, что оценка нефтяных загрязнений и выявление степени токсичности данных загрязнений имеет огромную важность для нефтегазовых районов, т. е. там, где есть добыча полезных ископаемых и их транспортировка, и, следовательно, наблюдается загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.

Действие различных фракций нефти на живые организмы различно. Легкие фракции нефти и нефтепродуктов обладают повышенной токсичностью и проявляют эффект сразу после контакта с почвой. Такое действие кратковременно, поскольку быстрая испаряемость приводит к быстрому самоочищению природной системы.

Действие тяжелых фракций проявляется значительно позже. Они малоподвижны и создают устойчивый очаг загрязнения, который оказывает не

только токсичное воздействие, но и значительно изменяет водно-физические свойства почв [1].

Несмотря на обширные исследования в данной области численные зависимости влияния группового состава на токсичность загрязненных нефтью почв остаются слабо изученными.

Стоит отметить, что степень токсичности почв с нефтяным загрязнением зависит не только от группового состава нефти, но и от типа почвы, подвергающейся загрязнению. Тюменская область, как крупнейший нефтегазовый район, представляет собой смену различных климатических зон — от тундры до степей.

Отсутствие установленной взаимосвязи между воздействием различных по составу нефтей на различные по физико-биологическим свойствам почвы препятствует точному моделированию ситуаций, а также составлению прогнозов при том или ином загрязнении. Четко выявленная корреляция позволит проводить анализ конкретного случая с составлением плана наиболее эффективных работ, что позволит не только устранить или предотвратить загрязнение природного объекта, но и исключить поражение живых организмов, попавших в зону загрязнения нефтью или нефтепродуктом.

Поскольку отсутствуют установленные корреляции между величинами токсичности и групповым составом нефтяного загрязнения, то отсутствуют и необходимые нормативные документы, позволяющие надлежащим образом проводить мероприятия по мониторингу состояния окружающей среды, а именно ПДК для почвы по показателю токсичности. Имеются ПДК для определенных веществ и элементов, входящих в состав нефтяного загрязнения, однако отсутствует документ, описывающий аддитивное действие компонентов нефти на почву, в зависимости от состава. Данное обстоятельство показывает практическую значимость подобных исследований.

Целью работы стало изучение зависимости токсического действия нефтезагрязненных минеральных почв от группового состава поллютанта (нефти) с помощью спектральных методов.

Для достижения поставленной цели, были сформулированы следующие задачи:

- 1.Подготовить модельные образцы загрязненных нефтью почв;
- 2.Определить групповой состав нефтяного загрязнения с помощью спектральных методов исследования;
- 3.Определить показатели токсичности водной вытяжки образцов модельных почв;
- 4.Проанализировать полученные результаты для установления зависимостей токсичности от группового состава нефтяного загрязнения.

Таким образом, научная новизна данной работы заключается в определении связи показателя токсичности с групповым составом нефти в зависимости от типа почв.

На основе всего вышесказанного, были подобраны оптимальные способы решения поставленных цели и задач:

- 1.Измерение концентрации нефтепродуктов в модельных образцах почв флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02»;
- 2.Измерение массовой доли нефтепродуктов в модельных образцах почв методом ИК-спектрометрии;
- 3.Установление величин долей алкильных и арильных фрагментов в составе нефтяного загрязнения;
- 4.Определение токсичности водных вытяжек из почв по изменению интенсивности бактериальной билюминесценции тест-системой «Эколюм» согласно методике ПНД Ф Т 14.1:2.3:4.11-04 16.1:2.3:3.8-04.

Научная новизна. Выявлена связь показателя токсичности от группового состава нефтяного загрязнения в минеральной почве.

1. Литературный обзор

1.1. Состав нефти

Нефть, как и остальные горючие ископаемые, представляет собой комбинацию пяти основных элементов — углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Основными из них являются углерод и водород, количество которых в нефтях установлено в достаточно узких пределах — для углерода это 82-87 % мас., а для водорода — 11-15 % мас.

Содержание остальных трех элементов зависит от возраста нефти — чем старше нефть, тем ниже в ней содержание кислорода, азота и серы, в то время как содержание углерода и водорода возрастает. Удаление гетероатомов из нефти происходит в виде таких простых соединений, как углекислый газ, вода, сероводород, аммиак, чистые сера и азот.

Сера может составлять от 0,2 до 7,0%, что отвечает содержанию сернистых соединений ~ 0,2-7,0%. Кислорода в нефти содержится от 0,05 до 3,6%, а содержание азота не превышает 1,7%.

Распределение соединений с данными гетероатомами неравномерно, однако большая их часть наблюдается в тяжелых фракциях. Кислородсодержащие соединения представлены кислотами, эфирами, фенолами и др. Сера встречается в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена. Это позволяет сере находиться не только в тяжелых фракциях, но и в легких. Азот содержится в азотистых основаниях и нейтральных азотистых соединениях, таких как арилпроизводные пиррола и амиды кислот [2].

Однако изучение свойств нефти не может быть полностью основано на знании распределения основных элементов в ней, поскольку нефть это, в первую очередь, сложная многокомпонентная система, основную массу которой, как следует из элементного состава, составляют углеводороды.

Нефтяные углеводороды условно можно разделить на две большие группы:

1. Преобразованные углеводороды — углеводороды, утратившие структурные признаки, свойственные изначальному (исходному) биоорганическому соединению;

2. Реликтовые углеводороды (хемофоссилии) — углеводороды, которые сохранили характерные структурные признаки исходных биоорганических молекул, причем не имеет значения, присутствовали ли данные углеводороды в исходной биологической массе или образовались позднее из других соединений.

Именно наличие реликтовых углеводородов в высоких концентрациях в составе нефтей является доказательством того, что нефть имеет биоорганическую природу [3].

Для максимального использования нефти в различных областях промышленности необходимо знание ее группового состава, т. е. суммарное содержание углеводородов в зависимости от их класса. Вещества, входящие в состав различных групп, отличаются друг от друга соотношением между числами углерода и водорода, что отображает общей формулой группы. Еще одним важным отличием является характер внутренних структурных связей.

Выделяют три основных класса углеводородов в составе нефтей:

1. Парафиновые (алканы), общей формулой C_nH_{2n+2} .

Это наиболее значительная часть в составе нефти — около 25-35% мас. Это группа открытых, увеличивающихся цепочек, которая может быть представлена как алканами нормального строения, так и изоалканами, которые чаще всего представлены изопреноидными структурами. В указанной общей формуле, n изменяется от 1 до 60.

В силу насыщенности атомов углерода в составе цепи атомами водорода, вещества группы парафинов обладают малой химической активностью.

В зависимости от размера углеродной цепи, парафины делят на три группы — газообразные (попутные нефтяные и природные газы из n -алканов C_1-C_4 : метан, этан, пропан, бутан, изобутан и 2,2-диметилпропан), жидкие (алканы нормального строения и некоторые изоалканы, C_5-C_{10} для бензиновых фракций,

C_{11} - C_{15} для керосиновых), твердые (нормальные алканы C_{16} - C_{35} в составе нефтяных парафинов и изоалканы C_{36+} в составе церезинов).

2. Нафтеновые (циклоалканы), общей формулой C_nH_{2n} .

Вещества данной группы представляют собой набор метиленовых групп, образующих циклическую, замкнутую структуру. Такие циклы, как и в случае с алканами, являются предельными — валентности атомов углерода насыщены до предела. В некоторых случаях, циклические структуры могут иметь дополнительные боковые цепочки — углеводородные радикалы, что расширяет список возможных вариаций соединений данной группы.

Нафтеновые встречаются во всех фракциях нефти, кроме газообразных. В основном представлены циклами из пяти или шести метиленовых групп. Они также составляют значительную часть нефти, их содержание находится в пределах от 25 до 75 %. В бензиново-керосиновых фракциях встречаются моноцикланы C_5 - C_6 , как в виде нормальных циклов, так и изомеров. По физическим свойствам нафтены занимают промежуточное положение между парафинами и аренами, но по химическим свойствам близки к парафинам вследствие их молекулярного строения.

Нафтены — полезный компонент для топлива, поскольку они имеют высокие теплоту сгорания и плотность и низкую температуру застывания, что повышает эксплуатационные свойства топлив. Нафтены также являются сырьем при производстве ароматических углеводородов — бензола, толуола. При каталитическом риформинге, нафтены бензиновой фракции превращаются в ароматические.

3. Ароматические (арены), общей формулой C_nH_{2n-6} .

Структура данных соединений представляет собой замкнутую систему, которая отличается от нафтенов ненасыщенностью атомов углеродов, составляющих данный цикл. Однако, несмотря на неопределенность, арены малоактивны в силу замкнутости кольца.

Данная группа (15-50 %) представлена гомологами бензола для бензиновых фракций и производными полициклических аренов для средних топливных и масляных фракций. Однако в нефтях различных типов углеводороды бензольного ряда преобладают над полициклическими ароматическими углеводородами.

Ароматические компоненты обладают самой высокой плотностью среди всех компонентов нефти, а их вязкость занимает промежуточное положение между парафиновыми и нафтеновыми.

Несмотря на всю ценность ароматических соединений для бензинов, дизельные и реактивные топлива с высоким их содержанием имеют очень низкое качество, поскольку арены ухудшают характеристики их сгорания [4].

Дополнительно выделяют группу углеводородов гибридного (смешанного) строения. Это углеводороды, имеющие в своем составе различные структурные элементы, такие как ароматические кольца, пяти- или шестичленные циклы, а также алифатические цепи. Условно, углеводороды смешанного строения подразделяют на три основные группы: парафино-нафтеновые, парафино-ареновые и парафино-нафтено-ареновые [5,6].

В газо-жидкостной хроматографии выделяют две группы нефтей:

1. Нефти категории А. На хроматограммах присутствуют пики нормальных и изопреноидных алканов;

1а. Нефти А¹. Характеризуются высоким содержанием бензиновых фракций, а также относительно низкой смолистостью. Содержание углеводороды ряда метана, в пересчете на насыщенную часть фракции, составляет 40-70%.

1б. Нефти А². В таких нефтях изопреноидные алканы преобладают над нормальными.

2. Нефти категории Б. Указанные выше пики на хроматограммах отсутствуют. Содержание циклоалканов составляет 60-75%, поэтому они являются преобладающей группой углеводородов в нефтях типа Б.

2а. Нефти Б¹. Такие нефти содержат мало легких фракций, а нормальные и изопреноидные алканы отсутствуют совсем. Также нефти этого типа характеризуются малым содержанием других разветвленных алканов.

2б. Нефти Б². Характеризуются нафтеновым и парафино-нафтеновым составом, а также высоким содержанием циклоалканов.

Состав нефти определяет физические свойства нефти, что также имеет огромное значение при изучении механизмов загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами.

Плотность нефти тем больше, чем больше удельные веса однородных фракций. Чем дольше нефть подвергается воздействию света и воздуха, тем более вязкой становится. Это объясняется процессом изменения химического состава вследствие удаления из системы летучих соединений. В течение нескольких недель, улетучивание легких фракций может привести к потере до 35% веса нефти при нормальной температуре. Чем выше температура, тем быстрее происходит испарение [3].

1.1.1. Токсичность компонентов нефти

Высокая токсичность нефти и нефтепродуктов объясняется их химическим составом.

Как было указано выше, в составе нефти выделяют три основные группы соединений — парафиновые, нафтеновые и ароматические. Соотношение этих групп, а также их химический состав, определяется, в первую очередь, районом, в котором производится добыча. Такие углеводороды — это 80-90% от всех соединений в составе нефти, помимо которых есть и другие органические соединения: меркаптаны, нафтеновые кислоты, асфальтены и другие. Оставшиеся компоненты нефти это вода и газы, а также минеральные соли и микроэлементы.

Как установлено ранее, в среднем, «типичная» нефть содержит 57% алифатических углеводородов, 29% ароматических углеводородов, 14% асфальтенов и других соединений.

Основными загрязняющими веществами выступают углеводороды и углекислый газ. Однако, также при попадании в природные объекты, на них воздействуют тяжелые металлы, которых насчитывают порядка 30 в составе нефти.

Легкие ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, бензол, нафталин и другие, особенно токсичны для живых организмов, однако время их острого воздействия крайне невелико, поскольку они обладают высокой летучестью, легко разрушаются и, следовательно, быстро удаляются из такого природного объекта, как почва. В отличие о них, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) удаляются крайне медленно, следовательно воздействуют на организмы намного дольше. Это позволяет охарактеризовать ПАУ как хронические токсиканты [7].

Содержание ароматических углеводородов в нефти может изменяться в достаточно широких пределах — от 5 до 55%. С увеличением этого процента возрастает гербицидная активность нефти.

Высокая температура отвердевания парафинов приводит к изменению физических свойств почв, а именно ее структуры. Такой твердый парафин не опасен для почвенной биоты, однако он значительно снижает подвижность нефти. Он «запечатывает» почвенные поры, в следствие чего останавливается водо- и газообмен почвы. Такая «изоляция» приводит к полной деградации биоценоза.

Легкие углеводороды метанового ряда проявляют сильное наркотическое и токсическое действие на живые организмы. Наиболее опасны короткоцепочечные нормальные алканы. Вследствие их высокой растворимости в воде, эти вещества легко и быстро проникают через мембраны в клетки и дезорганизуют цитоплазменные мембраны организма. На токсичность таких алканов, влияет присутствие нетоксичного углеводорода. Это объясняется тем, что такой

углеводород снижает общую растворимость алканов, ведь чем ниже растворимость, тем слабее токсический эффект. Таким образом, можно заключить, что с увеличением числа атомов углерода в составе токсичность снижается, ведь чем крупнее алкан, тем хуже его растворимость.

Смолисто-асфальтеновые вещества опасны не своей токсичностью, сколько способностью цементировать гумусовый слой почвы, уменьшая почвенное поровое пространство. Также, из-за своей гидрофобности, они, обволакивая корни растительных организмов, снижают поступление влаги, что приводит к засыханию растений [8].

Токсичность компонентов нефти и нефтепродуктов сильно зависит от функциональных групп, составляющих структуру молекулы. Различные сочетания фрагментов молекул с функциональными группами могут привести к усилению или снижению токсичности, проявляемой отдельным компонентом.

В исследовании [9] приведены результаты исследования влияния функциональных групп органических соединений на токсичность.

Для описания токсического влияния различных структурных сочетаний необходимо обозначить рамки классов токсичности соединений:

- чрезвычайно- и высокотоксичные (ЛД₅₀ менее 150 мг/кг);
- умереннотоксичные (от 150 до 5000 мг/кг);
- малотоксичные (более 5000 мг/кг).

Влияние функциональных групп сильно зависит от ближайших структурных фрагментов. Ниже приведены примеры наиболее устойчивых сочетаний, приводящих к усилению или снижению токсичности объекта (таблица 1).

Таблица 1

Влияние на токсичность различных сочетаний функциональных групп и структурных фрагментов

Усиление токсичности		Снижение токсичности	
Функциональные	Структурные	Функциональные	Структурные

группы	фрагменты	группы	фрагменты
$-\text{NO}_2, >\text{C}=\text{S}$	$-\text{N}=\text{N}-, -\text{NH}_2$	$-\text{N}=\text{C}<, -\text{OH}$	$>\text{C}=\text{O}$
$-\text{O}-$	$>\text{SO}_2$	$>\text{SO}_2$	$>\text{NH}, >\text{C}=\text{O}$

Умереннотоксичные соединения характеризуются следующими комбинациями:

- $>\text{C}=\text{C}<$ и $-\text{Br}$;
- $-\text{N}=\text{C}<$ и $-\text{CF}_3$;
- $>\text{N}-$ и $-\text{O}-$;
- $-\text{CH}_2\text{het}-$ и $-\text{CH}_3$ (или $-\text{CH}_2-$);
- $>\text{CH}-$ и $>\text{C}=\text{O}$;
- Сочетания циклов 2,4,6-зам. триазина с третичным атомом азота;
- 2,3-Ph с метильной группой [9].

Каждый компонент нефти и нефтепродуктов сам по себе проявляет токсичные свойства, однако, как упоминалось ранее, нефть — сложная смесь и, следовательно, ее токсичность обуславливается комплексным воздействием каждого компонента этой смеси. Следует рассмотреть не только взаимное влияние внутри структуры компонента, но и между разными молекулами в составе нефтяной смеси.

1.2. Почва как природный объект

Почва представляет собой комбинацию трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Первая фаза — твердая — представлена различными минеральными образованиями и органическими веществами. Жидкая фаза является раствором газов, минеральных и органических веществ. Свободные от жидкости поры заполняет третья фаза — газовая или иначе «почвенный воздух».

Почвы имеют крайне сложный химический состав, содержание органических веществ в них может колебаться от менее 2% до 20%, в

зависимости от типа и местности. Эколого-химическая характеристика качества почвы основывается на таких химических показателях, как общее содержание гумуса (органических соединений), азота в трех формах — аммонийного, нитратного и связанного с органикой, угольной кислоте в связанных формах (в виде карбонатов кальция и магния), питательных веществ для растительных организмов, таких как кальций, магний, калий, фосфор и различные микроэлементы и способностью к их биологическому усвоению.

При оценке качества почвы используют также следующие показатели:

- механический состав;
- фракционный состав;
- значение pH;
- сухой вес;
- удельный вес;
- насыпной вес;
- влагоемкость;
- гигроскопичность;
- теплота смачивания;
- объем пор;
- ионообменная емкость [10, 11].

Изменение физико-химических свойств обусловлено таким компонентом почвы, как ее биомасса. Биомасса представляет собой микроорганизмы (бактерии, водоросли, грибы, одноклеточные) и некоторые виды животных, таких как черви и членистоногие. Именно биомасса почвы способствует самоочищению почвы за счет разложения сложных органических и минеральных веществ на более простые [12].

Многообразие форм, в которых находится загрязняющее вещество, обеспечивается за счет наличия в почве свободных ферментов и биомассы. Также на разнообразие форм оказывают влияние химические и физические свойства почвы и сложный состав нефтей и нефтепродуктов.

1.2.1. Почвенные процессы при загрязнении нефтью

Попадая в почву, нефть может трансформироваться в различные формы в зависимости от слоя или среды почвы. Высокая пористость среды позволяет нефти принимать парообразное и жидкое легкоподвижное состояние, в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе. Однако, в пористой среде и трещинах она может переходить в свободное неподвижное состояние, при котором играет роль вязкого или твердого цемента - такая форма, адсорбируясь на частицах породы или почвы (а также, гумусовой составляющей), связывает частицы и агрегаты почвы. В поверхностном слое нефть представляет собой плотную органоминеральную массу [10].

Также стоит учитывать, что нефть являет собой сложную многокомпонентную смесь, поэтому миграции ее составляющих значительно разнятся. В нижележащие слои способны проникать низкомолекулярные компоненты, в то время как на поверхности почвы сорбируются более тяжелые смолистые.

Гранулометрический состав почвы определяет перемещение поллютанта в нижние горизонты. При этом, на верхних горизонтах наблюдается распределение за счет фронтального просачивания [13].

При описании почвы как экосистемы, необходимо ввести такое понятие как геохимические барьеры — это пространственные участки, ограничивающие миграцию химических веществ и элементов (рис. 1). Следовательно, такие барьеры оказывают существенное влияние на накопление или вынос компонентов загрязняющей нефтяной смеси [14]. Первыми барьерами на пути нефтяного загрязнения выступают верхний органогенный почвенный горизонт, который задерживает большую часть поллютанта, и иллювиальный горизонт. Представляя собой системы из минимальных по размеру пор и капилляров, глеевые, глинисто-

иллювиальные, иллювиально-глеевые и мерзлотные горизонты практически останавливают продвижение органических загрязнителей. Грунтовые воды также выступают в качестве барьера, не пропуская гидрофобную нефть по вертикальному профилю почвы [15, 16].



Рис.1. Морфология почв.

На первых этапах загрязнения при перемещении в боковой (латеральной) плоскости происходит снижение концентрации нефтепродуктов от центра к границе области загрязнения. При этом в эпицентре задерживается основная часть смолистых составляющих нефти, за счет высокой вязкости и большого молекулярного веса соединений [13].

В ряду от песчаных до суглинистых и глинистых почв наблюдается возрастание накопления нефтепродуктов [17]. Например, болотные почвы обладают высокой адсорбционной и биоаккумуляционной способностью по отношению к многим химическим соединениям, в то время как песчаные и супесчаные почвы обеспечивают практически беспрепятственное вертикальное перемещение нефти [18].

При загрязнении почвы нефтью наблюдается изменение ее морфологических, физических, физико-химических и биологических свойств.

Загрязненные почвы можно охарактеризовать как более темные, по сравнению с незагрязненными образцами данных типов. Помимо этого, наблюдается образование маслянистых пленок и повышение плотности [19]. Как следствие, происходят изменения остальных свойств почвы: воздух вытесняется нефтью, а поступление воды и питательных веществ нарушено. Почвы теряют свою способность впитывать и удерживать влагу [20].

Из-за резкого увеличения количества углерода в почве за счет углерода нефти, происходит изменение битуминозных веществ и группового состава почвы — ее свойства как питательного субстрата резко ухудшаются. Содержание азота становится незначительным, что приводит к низкой минерализации органического вещества и, следовательно, к нарушению корневого питания растений [21].

Наиболее сильными токсикантами для растений являются летучие ароматические составляющие нефти, а также фракции, способные растворяться в воде. При непосредственном контакте с растениями, нефть и нефтепродукты выступают в качестве гербицидов, вызывая сильные патологии с последующей смертью растительного организма.

Помимо этого, нефть и нефтепродукты могут привести к изменениям развития растений. Частицы нефти — гидрофобны. Попадая на корни, они затрудняют поступление влаги. Возникают такие явления, как гигантизм и карликовость (ответная реакция организма на загрязнение, что сопровождается угнетением корневой системы), а также всевозможных уродливых формах (некоторые исследования устанавливают связь с воздействием на растения 3,4-бензапирена) [3]. Также, нефтяное загрязнение подавляет фотосинтетическую деятельность растений [22].

Микроорганизмы почвы подвергаются неоднозначному воздействию, поскольку для некоторых видов загрязнение нефтью ведет к стимуляции роста, а для других, наоборот, к ингибированию. Например, загрязнение почвы нефтью ведет к ухудшению доступа кислорода, что способствует развитию анаэробных

микроорганизмов, в то время как жизнедеятельность аэробных грибов и бактерий останавливается [23, 24].

За счет изменения микрофлоры почвы, наблюдается изменение биохимических процессов, связанных с ферментативной активностью микроорганизмов, связанной не только с их количеством, но и с разнообразием [23,25].

Однако, нефть в почве также подвергается значительным изменениям. Нефти и нефтепродукты, воздействующие на почву, следует подразделить на легкие (бензин, керосин, дизельное топливо, конденсат) и тяжелые (мазут, смазочные масла, битумы), поскольку внутри почвы они проходят разный путь превращений и преобразований.

Еще на поверхности, легкие нефти и нефтепродукты разлагаются и улетучиваются (от 20 до 40% легких фракций) и смываются водными потоками. Тяжелые нефти и нефтепродукты содержат большое количество смол, асфальтенов и тяжелых металлов, поэтому воздействуют на почву на более «глубоком» уровне — они изменяют ее водно-физические свойства [10, 26].

Помимо процессов удаления летучих компонентов нефти, вымывания водными потоками, а также разложения некоторых компонентов под действием УФ-лучей и превращения нефти, в результате действия микроорганизмов, в нерастворимые в нейтральных органических растворителях, продукты, происходит окисление нефти, проходящее в три наиболее общих этапа:

1. физико-химическое и микробиологическое разложение алифатических углеводородов;

2. микробиологическое разложение низкомолекулярных структур с образованием смолянистых веществ;

3. трансформация высокомолекулярных соединений, таких как смолы, асфальтены и циклические углеводороды [27].

Данные процессы трансформации нефти могут быть различны по длительности в зависимости от типов почв в разных климатических зонах.

Для установления зависимости между величиной токсичности и групповым составом нефти необходимо знать характер взаимодействия между разными типами почв и нефтью.

Почвы представляют собой смесь механических частиц трех видов:

- минеральные;
- органические;
- органоминеральные.

Для описания разных типов почв используют классификацию на основе гранулометрического состава почвы. Гранулометрический состав — физический параметр, отображающий содержание в почвах механических частиц различных фракций. Размеры частиц могут варьироваться от 0,001 мм до нескольких сантиметров. В зависимости от размеров, по классификации механических элементов почв Н. А. Качинского выделяют фракции, приведенные в таблице 2.

Таблица 2

Классификация механических компонентов почв

Границы размеров частиц, мм	Наименование фракции
<0,0001	Коллоиды
0,0001-0,0005	Тонкий ил
0,0005-0,001	Грубый ил
0,001-0,005	Мелкая пыль
0,005-0,01	Средняя пыль
0,01-0,05	Крупная пыль
0,05-0,25	Тонкий песок
0,25-0,5	Средний песок
0,5-1	Крупный песок
1-3	Гравий

Согласно этой классификации, выделяют две фракции, граница между которыми — частицы размером 0,01 мм. Фракцию крупнее 0,01 мм называют физическим песком, а фракцию меньше этого значения — физической глиной [28].

Гранулометрический состав определяет водно-физические, физико-механические, тепловые и воздушные свойства, а также окислительно-восстановительные условия, поглонительную способность, накопление в почве гумуса, зольных элементов и азота.

Согласно гранулометрическому составу, почвы можно охарактеризовать как легкие и тяжелые. К первому типу относят песчаные и супесчаные почвы. Такие почвы быстро прогреваются, обладают благоприятным воздушным режимом и достаточно хорошей водопроницаемостью.

Ко второму типу относят тяжелосуглинистые и глинистые почвы. Тяжелые бесструктурные почвы отличает высокая связность и влагоемкость, однако они также имеют слабую водопроницаемость, быстро заплывают, образуют корку, характеризуются большой плотностью, липкостью и неблагоприятным воздушным и тепловым режимами.

В исследованиях, посвященных влиянию типа почвы на степень нефтяного загрязнения, отмечается, что степень загрязнения образцов почв тяжелого гранулометрического состава значительно выше, чем у легких почв.

Такая закономерность объясняется локальностью загрязнения в тяжелых почвах, поскольку они обладают высоким удерживающим эффектом, что снижает миграцию нефти и нефтепродуктов. В то время как в легких почвах происходит просачивание нефтяного загрязнения. Также следует отметить, что почвы тяжелого гранулометрического состава намного легче накапливают нефть и нефтепродукты вследствие большей емкости поглощения и содержания гумуса [10].

В исследованиях приводятся данные, позволяющие разделить территории России по потенциальной способности загрязненных почв к самоочищению [11]. В таблице 3 приведены скорости самоочищения в разных природных зонах при уровне загрязнения 5000 мг/кг нефтью среднего состава в плотностью от 0,85 до 0,87.

Таблица 3

Скорости самоочищения нефтезагрязненных почв различных природных зон

Скорость самоочищения	Климатический район	Время
Высокая	Мерзлотно-тундровые таежные районы	До 5 лет
Средняя	Таежно-лесные районы	До 10 лет
Низкая	Лесостепные, степные, пустынные, и полупустынные районы	До 30 лет и более

1.2.2. Почвы Западной Сибири

Западная Сибирь представляет собой смену различных климатических зон с различными типами почв. Также, Западная Сибирь — основной нефтегазовый район, с огромными объемами добычи нефти и газа, а также их транспортировки и переработки. Вследствие этого почвы данного региона, несмотря на меры экологической безопасности, подвергаются обильному нефтяному загрязнению.

Почвы Западной Сибири можно поделить на типы по географическому признаку.

На территории тундры и лесотундры можно встретить холодные мерзлотные, тундрово-глеевые почвы, а также почвы переходного от арктического к тундровому типу. Почвы северной тайги представлены таежными мерзлотными и глеемерзлотными типами, а на территории средней тайги встречаются глееземы и глее-подзолистые почвы, а также возможно

формирование полуболотных почв. Южная тайга представлена дерново-подзолистыми, болотными и болотно-подзолистыми и дерново-глеевыми почвами. Лесостепь представлена более обширным разнообразием почв: несколькими видами черноземов, серыми лесными и серыми лесными глееватыми почвами, а также солонцами и лугово-черноземными почвами [29].

Зная основные типы почв и их характеристики, можно сделать вывод о условиях, в которых нефть подвергается трансформации. В почвах с низким доступом кислорода окисление нефти протекает крайне медленно, одни структуры способны ингибировать окисление других структур, а трансформация третьих идет по пути образования форм, трудноокисляемых в перспективе [30, 31].

В хорошо аэрируемой среде процесс окисления компонентов нефти протекает самопроизвольно: происходит внедрение кислорода в молекулу углеводорода, с последующей заменой связей с малой энергией разрыва, например, связи углерод-углерод и углерод-водород, на связи с большей энергией.

Таким образом, в результате всех трансформаций нефтяного загрязнения, происходящий в почве, образуются следующие продукты:

- 1.углекислота (карбонаты) и вода;
- 2.кислородсодержащие соединения (спирты, кислоты, альдегиды и кетоны), являющиеся частью почвенного гумуса, а также удаляемые водными потоками;
- 3.твердые корочки высокоминеральных компонентов нефти.

1.3.Биотестирование почв

Биотестирование – экспериментально осуществляемый метод, в котором используются стандартизованные лабораторные тест-системы. Фиксируя изменения биологически важных показателей (тест-реакций) можно заключить о

состоянии образцов в соответствии с выбранными критериями токсичности. Такое исследование характеризуется следующим образом:

- экспрессность;
- доступность и простота в проведении;
- воспроизводимость и достоверность получаемых результатов;
- материальная и трудозатратная экономичность;
- объективность полученных данных.

Встречаются мнения, что биотестирование – плохо воспроизводимый и недостоверный метод в оценке окружающей среды, поскольку во многих случаях воспроизведения в разных лабораториях результаты имеют значительный разброс. Это объясняется генетическими вариациями особей, используемых в тесте. Отличия в генетике формируют различный ответ на факторы окружающей среды. На современном этапе развития науки биологии невозможно решить данный вопрос, поскольку в идеале организмы для проведения биотестирования должны быть клонами.

Однако, существующие риски разброса получаемых результатов можно снизить, если использовать визуально одинаковых особей, развивающихся в одинаковых внешних условиях, и при этом необходимо, чтобы число параллельных определений было достаточным для дальнейшей статистической обработки [32].

Тест-система – это пространственно ограниченная совокупность чувствительных сенсоров и среды, в которой они находятся. Тест-систему разделяют на две основные составляющие – тест-объект и тест-культура. В качестве тест-объекта выступает сам образец, поступающий на исследование и оказывающий воздействие, то есть, вызывающий тест-реакцию. Тест-культура представляет собой лабораторную популяцию особей одного вида живых организмов. Такая популяция искусственно культивируется на питательной среде в стандартных условиях. Таким образом, тест-культура – это датчик, который получает сигнал от объекта, или, другими словами, сенсор.

Больше всего исследований такого типа основано на анализе водной вытяжке, что носит название элюатного биотестирования [33].

Для районов нефтедобычи методы биотестирования играют особую роль, поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой сложные многокомпонентные смеси, которые достаточно трудно охарактеризовать, однако представление об их экологической опасности необходимо иметь. В таком случае, оперативность и высокая чувствительность тест-организмов позволяет в опережающем режиме, до нарушения в природных системах, получать информацию. Конечно, биологические методы являются дополнением к основным химическим способам анализа, что способствует ускоренному получению более полной и точной картины происходящего в почвах и других экосистемах [34].

Для оценки качества почв в современном мире широко используются люминесцирующие бактерии. Такие биосенсоры пригодны для практического использования за счет их люминесцентной системы. Она находится на пересечении основных энергетических потоков в микробной клетке, что позволяет ей интегрально отвечать на воздействие совокупности поллютантов, находящихся в среде.

Главным отличием от методов химического анализа, дающих количественную оценку отдельных загрязняющих веществ, биолюминесцентный анализ дает возможности для получения комплексного представления о степени биотоксичности загрязнителя, при этом не позволяя оценить его природу.

Данный метод биотестирования хорош тем, что с его помощью можно оценивать соединения для которых на данный момент нет разработанных методов по выявлению, а также отсутствуют значения ПДК. Однако основным преимуществом такого анализа является высокая корреляционная зависимость между полученными результатами и реальной степенью опасности для здоровья человека [35].

2.Экспериментальная часть

Глава изъята автором

3.Результаты и их обсуждения

Глава изъята автором

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами флуориметрии и ИК-спектроскопии, используя формулы для пересчета, были установлены концентрации нефтяного загрязнения и проведена оценка его структурно-группового состава.

2. Проведено определение индекса токсичности для водных вытяжек образцов почв с исходной концентрацией 1000 мг/кг. На основе полученных величин сделано заключение о степени токсичности образцов. Нефтезагрязненные почвенные образцы с концентрацией нефтепродуктов 1000 мг/кг близки к пороговому значению индекса токсичности, характеризующего ее как токсичную или не токсичную.

3. Установлена линейная зависимость между долей арильных компонентов и показателем индекса токсичности, описываемая уравнением: $\lg(\alpha) = -1,63231\lg(T) + 1,1080$.

4. Характер данной зависимости объясняется тем, что величина доли арильных компонентов напрямую зависит от количества конденсированных аренов, в то время как основное токсическое действие проявляет моноароматика и легкая алифатика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смольникова В.В. Особенности биоремедиации нефтезагрязненных почв / В.В. Смольникова, Д.М. Дементьева, М.С. Дементьев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2011. - Т. 13. № 1(5). - С. 219-1221.
2. Петров А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. - М.: Наука, 1984. - 369 с.
3. Ежелев З.С. Свойства и режимы рекультивированных после разливов нефти почв Усинского района Республики Коми : дис. ... канд. биол. наук: 06.01.03 / Ежелев Захар Сергеевич; МГУ им. М.В. Ломоносова. - Москва., 2015. - 142 с.
4. Энергетика: история, настоящее и будущее. Т.1. От огня и воды к электричеству. - Киев, 2005. - 304 с.
5. Рябов В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. - М.: Техника, 2004. - 287с.
6. Сыркин А.М. Основы химии нефти и газа / А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде. - Уфа: УГНТУ, 2002. - 109 с.
7. Tudoran M.A. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: from In Cerebro to in Silico Eco-Toxicity Fate / M.A. Tudoran, M.V. Putz // Politehnica. - 2012 – № 57(71), 1. - P.50–53.
8. Иваненко, Н.В. Экологическая токсикология / Н.В. Иваненко, ред. С.Г. Масленникова. - Владивосток: ВГУЭС, 2006. - 108 с.
9. Кирлан С.А. Моделирование и прогноз свойств биологически активных гетероциклических соединений на основе связи «структура-активность-токсичность» : Дис. ... док. хим. наук: 02.00.03 / Кирлан Светлана Анатольевна; ГОУ ВПО "Уфимский государственный нефтяной технический университет". - Уфа., 2011. - 49 с.
10. Шигапов А.М. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов лесозаготовительной промышленности (на примере дерново-подзолистых почв Уральского федерального округа) : Дис. ... канд. биол.

наук: 03.02.08 / Шигапов Айрат Минимарсылевич; ФГБОУ ВО "Уральский государственный университет путей сообщения". - Екатеринбург, 2016. - 252 с.

11.Дургов Ю. С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Дургов, А. А. Родин. - СПб.: Анатолия, 2000. – 250 с.

12.Лабутова Н.М. Основы биогеохимии / Н.М. Лабутова, Т.А. Банкина. — СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 2013. - 240 с.

13.Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов / Н.П. Солнцева. - М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.

14.Устинов М.Т. Мониторинг территорий нефтегазовых промыслов методом почвотестирования / М.Т. Устинов [и др.] // Исследования эколого-географических проблем природопользования для обеспечения территориальной организации и устойчивости развития нефтегазовых регионов России: Теория, методы и практика. – Нижневартовск, 2000. – С.197-199.

15.Stallwood B. Low temperature bioremediation of oil-contaminated soil using biostimulation and bioaugmentation with a *Pseudomonas* sp. from maritime 203 Antarctica / B. Stallwood, J. Shears, P.A. Williams, K.A. Hughes // *Appl Microbiol* – 99. - 2005. - P.794–802.

16.Ковалева Е.И. Экологические аспекты антропогенного воздействия на земноводные ландшафты в районе нефтедобычи (Нижневартовский район ХМАО-Югры) / Е.И. Ковалева, А.С. Яковлев, С.А. Яковлев // Биодиагностика в экологической оценке почв и сопредельных сред: тезисы докладов международной конференции. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 96 с.

17.Шумилова И.Б. Возможные пути борьбы с последствиями разливов нефтепродуктов / И.Б. Шумилова [и др.] // Геология, разработка, бурение и эксплуатация нефтяных месторождений Пермского Прикамья. Вып. 2: сб. науч. трудов. – Пермь, 1999. – С. 240-249.

18.Чижов Б.Е. Особенности нефтяного загрязнения территории Ханты-Мансийского автономного округа / Б.Е. Чижов, В.А. Долингер, А.И. Захаров // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2007. – No 8. – С.15-21.

19. Сулейманов Р.Р. Изменение буферности почв при загрязнении нефтепромысловыми водами и сырой нефтью / Р.Р. Сулейманов, Ф.И. Назырова // Вестник ОГУ. - 2007. - № 4. - С.133-139.

20. Логинов О.Н. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений / О.Н. Логинов. - Уфа: Гос. Изд. Научно-тех. Литературы «Реактив», 2000. - 100 с.

21. Габбасова И.М. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами в Башкирии / И.М. Габбасова [и др.] // Почвоведение. - 1997. - № 11. - С.1362-1372.

22. Мязин В.А. Разработка способов повышения эффективности биоремедиации почв кольского севера при загрязнении нефтепродуктами (в условиях модельного эксперимента) // дис. канд. тех. наук: 03.02.08 / Мязин Владимир Алевсандрович – Апатиты, 2014. – 159 с.

23. Кожевин П.А. Биотический компонент качества почвы и проблема устойчивости // Почвоведение. - 2001. - № 4. - С.44-48.

24. Привалова Н.М. Воздействие нефти и нефтепродуктов на окружающую среду / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова, Д.М. Привалов, О.С. Попова // Научный журнал КубГАУ, 2017. - № 125(01). - С. 1-10.

25. Колесников С.И. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на биологическое состояние чернозема обыкновенного / С.И. Колесников [и др.] // Почвоведение. - 2006. - № 5. - С. 616-620.

26. Кокорина Н.Г. Исследования эффективности испарения нефтепродуктов из загрязненных почв / Н.Г. Кокорина // IX Научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава. ВПИ (филиал) ВолгГТУ: сборник материалов. – Волжский, 2010. – С. 34-35.

27. Sikkema J. Mechanisms of Membrane Toxicity of Hydrocarbons / J. Sikkema, J.A.M. De Bont, B. Poolman // Microbiological Reviews. – 1995. - P.201–222.

28. Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения / А.Н. Качинский. — Москва: Изд-во АН СССР, 1958. — 191 с.

29. Почва Тюменской области // Энциклопедия Тюмени, 2016. - С. 1-15.
30. Бочарикова Е.А. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серо-бурых почв Апшерона и серых лесных почв Башкирии: автореф. дис. ...канд. биол. наук. - М., 1990. - 16 с.
31. Шамраев А.В. Влияние нефти и нефтепродуктов на различные компоненты окружающей среды / А.В. Шамраев, Т.С. Шорина // Вестник ОГУ. - 2009. - № 6. - С.642-645.
32. Маячкина Н.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н.В. Маячкина, М.В. Чугунова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2019. - № 1. - С.84-93.
33. Терехова В.А. Биотестирование почв: подходы и проблемы / В.А. Терехова // Почвоведение. - 2011. - № 2. - С.190-198.
34. Ибрагимова С.Т. Экологическая оценка нефтезагрязненных почв Казахстана по откликам стандартных биотест-систем / С.Т. Ибрагимова [и др.] // Доклады по экологическому почвоведению. - 2009. - № 1(11). - С.79-94.
35. Алешина Е.С. Использование люминесцирующих микроорганизмов для биотестирования минеральных вод : Дис. ... канд. биол. наук: 03.00.07 / Алешина Елена Сергеевна; ГОУ ВПО "Оренбургский государственный университет". - Пермь, 2008. - 24 с.
36. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина. — М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 398 с.
37. Знаменщиков А.Н. Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Знаменщиков Александр Николаевич; ФГБОУ ВПО ТюмГУ. - Тюмень., 2012. - 139 с.
38. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости «Флюорат-02». - утв. 18.03.03. - М.: Центр экологического контроля и анализа, 1998. - 26 с.

39.ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. - утв. 10.11.98. - Тюмень: Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. - 17 с.

40.ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04, 16.1:2.3:3.8-04. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению интенсивности бактериальной билюминесценции тест-системой «Эколюм». - утв. 10.09.04. - М.: Министерство Природных Ресурсов Российской Федерации, 2004. - 15 с.

41.Руководство по эксплуатации: Прибор экологического контроля «Биотокс-10М». - 2005. - 33 с.

42.Ревазова Ю.А. Определение интегральной токсичности почв с помощью биотеста «Эколюм»: Методические указания/ Ю.А. Ревазова, Л.Г. Донерьян, В.С. Данилов, И.В. Брагина, Н.С. Ластенко, Т.А. Федосеева. — М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителя и благополучия человека, 2007. - 17 с.

43.ГОСТ Р 51672-2000. Метрологическое обеспечение испытаний продукции для целей подтверждения соответствия. - утв. 01.07.01. - М.: Госстандарт России, 2001.

44.Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина. — М.: МГУ, 2017. - 51 с.

45.Узких О.С. Основные показатели нефтезагрязненных почв и их значимость при экологическом нормировании / О.С. Узких, Д.М. Хомяков // Безопасность труда в промышленности. - 2009. - № 3. - С.38-43.

46.Иванова Н.А. Абиотические и биотические факторы почвы в условиях нефтяного загрязнения / Н.А. Иванова, Ю.Н. Усачева // Вестник ОГУ. - 2012. - №10. - С.143-148.

47.Мотузова Г.В. Экологический мониторинг почв / Г.В. Мотузова, О.С. Безуглова. - М.: Академический проект; Гаудеамус, 2007. - 237 с.

48.Калюжин В.А. Биодegradация нефти / В.А. Калюжин. - М.: Недра, 1997. - С.167-172.

49.Саксонов М.А. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли / М.А. Саксонов, А.Д. Абалаков, Л.В. Данько О.А. Бархватова, А.Э. Балаян, Д.И. Стом // Физико-химические и биологические методы. - Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. - 114 с.

50.Стом Д.И. Трансформация нефти в простейшие трофические цепи / Д.И. Стом [и др.] // Проблемы систематики, экологии и токсикологии беспозвоночных. - Иркутск, 2000. - С.90-95.

51.Dupuis A. A literature review on the aquatic toxicology of petroleum oil: An overview of oil properties and effects to aquatic biota / A. Dupuis, F. Ucan-Marin // Canadian Science Advisory Secretariat. - 2015. - №007. - 51 p.

52.Igwe J.C. Environmental Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / J.C. Igwe, P.O. Ukaogo // Journal of Natural Sciences Research. - 2015. - Vol.5, № 7. - P.117-132.

53.Об экологической ситуации в тюменской области в 2013 году / Доклад Правительства Тюменской области // Тюмень, 2014. – 212 с.

54.Об экологической ситуации в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2013 году: Доклад службы по контролю и надзору в сфере охраны окружающей среды, объектов животного мира и лесных отношений Ханты-Мансийского автономного округа-Югры / Департамент экологии Ханты-Мансийского автономного округа – Югры, издание 2014 – 178 с.

55.О результатах и основных направлениях деятельности департамента природно-ресурсного регулирования, лесных отношений и развития нефтегазового комплекса Ямало-Ненецкого автономного округа (далее – департамент) за отчетный период (2013 год), текущий (2014 год) и на плановый период / Доклад Департамента природно-ресурсного регулирования, лесных отношений и развития нефтегазового комплекса Ямало - Ненецкого автономного округа // Салехард, 2014. – 32 с.

56. Tsuneo Watanabe Pictorial Atlas of Soil and Seed Fungi Morphologies of Cultured Fungi and Key to Species (Second Edition) / CRC PRESS Boca Raton (London New York Washington), 2002. - 487 p.

57. Waksman, Selman A. Principles of soil microbiology / Bait, 1927. - P.974

58. Шигапов А.М. Перспективы использования биоиндикационных методов исследования при оценке фитотоксичности нефтезагрязненных почв / А.М. Шигапов, И.И. Гаврилин // Научный журнал «Вестник КрасГАУ». - 2015. — № 10 (109). - С.33-39.

59. Шигапов А.М. Оценка влияния нефти и нефтепродуктов на состояние растительности по показателям фитотоксичности почв / А.М. Шигапов, И.И. Гаврилин // Научный журнал «Системы. Методы. Технологии.». - 2015. - №3(27)р. - С.144-148.

60. Ruberto L.A.M. Bacteriology of extremely cold soils exposed to hydrocarbon pollution / Ruberto L.A.M., Vazquez S.C., Mac Cormack W.P. // Microbiology of extreme soils. Soil biology series 13, chapter 12. Springer. - Berlin, 2008. - P.247–274.

61. Liebner F. Lignin Applications in Soil Rehabilitation: Combating Desertification with Artificial Humus (Green Sciences) / F. Liebner // Walter de Gruyter, 2014. - 300 p.

62. Колесникова Н.М. Микробоценоз почвы в условиях нефтяного загрязнения / Н.М. Колесникова, О.В. Плещеева // Микробиол. методы защиты окруж. среды: Тез. докл. Пушино, 5-7 апр. 1988 г. - Пушино, 1988. - С.144-145.

63. Славина Т.П. Загрязнение нефтью и нефтепродуктами. Основы использования и охраны почв Западной Сибири / Т.П. Славина [и др.] // Новосибирск: Наука, 1989. - С. 186-211.

64. Одинцова Т.А. Разработка технологии идентификации и мониторинга нефтяных загрязнений: дис. канд. техн. наук: 25.00.36 / Одинцова Татьяна Анатольевна. – Пермь, 2010. – 214 с.

65. Казиахмедова И.А. Методы биоиндикации в оценке состояния нефтезагрязненных земель / И.А. Казиахмедова // Окружающая среда и

устойчивое развитие регионов: новые методы и технологии исследований. Том IV: Экологическая безопасность, инновации и устойчивое развитие. Образование для устойчивого развития; под ред. проф. Латыповой В.З. и доц. Яковлевой О.Г. – Казань: Изд-во «Отечество», 2009. – С.106-108.

66.Кулагин Н.В. Оценка фитотоксичности УВ разной химической природы при их прямом контакте с семенами и опосредованно через почву / Н.В. Кулагин, Н.С. Архипова, И.П. Бреус // Вестник ТГГПУ. – 2011. – №4 (26). – С.70-75.

67.Зейферт Д.В. Характер зависимости между концентрацией нефти в почве и ее токсичностью / Д.В. Зейферт, Л.М. Гамерова // Экологический вестник России. – 2012. – №12. – С.16-19.

68.Петухова Г.А. Эколого-генетическая характеристика влияния нефтяного загрязнения на растительные и животные тест-объекты / Г.А. Петухова // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности: сборник тезисов международного экологического конгресса. – СПб., 2000. – Т.2. – С.334.

69.Петухова Г.А. Эколого-генетические последствия воздействия нефтяного загрязнения на организмы: автореф. дис. ... доктора биол. Наук: 03.00.16 / Петухова Галина Александровна. – Тюмень, 2007. – 30 с.

70.Portable A. Degradation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons and formation of their metabolites in bioremediated crude oil-containing soils / Portable A., Trovato, A., McCarthy, K., Uhler, A., Andreotti, G. // In: Alleman, B.C., Leeson, A.(Eds.), In Situ and Onsite Bioremediation. - Vol. 1. Battelle Press, Columbus, OH – 1997. - P.505-510.

71.Atlas R.M. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective / R.M. Atlas // Microb. Rev. - №45. - 1981. - P.180-209.

72.Лапина Г.П. Физико-химические характеристики загрязнения окружающей среды при техногенных катастрофах (разлив нефти) / Г.П. Лапина, Н.М. Чернавская, М.Е. Литвиновский, С.В. Сазанова // Химическая и биологическая безопасность. – 2007. – №1 (31). – С.24-32.

73. Шаркова С.Ю., Полянская Е.А. Показатели биологического состояния почв в диагностике нефтезагрязненной почвы // Агроэкологические аспекты устойчивого развития АПК: Материалы VII международной научной конференции. - Брянск: Изд-во БГСХА, 2011. - С.65-68.

74. Characterization of edible oils using synchronous scanning fluorescence spectroscopy / Ewa Sikorska, Anna Romaniuk, Igor Khmelinskii [et al.] // Polish journal of food and nutrition sciences. – 2003. - Vol. 12/53, SI 2. - P.108-112.

75. Application of fluorescence spectroscopy for spectral discrimination of crude oil samples / F. Falla Sotelo, P. Araujo Pantoja, J. Lypez-Gejo [et al.] // Brazilian Journal of Petroleum and Gas. – 2008. - Vol.2, №2. - P.63-71.

76. Liang Shijiang Determination of total petroleum hydrocarbons in soil by dynamic on-line supercritical fluid extraction with infrared photometric detection / Liang Shijiang, D.C. Tilotta // J. Chromatography A. – 2003. – Vol. 986. – P.319–325.

77. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons / J. Heider, A.M. Spormann, H.R. Beller [et al.] // FEMS Microbiology Reviews, 1999. - V. 22. - P.459-473.

78. Aerobic biodegradation of alkylated aromatic hydrocarbons by a bacterial community / H. Budzinski, N. Raymond, T. Nadalig [et al.] // Organic Geochemistry,