

Шкапенко В.В., Кадошников В.М., Горлицкий Б.А., Писанская И.Р.
Институт геохимии окружающей среды

ТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОСАДКАХ

Данная работа является обзором литературных данных по исследованию процессов трансформации нефтяных углеводородов на поверхности моря и в донных осадках. Помимо литературных данных, в статье используются экспериментальные данные, полученные авторами.

Введение

Борьба с загрязнением Мирового океана — одна из важнейших проблем, стоящих перед человечеством. Особое опасение в настоящее время вызывает возрастающее загрязнение морей и океанов углеводородами, и, в первую очередь, нефтью и нефтепродуктами. Во многих районах нанесен непоправимый ущерб морской флоре и фауне.

Высокие уровни добычи нефти, интенсивность её транспортировки морским путем непрерывно увеличивают риск загрязнения. Кроме этого, происходит перераспределение интенсивности загрязнения, связанное с открытием новых путей транспортировки нефти или изменением старых.

Существующие методы минимизации последствий нефтяных загрязнений дают возможность добиться только некоторого равновесия сил, когда возрастающее потребление нефти не вызывает пропорционального увеличения загрязнения.

Одним из основных источников загрязнения Мирового океана нефтью являются морские суда. На их долю и приходится основное количество нефтяных разливов в результате аварий. Кроме этого, в шельфовой зоне источником загрязнения являются все возрастающая добыча нефти и реки несущие загрязненные воды. Естественные нефтяные выходы также влияют на процесс загрязнения донных осадков. В последнее время наиболее опасными источниками загрязнения окружающей среды являются разливы нефти вследствие аварий на нефтедобывающих платформах, находящихся в открытом море. Ликвидация последствий таких аварий требует значительных материальных и интеллектуальных затрат.

Нефтяное загрязнение приводит к целенаправленному внесению в морскую среду других химических веществ, которые применяются для борьбы с нефтяными разливами. Первые диспергенты оказались очень токсичными и наносили ущерб морским организмам больший, чем сама нефть. Со временем удалось значительно снизить токсичность диспергентов, однако, с точки зрения биологов, их применение вызывает большие опасения.

Применяемые методы борьбы с разливами не могут обеспечить безопасное функционирование морских экосистем. Недавние катастрофические разливы нефти требуют совершенно нового подхода к решению проблемы охраны окружающей среды.

В настоящее время проблеме нефтяного загрязнения морской среды посвящено большое количество работ [1, 10, 18, 19, 20]. Объем информации продолжает увеличиваться, что заставляет исследователей искать подходы к обобщению накопленных данных. При этом возникают определенные трудности в выборе конечной цели, так как охватить не только всю проблему в целом, но и ее отдельные аспекты с достаточной полнотой практически невозможно.

Целью данной работы является анализ литературных данных о процессах трансформации нефтепродуктов на поверхности воды и в донных отложениях.

Роль морской биоты в трансформации нефти и нефтепродуктов

Несмотря на большое значение углеводородов в жизни морской биоты, их изучение в экологобиохимическом плане еще не получило должного развития и многие аспекты данной проблемы практически не освещены в литературе. Это приводит к трудностям оценки взаимодействия морской биоты с углеводородными веществами. Нефть, как природное соединение, по-видимому, может включаться в метаболические процессы морских

экосистем, отражая участие морских организмов в процессе биогенного переноса и самоочищения моря. Исследование роли морской биоты в трансформации нефти и нефтепродуктов даст возможность прогнозировать эволюцию нефтяных углеводородов в море.

Попавшая на поверхность моря нефть со временем проникает в толщу воды, накапливается в донных осадках и таким образом отрицательно влияет на жизнедеятельность всех групп морских организмов, обитающих как на поверхности, так и в толще морской воды и на дне. Лабораторными экспериментами [16] установлена высокая токсичность нефти и нефтепродуктов для морской флоры и фауны. Даже низкие концентрации нефтяных углеводородов представляют большую потенциальную опасность, поскольку их длительное воздействие может привести к поражению последующих поколений морских организмов, которое в настоящее время трудно предугадать.

В некоторых монографиях [16,8] посвященных биологическим аспектам загрязнения моря, в той или иной степени рассматриваются влияние нефти на морские организмы, её биодegradация, даются сведения и рекомендации по борьбе с нефтяным загрязнением. Основной упор делается либо на действие нефти на организмы моря, либо на самоочищение. Однако эти два процесса неразрывно связаны между собой и составляют единый процесс взаимодействия морских организмов и их сообществ с нефтяными углеводородами.

Морские донные осадки неразрывно связаны с теми процессами, которые происходят в водной среде. В открытом море они изменяются под действием глобальных процессов: геологических, геохимических, биохимических. В лагунах, бухтах, гаванях донные осадки испытывают воздействие терригенных, техногенных и антропогенных агентов. Как следствие, изменяется первоначальная морфология морского донного осадка, его физико-, био- и геохимические свойства.

Особенно этот процесс проявляется в результате влияния на донные осадки битумоида. Концентрация битумоида в донном осадке связана с накоплением нефтяных углеводородов и степенью их преобразования в водорастворимые углеводороды или нерастворимые гуминоподобные полимеры.

Окислительные условия среды способствуют процессам преобразования битумоида в большей степени, чем в восстановительные. В результате этого крупнозернистые донные осадки с положительным окислительно-восстановительным потенциалом содержат значительно меньше углеводородов, чем высокодисперсные [8]. В случае накопления битумоида увеличивается не только битумизированность, но и гумифицированность органического вещества, поскольку битумоид тесно связан, со специфической для донных осадков частью органического вещества — гуминовыми кислотами [4]. Лабильная составляющая органического вещества также связана с битумоидом и отражает интенсивность преобразования органического вещества [4].

Геохимические данные [11], полученные за длительный период наблюдений, свидетельствуют о том, что крупнозернистые донные осадки (пески, ракушечники, галечники) бухт и открытого побережья менее загрязнены нефтепродуктами. В них по сравнению с тонкозернистыми илами процессы преобразования аллохтонных веществ происходят более активно. В отличие от крупнодисперсных донных осадков, в илах минеральный состав которых представлен высокодисперсными глинистыми минералами, наблюдается повышенное количество органических веществ. Полученные данные можно интерпретировать двояко — либо дисперсные минералы тормозят разложение нефтепродуктов, либо способствуют их концентрации. В настоящее время трудно однозначно ответить на этот вопрос, который требует дальнейших исследований.

Характерные особенности донных осадков Черноморского побережья

В Крымском районе преобладают илистые донные осадки, которые в значительной степени аккумулируют как природное органическое вещество, так и другие органические соединения аллохтонного происхождения, в результате чего создается неблагоприятный окислительно-восстановительный потенциал [12]

В компонентном составе преобладают водорастворимые органические соединения, что указывает на большую потенциальную способность органического вещества к преобразованию. Гумифицированность органического вещества присуща лишь тем илам, которые характеризуются также высокой битумизированностью и загрязненностью нефтепродуктами (в акватории портов).

Ракушечники с примесью ила имеют схожие с пелитовыми илами биогеохимические показатели. Однако по содержанию суммы хлороформного битумоида, липидов, белка, углеводов в составе органического вещества они находятся ближе к крупнозернистым донным осадкам, а не к пелитовым илам. Суммарное количество органических соединений в ракушечниках составляет в среднем 51,5; в крупнозернистых осадках — 54,9; в алевритовых илах — 50,6; в пелитовых илах — 35,2 %. На фоне всех осадков исключением являются алевритовые илы портовой акватории, в которых на долю этих соединений приходится 99,7%. По мнению некоторых авторов органическое вещество в донных осадках почти целиком представлено мало преобразованными органическими соединениями [12]. Процентное содержание сложных полифункциональных гуминовых соединений в донных осадках составляет лишь 0,3%. В пелитовых илах доля гуминовых веществ составляет 65,7, а в алевритовых илах — 49,7, в илистом песке — 52,7, в крупнозернистом песке — 14,6%, в ракушечниках — 48,9 %. В илистых осадках, особенно пелитовых, органическое вещество концентрируется в большей степени, чем в крупнозернистых.

Однако, при слабой преобразованности органического вещества, как указывает Е.А. Романкевич [13], в его составе содержится больше гуминовых кислот и меньше гуминов. Следует также учесть, что в анаэробных условиях гуминовые вещества могут служить источником энергии для сульфатного дыхания бактерий. Следовательно, илы, в том числе загрязненные, обладают потенциально реакционноспособным органическим веществом. По нашему мнению, в анаэробных условиях, илы, содержащие гуминовые вещества, могут быть активными деструкторами углеводов.

Таким образом, различные биогеохимические показатели отражают степень преобразованности органического вещества в донных осадках. Наиболее полному и глубокому преобразованию подвергается органическое вещество в окислительной обстановке крупнозернистых осадков Черноморского побережья АР Крыма. Здесь мало даже таких новообразованных соединений, как гуминовые вещества (6,8 %).

В тесной связи с гранулометрическим составом находится натуральная влажность, меняющаяся от 57,27 % в илах до 33,33 % в песках. Эта закономерность неоднократно отмечалась исследователями [1,6]. Содержание хлороформных битумоидов в песках (до 0,08 г/100 г) ниже, чем в илистых донных осадках (0,61 — 1,52 г/100 г)

В составе донных илов кроме высокодисперсных кальцитов, основное количество занимают глинистые минералы.

Таким образом, особую ценность для изучения поведения нефти в морских экосистемах представляет информация о взаимодействии нефти со слоистыми силикатами. Как не удивительно, в ряду глинистых минералов монтмориллонит обладает наименьшей степенью поглощения нефти [21], хотя его влагоемкость и способность сорбировать многие поллютанты значительно выше, чем у других глинистых минералов. Ранее нами показано [3], что способность слоистых дисперсных минералов поглощать углеводороды с поверхности воды, во многом, определяется размером кристаллитов глинистых минералов. Подобные результаты были получены Мейерсом и Квином. В их работе [21] показано, что каолинит и иллит сорбируют нефть в 4 — 8 раз интенсивнее монтмориллонита. Авторы считают, что преобладание частиц размером 0,005 — 0,5мм способствует накоплению углеводородов аллохтонной природы.

Исследования, выполненные в нашем институте [14] в 2008 — 2010 гг. показали, что при поглощении углеводородов находящихся на поверхности воды слоистыми силикатами важнейшую роль играет степень их дисперсности. Особенность поглощения неполярных углеводородов глинистыми минералами в присутствии воды определяется специфической структурой глинистых агрегатов [3].

Согласно физико-химической модели [6] глинистые агрегаты состоят из микроагрегатов, которые образуются вследствие наложения кристаллитов базальными гранями друг на друга. В результате такой самоорганизации в глинистых агрегатах образуется сложная система макро- и микропор доступных как для молекул воды, так и для углеводородов. Результаты исследований, приведенные в работе [3] показали, что каналы, по которым происходит поглощение воды глиной, практически не доступны для углеводородов. Это объясняется тем, что основное количество гидрофильных центров глинистых минералов находится на ребрах, углах, сколах и они представлены, в основном, силанольными и алюмоильными центрами. Поглощение углеводородов глинами осуществляется за счет диффузии неполярных углеводородов в микроагрегаты. Учитывая отсутствие возможности проникновения неполярных углеводородов в межслоевое пространство глинистых кристаллитов, о чем неоднократно упоминается в работе [15], лишь пористое пространство, образованное в результате наложения базальными гранями отдельных кристаллитов, можно считать доступным для углеводородов.

Предложенная нами модель поглощения неполярных углеводородов глинами в присутствии воды [3] легко объясняет повышенную сорбционную емкость каолинитов и гидрослюд к нефтепродуктам по сравнению с монтмориллонит содержащими глинами, хотя влагоемкость последних значительно выше. Исследования также показали, что присутствие воды в глинах увеличивает количество поглощенных неполярных углеводородов (таблица).

Таблица Влияние влажности глины на поглощение трансформаторного масла с поверхности воды [3]

Вид сорбента	Поглощение масла глинами с водомасляной пленки толщиной 500 мкм, мг/г	
	Сухой образец	Влажный образец
Бентонит	300±30	350±30
Каолинит Глуховецкий	930±40	940±40

В зависимости от природы органического вещества, находящегося в глине, существенно изменяется способность глин к поглощению неполярных углеводородов. Немаловажную роль в присоединении углеводородных соединений играет органическое вещество донных осадков. Как указывает Ф.А. Мейерс и Дж. Квинн [21], органическое вещество в донных осадках препятствует проникновению в него сырой нефти, так как скрепляет минеральные частицы, уменьшая эффективную поверхность адсорбции.

Становится очевидным, почему при минимальных количествах органического вещества, с увеличением зернистости донных осадков, уменьшается концентрация углеводородов аллохтонной природы. Это объясняет, почему крупнозернистые донные осадки содержат минимальное количество органического вещества.

Таким образом, становится понятным, что концентрация карбонизированного ненасыщенного битумоида, отражающего наличие аллохтонных углеводородов в черноморских донных осадках береговой зоны, связана с гранулометрическим составом донных осадков и зависит от наличия крупнопелитовой (0,005 — 0,01мм) и мелкоалевритовой (0,01 — 0,05 мм) фракции определенного минералогического и вещественного состава [13].

Самоочищение морской среды представляет собой сложный процесс, составляющий часть общеприродного процесса трансформации вещества и передачи энергии в океане. Самоочищение протекает при комплексном воздействии биологических, химических и физических факторов. В процессе самоочищения моря от нефти ведущая роль принадлежит биологическому фактору, и в первую очередь деятельности нефтеокисляющих бактерий. В естественных условиях нефть и нефтепродукты никогда не могут равномерно распределиться в море и образуют локальные скопления, которые могут привести к уменьшению содержания кислорода в морской воде и, тем самым, замедлить процессы

биodeградации нефти. Локальные скопления углеводородов нарушают количественное соотношение между биогенными элементами, в частности азота и фосфора. Нефть воздействует на все группы морских организмов, обитающих как в поверхностном водном слое, так и в толще воды, и донных осадках, что приводит к замедлению процессов естественного самоочищения и накоплению нефтепродуктов [10].

Нефтеокисляющая микрофлора донных осадков

Из донных осадков [11] было выделено 105 штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, относящихся к родам *Pseudomonas*, *Bacterium*, *Pseudobacterium*, *Bacillus*, *Vibrio*. Наибольшее число видов, также как и наиболее высокая численность нефтеокисляющих бактерий наблюдалось в акваториях портов, что подтверждает полученные ранее данные об этой группе микроорганизмов как об индикаторе нефтяного загрязнения. По данным [13] количество нефтеокисляющих микроорганизмов в донных осадках Севастопольской бухты находилось в пределах от 25 до 9500 кл/г (клеток в грамме) сырого грунта. Обильным бактериобентосом характеризовались осадки вершины бухт Карантинная, Камышовая, Казачья, Севастопольская, а также в районе бухт Учкеевки. Нефтеокисляющих бактерий было на 1 – 2 порядка больше (2500 – 9500 кл/г) в ракушечниках и песках б. Камышовая и акватории Учкеевки, чем в других донных осадках (25 – 950 кл/г). Благоприятный газовый режим крупнозернистых донных осадков, по мнению Миронова О.Г. [13] способствует развитию бактериобентоса трансформирующего органические соединения, в том числе нефтепродукты. Как правило, загрязнение в таких донных осадках отсутствует. Исключением являются илистые донные осадки, сочетающие, как ни один другой осадок, обильный бактериобентос со значительным загрязнением нефтяными углеводородами. Наиболее населенным микроорганизмами является окисленный поверхностный слой донных осадков, толщина которого около 1 см. С углублением в толщу осадков на 5 см. число микроорганизмов, использующих углеводороды, уменьшается в 10 – 100 раз [13].

Биологическое окисление нефти и нефтепродуктов — довольно сложный процесс, который зависит от различных факторов окружающей среды. Лимитирующими факторами являются: температура, наличие кислорода, биогенных элементов (в первую очередь азота и фосфора), а также нефтеокисляющих микроорганизмов и т. д.

Изучению влияния указанных выше факторов особенно на процессы деструкции нефти посвящено довольно большое число работ [4,5,7,8,10,11]. Однако в каждой из них отдельный фактор изучался без взаимосвязи с другими, что не всегда дает возможность оценивать их роль и значимость в общем процессе разрушения нефти.

Вопросы анаэробного окисления нефти вообще, и в водной среде в частности, изучены недостаточно, что в значительной степени обусловлено методическими трудностями. Сульфатредукторы в процессе жизнедеятельности могут использовать только продукты метаболизма углеводородокисляющих бактерий, а не углеводороды нефти [8]. Сопутствующей микрофлорой при анаэробном разложении нефти является группа денитрифицирующих микроорганизмов. Наблюдения за деградацией нефти [16] показали, что не более 5 % насыщенных и ароматических углеводородов окисляются анаэробно.

Катастрофические разливы нефти и постоянное хроническое загрязнение нефтью морских акваторий приводят к нарушению равновесия в бентосных сообществах. Эти нарушения, естественно, сказываются и на организмах пелагиали, что влечет за собой изменение в морской биоте поражаемой акватории, а возможно и за ее границами.

Поскольку большинство углеводородокисляющих бактерий могут легко утилизировать нормальные парафины, то их количество в нефти может определять время разложения иных углеводородов — изопарафинов, циклопарафинов и даже ароматических веществ. Естественно, что среди нормальных парафинов в первую очередь окислению подвергаются парафины с небольшой молекулярной массой.

Попадающие в морскую среду загрязнения вступают в сложные взаимодействия с морской биотой. С одной стороны, загрязняющие вещества влияют на морские экосистемы, а с другой — экосистемы участвуют в трансформации этих веществ и спо-

собствуют их включению в общий поток вещества и энергии в океане. В зависимости от уровня загрязнения, его качественной характеристики и длительности воздействия естественно сложившиеся морские сообщества претерпевают те или иные изменения. При этом происходит подавление развития и гибель одних видов и, наоборот, расцвет других. Иногда перестройка продолжается спустя длительное время после прекращения действия вредного агента.

Разработка методов борьбы с нефтяным загрязнением должна производиться с учетом знаний о природе токсиканта и его взаимодействием, как с биотическими, так и с абиотическими факторами морской среды. Важная роль принадлежит изучению естественных механизмов самоочищения.

Выводы

Для решения проблемы по уменьшению углеводородного загрязнения морской акватории необходим комплексный подход с учетом всех природных механизмов и факторов, способствующих деструкции нефтяных углеводородов, использование методов, не вызывающих дополнительной нагрузки на окружающую среду.

Из анализа литературных данных следует, что разрушение нефтепродуктов в донных осадках происходит при участии микроорганизмов, активность жизнедеятельности которых зависит от условий внешней среды.

Степень углеводородного загрязнения донных осадков, во многом, определяется их гранулометрическим составом. Крупнодисперсные донные осадки, как правило, содержат незначительное количество органических веществ.

Нефтепродукты, в силу специфических взаимодействий с высокодисперсными минералами, концентрируются в иловых осадках. Механизм этого взаимодействия в настоящее время не установлен, что требует продолжения исследований в этом направлении.

Процессы анаэробного окисления нефтепродуктов изучены недостаточно и остаются нерешенными вопросы о природе разрушения углеводородов на глубине, недоступной для аэробных организмов.

1. Горлицкий Б.А., Лебедев С.Ю., Некоторые аспекты экологической безопасности портовых акваторий и пресноводных бассейнов Украины /Сб научных трудов ИГОС — 2007 — вып.14. — С150 — 155.
2. Горшкова Т.И., Натуральная влажность, карбонаты и органическое вещество осадков как индикаторы условий осадкообразования/Тр. Ин-та океанологии. — 1956 — Т.17. — С. 56 — 60.
3. Кадошников В.М., Задвернюк В.П., Злобенко Б.П., Спасова Л.В., Писанская И.Р., Природні дисперсні силікати — матеріал для руйнування плівок нафтопродуктів на поверхні води \ Т.2 VMіжнародна науково-практична конференція. Екологічна безпека: Проблеми і шляхи її вирішення. М. Алушта, А.Р. Крим, Україна, 7 — 11 вересня 2009 р, Т. 1, С.255 — 258.
4. Кирюхина Л.Н. Гуминовое вещество донных осадков// Экология моря. — 1992. — №41.
5. Кирюхина Л.Н., Губасарян Л.А, Гусева Е.В Преобразование органического вещества в поверхностном слое загрязненного нефтепродуктами донного осадка (экспериментальные данные) // Экология моря.— 2001. — Вып 56.
6. Кульчицкий Л.И., Усъяров О.Г., Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. — М.: Недра, 1981. — .178 с.
7. Миловидова Н.Ю., Кирюхина Л.Н., Распределение макрозообентоса в связи с гранулометрическим составом донных осадков в районе Карадага (Черное море) / Экология моря (Киев). — 1981. — Вып. 7 — С 34 — 39.
8. Миронов О.Г. Нефтеокисляющие организмы в море.-Киев: Наукова думка, 1973.
9. Миронов О.Г., Авдеева С.У.Развитие боценоза простейших на нефти в морской воде.— Биологические науки, 1978, №5 с 19 — 21.
10. Миронов О.Г., Авдеева С.У., Влияние нефтяного загрязнения и развитие некоторых черноморских инфузорий. — Биологические науки, 1973, №10 с 48 — 50.
11. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Алемов С.В., Санитано-биологические аспекты экологии Севастопольской бухты в XX веке. Севастополь 2003.
12. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Кучеренко М.И., Тархова Э.П., Самоочищение в прибрежной акватории Черного моря — Киев: Науковадумка, 1975 .
13. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Дивавин И.А., Санитарно-биологические исследования в Черном море / 1992 ИНБЮМ Севастополь.
14. Собонович Э.В., Задвернюк В.П, Кадошников В.М., Злобенко Б.П., Писанская И.Р., Федоренко Ю.Г. Природа взаимодействия бентониту з полярними и неполярними органічними речовинами\Мин. Журнал Т.30, №4 2008, с. 32 — 41
15. Тарасевич Ю.И., Адсорбция на глинах и минералах под ред. Акад Овчаренко ФД. — К.: Наукова думка, 1975. — 354 с.

16. Цыбань А.В., Федоров В.Д. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами Гидрометеиздат, 1985.
17. Ward D.M. et al. Microbial degradation and chemical evaluation of oil from the AMOKO spill. — AMBIO 1980? vol. 9 N6, p. 227 — 283.
18. Connel D. W., Millier G. J. Petroleum hydrocarbons in aquatic ecosystems. — Critical Rev. Environ. Control, 1981, vol. 11, N 1, 2, p. 37 — 162.
19. GESAMP. Impact of Oil on the Marine Environment. IMCO/FAO/ WMO/WHO/IAEA/UN Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (Working Group on Oil). — WHO, Geneva, 1977, Rep. N 6. — 250 p
20. Nelson-Smith A. Oil pollution and marine Ecology. — Oxford: Elec.Sci Books, 1972. — 260 p.
21. Meyers P.A., Quinn J.G., Association of hydrocarbons and minerals particles in saline solution / Nature. — 1973. — Vol. 244, № 5410ю — P. 87 — 94. p.

Шкапенко В.В., Кадошніков В.М., Горлицький Б.А., ПИСАНСЬКА І.Р. ТРАНСФОРМАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ У ВОДІ І ДОННИХ ВІДКЛАДІВ

Дана робота є оглядом літературних даних по дослідженню процесів трансформації нафтових вуглеводнів на поверхні моря і в донних відкладах. Крім літературних даних, в статті використовуються експериментальні дані, отримані авторами

Shkapenko V.V., Kadoshnikov V.M., Gorlitskiy B.A., Pisanskaya I.R. TRANSFORMATION OF HYDROCARBONS IN WATER AND SEDIMENTS

This paper is a review of the published data of the researches on petroleum hydrocarbons transformation processes on the sea surface and in bottom sediments. In addition to the published information, this article presents experimental data obtained by the authors.