

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра аналитической и экспертной химии

А.Л. Лобачев, А.А. Лобачева

**ЭКОМОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА ТЕРРИТОРИЯХ, ПРИЛЕГАЮЩИХ К ПРЕДПРИЯТИЯМ
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА**

*Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия*

**Самара
Издательство «Самарский университет»
2007**

УДК 54-4.064

ББК 24.4

Л 68

Отв. редактор д-р хим. наук, проф. А.Л. Лобачев

Рецензент д-р хим. наук, проф. П.П. Пурыгин

Лобачев А.Л.

Л 68 Экомониторинг состояния окружающей среды на территориях, прилегающих к предприятиям нефтеперерабатывающего комплекса: учебное пособие / А.Л. Лобачев, А.А. Лобачева; Федер. агентство по образованию. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2007. – 36 с.

В данном учебном пособии рассмотрены основные принципы проведения мониторинга объектов окружающей среды, прилегающих к территории предприятий нефтеперерабатывающего комплекса. Кратко охарактеризованы результаты мониторинга состояния территорий, прилегающих к Куйбышевскому нефтеперерабатывающему заводу.

Предназначено для самостоятельной работы студентов-химиков как классических университетов специальности «Химия», изучающих курс «Техногенные системы и экологический риск», так и для студентов специальностей «Биология» и «Экология».

УДК 54-4.064

ББК 24.4

© Лобачев А.Л., Лобачева А.А., 2007

© Самарский государственный
университет, 2007

© Оформление. Изд-во «Самарский
университет», 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Основные источники загрязнения окружающей среды	5
Глава 2. Влияние нефтеперерабатывающего комплекса на загрязнение окружающей среды	7
2.1. Загрязнение нефтепродуктами и состояние почвенного покрова	12
2.2. Трансформация нефтепродуктов в почве	17
2.3. Флора и фауна в условиях загрязнения окружающей среды выбросами нефтеперерабатывающего комплекса	20
2.4. Проблемы идентификации нефтепродуктов в объектах окружающей среды	23
2.5. Влияние выбросов нефтеперерабатывающего комплекса на здоровье человека	28
Заключение	29
Библиографический список	30

ВВЕДЕНИЕ

Деятельность человека всегда приводит к изменению состояния окружающей среды. Это изменение может быть видимым (например, гибель представителей флоры и фауны при разливах нефтепродуктов) или не фиксируется на протяжении десятилетий. При этом каждодневное действие техногенного пресса также приводит к трансформации системы, но эти изменения зафиксировать достаточно сложно, поскольку требуется проведение комплексного исследования.

Известно много примеров техногенных систем, оказывающих постоянное воздействие на окружающую среду. К ним относятся и предприятия нефтеперерабатывающего комплекса, широко представленные на территории Самарской области и функционирующие на протяжении десятилетий. Изучение характера их действия на окружающую среду необходимо для установления границы, за которой трансформация объектов окружающей среды сводится к минимуму и, значит, возможно безопасное проживание людей.

Следует отметить, что оценка рисков, существующих при выраженном загрязнении нефтепродуктами почв и воды (например, при разливах нефти и нефтепродуктов), является более простой задачей, чем оценка последствий многолетнего действия предприятия нефтеперерабатывающего комплекса. Для ее решения требуется проведение многоуровневого мониторинга, позволяющего фиксировать изменения, возникающие на уровне действия «фоновых концентраций загрязнителей».

В настоящем пособии рассмотрены основные направления, по которым должно оцениваться действие на окружающую среду такой техногенной системы, как предприятие нефтеперерабатывающего комплекса в условиях его многолетнего функционирования.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Повышение уровня техногенного пресса, который испытывает окружающая среда, волнует многих исследователей, работающих как над вопросами источников техногенного загрязнения, так и над проблемой создания санитарных зон и технологий понижения токсичности производства.

Основными источниками загрязнения являются металлургическое, коксохимическое производства, нефтеперерабатывающие комплексы (далее в тексте – НПК), отопительные системы, электростанции и другие предприятия промышленного и бытового комплекса [1].

В зависимости от технологии производства, эти и другие промышленные предприятия выбрасывают в воздух и сбрасывают в виде сточных вод разные химические вещества, которые присутствуют в воздухе как в аэрозольной форме, так и оседают на поверхности почвы и листьях растений [2]. С воздушными потоками и грунтовыми и поверхностными водами токсичные выбросы перемещаются на значительные расстояния от источника загрязнения, что существенно затрудняет анализ истинного уровня загрязнения окружающей среды тем или иным предприятием.

Так, в качестве отходов производства в воздух выделяются газы и их смеси. Например, оксиды серы, азота, двуокись углерода, сероводород, аммиак и окись углерода – ядовитые газы, находящиеся в списке основных загрязняющих веществ, выделяемых в атмосферу промышленными предприятиями [20]. Кроме них, воздушная среда подвергается загрязнению механически частицами металлов, их соединениями, асбестовой, бетонной, древесной, угольной пылью (побочными продуктами работы металлургической, строительной, деревообрабатывающей и горнодобывающей промышленности), копотью и пылью, выбрасываемыми «факелами» нефтеперерабатывающих комплексов.

Кроме неорганических веществ и их соединений, воздух, вода и почвы загрязняются органическими соединениями, выделяющимися в результате работы нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей, химической промышленности [2]. К числу органических веществ, загрязняющих окружающую среду, относятся насыщенные и ненасыщенные, ароматические, полиароматические и гидроароматические углеводороды и их производные: спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, кислоты жирного ряда и другие соединения. В процессе синтеза с участием реакций термического разложения углей, сланца, торфа и древесины, крекинга и пиролиза нефти и нефтепродуктов в окружающую среду выделяются канцерогенные вещества, представленные в основном полициклическими аренами, такими как бенз(а)пирен и бензантрацен [3]. Эти же соединения образуются в результате работы двигателя внутреннего сгорания [4; 5]. Кроме полициклических аренов, канцерогенными свойствами обладают полиароматические

углеводороды (ПАУ) – легко растворимые в воде, они переносятся грунтовыми и поверхностными водами на большие расстояния [2].

Отходы, загрязняющие почвы, можно условно разделить на три большие группы: бытовые, сельскохозяйственные и промышленные. В зависимости от источника образования, промышленные отходы подразделяются на следующие группы: отходы металлургической промышленности, энергетики и машиностроения; лесной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, полиграфической отраслей; горной, горно-химической промышленности; нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности (фосфогипс, пиритные огарки, электротермофосфорный шлак, отработанные нефтепродукты, растворители, катализаторы, кислые гудроны, нефтяные шламы, активный ил биологических очистных сооружений, кубовые остатки, некондиционные жидкие продукты и другие вещества) [6 – 8].

И несмотря на то что разработано и реализовано на практике большое количество технологий и методов нейтрализации загрязнения почвенного покрова, систематизированная информация по вопросам комплексной очистки загрязненных территорий в настоящее время представлена лишь в небольшом количестве источников [45]. В России площадь земель, загрязненных в разной степени выбросами промышленных предприятий, достигла 62 млн га, а сами выбросы составляют ежегодно 30-35 млн т вредных веществ [9]. Сильное техногенное загрязнение отмечается на площади свыше 4 млн га, высокая степень загрязнения (в десятки, сотни раз выше фоновых значений) наблюдается на площади свыше 300 тыс. га [10].

Ежегодно, по различным оценкам, в атмосферу планеты выбрасывается от 50 до 90 млн т углеводородов. Значительная часть этих выбросов приходится на предприятия нефтеперерабатывающего комплекса [11]. Так как прибыльность производства горюче-смазочных материалов постоянно повышается, количество крупных и средних предприятий, перерабатывающих сырую нефть в продукты потребления, неуклонно растет. С появлением новых, современных технологий нефтепереработки и новых эффективных средств оценки опасности выбросов и очистки выбросов на стадии их образования количество и токсичность выбросов уменьшаются, но, тем не менее, задачи разработки методов безотходного производства и методов контроля и предотвращения утечек остаются приоритетными.

В Самарской области самыми мощными источниками загрязняющих веществ были и остаются нефтеперерабатывающие заводы. Так, выбросы Новокуйбышевского НПЗ составляют 22% всех выделяющихся загрязняющих веществ по области, Куйбышевского НПЗ – 16%.

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА НА ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Нефть – это жидкое горючее полезное ископаемое, залегающее обычно в пористых и имеющих трещины горных породах (песках, песчаниках, известняках) на глубине 1,2–2 км и более [12; 45]. Нефть – сырье для предприятий НПК, жидкий природный раствор, состоящий из углеводородов разнообразного строения и высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых веществ. Основными элементами, входящими в состав нефти, являются углерод (83%) и водород (12%), оставшиеся 5% делят между собой азот, сера, кислород и микроэлементы [13].

М.С. Вигдергауз пишет в своей монографии, что содержание гетероатомных соединений в некоторых тяжелых нефтях может даже превосходить содержание углеводородов [14].

Сырые нефти, поступающие для переработки на нефтеперерабатывающие заводы, неоднородны по свойствам и компонентному составу. Плотность нефтей колеблется от 849,7 до 962,2 кг/м³ [15]. Так как в зависимости от расположения месторождения и свойств залегающей там нефти меняется и содержание твердых парафинов и легких фракций, эти показатели определяют температуру застывания нефтей, которая варьируется в диапазоне от +7 до –30 °С [16; 47; 52].

Нефти по химической классификации делятся на метановые (Грозный, Пенсильвания); метаново-нафтенновые (Туймаза, Бугуруслан, Северокамск); нафтенновые (Балаханы, Биби-Эйбат); нафтенноароматические (пермские нефти); ароматические (Чусовские Городки).

Тип нефтей определяется преобладанием в них тех или иных групп углеводородов.

Содержание азотистых, кислородных и в особенности сернистых соединений в нефтях различно. Это имеет существенное значение и зачастую определяет состав побочных продуктов и выбросов в атмосферу в процессе переработки. Выбросы НПК, их состав и количество меняются в зависимости от типа сырья, и если в составе нефти, перерабатываемой НПК, в большом количестве обнаружены посторонние примеси, то в составе выбросов неизбежно будут присутствовать либо сами эти примеси, либо продукты их трансформации в производственном процессе и окружающей среде, что более заметно при исследовании водных объектов и снежного покрова.

При прямой перегонке нефти получают дистилляты (или фракции), различающиеся по температуре кипения: бензин, лигроин, легкий керосин, тяжелый керосин, легкая соляровая фракция, газойль.

В остаток вырабатывается мазут, при вакуумной перегонке из него выделяют масляные фракции нефти, а в остатке – гудрон.

Кроме прямой перегонки нефти, существует крекинг, то есть термическое или каталитическое расщепление высших углеводородов с образованием соединений меньшего молекулярного веса [17; 36; 46].

Углеводороды, выделенные из различных нефтей, исследователи относят к пяти основным классам [18]:

1. Нормальные парафиновые углеводороды;
2. Изопарафиновые углеводороды;
3. Циклопарафины (цикланы или нафтены: моно-, би- и полициклические углеводороды);
4. Ароматические углеводороды (моно-, би- и полициклические);
5. Нафтеноароматические углеводороды, содержащие в молекулах до десяти циклов ароматического и нафтенового типа, а также алифатические радикалы (индан, тетралин, подобные соединения и их гомологи).

Все эти классы углеводородов объединяют несколько гомологических рядов (от $C_n H_{2n+2}$ до $C_n H_{2n-32}$). Число атомов углерода в газообразных соединениях колеблется от 1 до 4, в жидких – от 5 до 60. Молекулярная масса может достигать 800–850 [19].

Таблица 1 показывает, что в нефтях идентифицировано много разновидностей ароматических углеводородов разного строения (всего – 149 углеводородов) и циклопарафинов различной структуры (всего – 139 углеводородов), также в нефтях присутствуют метановые углеводороды и нафтоароматические.

Таблица 1

Индивидуальные углеводороды, идентифицированные в нефтях [68]

Углеводороды	Гомологический ряд	Число атомов углерода	Число идентифицированных УВ
Нормальные метановые	$C_n H_{2n+2}$	1 – 45	45
Изометановые	$C_n H_{2n+2}$	4 – 7	15
	$C_n H_{2n+2}$	10, 11	10
Изометановые (изопреноиды)	$C_n H_{2n+2}$	14 – 25	12
	$C_n H_{2n+2}$	12 и >	4
Циклопарафины (моноциклические)	$C_n H_{2n}$	5 – 7	10
	$C_n H_{2n}$	8, 9	53
	$C_n H_{2n}$	10 – 12	23

Углеводороды	Гомологи- ческий ряд	Число атомов углерода	Число иден- тифи- циро- ванных УВ
Циклопарафины (гомологи цикло- пентана)	$C_n H_{2n}$	7, 8	3
Циклопарафины (бициклические)	$C_n H_{2n-2}$	8	5
	$C_n H_{2n-2}$	9 – 12	20
Циклопарафины (трициклические)	$C_n H_{2n-4}$	10 – 13	5
Циклопарафины (тетра- и пента- циклические)	$C_n H_{2n-6}$	14 – 30	4
	$C_n H_{2n-8}$	6 – 11	16
Ароматические (моноциклические)	$C_n H_{2n-6}$	9 – 12	41
Ароматические (моноциклические полызамещенные)	$C_n H_{2n-6}$	9 – 12	42
Ароматические (бициклические)	$C_n H_{2n-12}$	10 – 16	15
Ароматические (бициклические дифенилы)	$C_n H_{2n-14}$	12 – 15	7
Ароматические (трициклические флуорены)	$C_n H_{2n-16}$	15, 16	14
Ароматические (трициклические фенантрены)	$C_n H_{2n-18}$	14 – 16	10
Ароматические (тетра- и полицик- лические)	$C_n H_{2n-24}$	16 – 18	20
Нафтеноароматические (инданы и тетралины)	$C_n H_{2n-8}$	9 – 14	4

Таким образом, можно сказать, что нефть является сложной смесью углеводородов, в основном «тяжелых», то есть имеющих большую молекулярную массу. Такая смесь нерастворима в воде и малолетуча, и при попадании на почву сырье нефтепереработки образует тонкую водо- и воздухо- непроницаемую пленку, что ведет к нарушению водного и воздушного режима почвы. Современные технологии нефтепереработки недостаточно совершенны, чтобы разлинов сырья можно было избежать. Кроме разливов и утечек непосредственно сырой нефти, при работе таких заводов неизбежны утечки продуктов разных стадий переработки. Так, незамкнутость ректификационных колонн ведет к попаданию в окружающую среду бензинов, керосинов, лигроинов и других промышленных топливных материалов. Филина и Бродский в своей работе [100] приводят данные о составе загрязнителей в реках, расположенных вблизи нефтеперерабатывающих комплексов, и о различиях в составе загрязнителей.

Понятие «нефтепродукты» (далее в тексте – НП) имеет два значения – техническое и аналитическое. В техническом значении нефтепродукты – это сырые товарные нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, использующиеся в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, осветительные керосины, дизельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы, парафин, нефтяной кокс и другие химические соединения. В аналитическом значении (ГОСТ 17.1.4.01-80) к нефтепродуктам относятся неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане [21]. Под это определение попадают также тяжелые смолы и асфальтены, являющиеся постоянными компонентами нефтей и битумов, ряд других НП, а также вещества, образующиеся в результате длительного пребывания углеводородных соединений в почве и участия их в микробиологических и физико-химических почвенных процессах [22].

На нефтеперерабатывающих заводах используются чаще всего две методики глубокой переработки нефти: каталитический крекинг и каталитический реформинг. Согласно технологии разделения сырой нефти на фракции ректификационная колонна не может быть изолирована от окружающей среды, и поэтому в процессе работы агрегатов нефтеперерабатывающего комплекса происходит утечка исходных, промежуточных и конечных продуктов переработки, а также выброс в атмосферу побочных продуктов. Вследствие этого воздух, почва и водные бассейны, находящиеся вблизи НПЗ, загрязняются углеводородами различного строения, жирными кислотами и многими другими веществами [23].

В атмосферу НПЗ выбрасывает в основном углекислый газ как продукт сгорания углеводородов, легкие газообразные предельные углеводороды ряда метана состава $C_1 - C_4$, двуокись серы, закись азота, оксиды фосфора и анионы различного состава [23]. Со стоками в почву поступают жирные кислоты, углеводороды ряда $C_4 - C_{30}$, серо-, фосфор-, азот- и кислородсодержащие углеводородные соединения, катионы металлов, таких как Fe, Ca, Mg, а также анионы CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^{1-} , Cl^{1-} [24]. Так как в процессах каталитического крекинга и реформинга используются катализаторы, способствующие образованию фенола, анилина, капролактама и ацетона, эти вещества также попадают в окружающую среду, нанося ей непоправимый ущерб [25]. Кроме этого, в процессе сжигания в факелах неиспользованных углеводородов выделяется чистый углерод, который загрязняет воздух механически и осаждается в виде черного сажистого налета на почве и вегетирующих растениях [26].

Так как часть нефтепродуктов представляет собой полиароматические углеводороды, которые являются кристаллическими соединениями (исключение составляют лишь производные нафталина), следует отметить высокую токсичность нефтепродуктов для всех объектов окружающей

среды. Так как ПАУ очень устойчивы и высокотоксичны, их изучению придается большое значение. Одни и те же ПАУ в некоторых условиях обладают свойствами онкогенеза, тератогенеза, токсигенеза, мутагенеза и подавляют иммунную систему. В зависимости от условий воздействия они могут приводить к ингибированию роста, ускорению старения, нарушению индивидуального развития и изменению генофонда организмов. Некоторые ПАУ, сами по себе не являясь канцерогенами, усиливают канцерогенность других ПАУ, то есть это коканцерогены. Одними из самых высокотоксичных ПАУ признаны 3,4-бензфлуорантен, 3,4-бенз(а)пирен и 1,2,5,6-дибензантрацен, являющиеся побочными продуктами нефтепереработки и работы двигателей внутреннего сгорания [27 – 29].

Поведение ПАУ в почвах зависит от климатических условий и их взаимодействия с органическими и минеральными компонентами почвы, что определяет возможность их накопления в компонентах окружающей среды. В отсутствие УФ-излучения и сильных химических оксидантов основная роль в деструкции этих соединений принадлежит биологическим системам. Способность утилизировать ПАУ, включая их в свой метаболизм, свойственна многим аэробным организмам. Выделено множество видов бактерий, грибов, высших и низших растений, использующих ПАУ в качестве углеродсодержащего субстрата. Процессы химического и биологического окисления индивидуальных ПАУ протекают в природе в разных направлениях. Химической трансформации подвергаются в первую очередь высокомолекулярные, реакционноспособные ПАУ, а процессам биологической трансформации – низкомолекулярные ПАУ. Система ПАУ-почва достаточно информативна. Так как наличие ПАУ в почвах может играть роль индикатора загрязнения, задача четкого отделения ПАУ техногенного происхождения от природных, естественных полиароматических соединений становится крайне актуальной. На настоящий момент диагностическим признаком техногенного происхождения ПАУ принято считать преобладание в пробе периконденсированных структур (пиренов, бензпиренов и др.), тогда как природные ПАУ представлены, в основном, структурами с ароматическими системами, включающими 5-6 циклов. Идентификация ПАУ представляет интерес в процессе определения глубины проникновения в почву нефтепродуктов. Как пишет Н.П. Солнцева в своей работе [10], органогенные и илловиальные горизонты служат органосорбционным барьером на пути проникновения нефтепродуктов различного состава в почву.

2.1. Загрязнение нефтепродуктами и состояние почвенного покрова

Экологический статус природных зон тесно связан с разнообразием почв на земном шаре. Только по американской классификации выделено более 100 больших групп почв. В русской классификации (1977 г.) на территории европейской части России содержится более 250 почвенных подтипов почв. Набор и количественное соотношение химических элементов в почве определяют ее химические показатели. Сочетания горизонтов, их свойства и выраженность зависят от небольшого числа факторов почвообразования. Сочетание факторов почвообразования приводит к различным водно-воздушным, окислительно-восстановительным, кислотно-основным режимам почв, а в целом образуется хорошо организованная система. Разнообразие элементов и соединений, взаимная компенсация реакций окисления и восстановления элементов определяют высокую степень стабильности и устойчивости почвенного покрова к антропогенному прессу, изменениям климата. В почвах может происходить более 30 различных химических реакций и процессов.

Комплексное влияние человека на почвы ведет к нарушению равновесия почвенных процессов и, как следствие, приводит к понижению плодородия почв и переходу их в разряд непригодных, бросовых земель [30]. Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами относится к числу наиболее опасных, потому что принципиально меняет свойства почв, а очистка и восстановление почв, подвергавшихся в течение длительного времени углеводородному загрязнению, — дорогостоящий, трудоемкий процесс [31]. Постоянные разливы нефти, нефтепродуктов и минерализованных пластовых вод приводят не только к нефтяному загрязнению, но и к засолению почв. Даже вечномерзлые породы, как показывают экспериментальные исследования, проницаемы для жидких углеводородов.

Определенную сложность представляет разработка надежных критериев оценки степени загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. При изучении нефтезагрязненных почв в настоящее время используются следующие критерии и показатели [32]:

- нарушение экологического равновесия в почвенной системе;
- изменение морфологических и физико-химических характеристик почвенных горизонтов и строения почвенного профиля;
- нарушение природного соотношения между отдельными группами и фракциями органического вещества почв;
- опасность проникновения нефти и нефтепродуктов в почву вплоть до грунтовых вод;
- снижение почвенного плодородия и возникновение опасных токсикологических ситуаций;
- угнетение или деградация растительного покрова;

- вытеснение одним-двумя бурно произрастающими видами растительности остальных видов, ингибирование деятельности микроорганизмов, исчезновение видов альгофлоры, мезофауны [33];
- заметное возрастание доли углерода нефтепродуктов в некарбонатном (органическом) углероде почв (до 10% и более от всего органического углерода).

Для установления ПДК (предельно допустимая концентрация) нефтепродуктов в почве необходимо планомерное проведение исследований по единой методике в разных климатических зонах [34; 35].

Например, согласно принятым нормам концентрации углеводов от 0,1 до 0,5 г/кг можно считать повышенным фоном. Нефтепродукты в таких количествах активно утилизируются микроорганизмами или вымываются дождевыми потоками без вмешательства человека. Загрязненными считаются почвы, содержащие более 0,5 г/кг. При этом содержание НП 0,5–1,0 г/кг относят к умеренному загрязнению, 1,0–2,0 г/кг – к умеренно опасному загрязнению, 2,0–5,0 г/кг – к сильному, опасному загрязнению, свыше 5,0 г/кг – к очень сильному загрязнению, подлежащему санации [37; 38]. Таким образом, в западных странах, расположенных примерно на тех же широтах, что и Россия, за нижний допустимый уровень загрязнения почв НП принимается уровень от 0,5 до 1,0 г/кг сухой почвы в зависимости от сезонных условий [39].

Разработка единых критериев и показателей степени загрязнения крайне затруднительна, так как реакция почвы на загрязнение нефтью неодинакова в разных почвенно-географических зонах. Реакционные свойства зависят от массы факторов, таких как климатические особенности региона, содержание гумуса в почве, ее физико-химические свойства и морфология [32].

Геохимическая оценка состояния природной среды базируется на данных специализированных эколого-геохимических исследований, направленных на выявление источника загрязнения, путей миграции загрязняющих веществ и территорий, на которых концентрации токсичных веществ превышают норму [41].

Важнейшее значение почв состоит в аккумуляции органического вещества, различных химических элементов. Почвенный покров выполняет функцию биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора загрязнений. При изучении почв, подвергающихся антропогенному прессу, обычно выделяют два типа нефтепродуктов:

- НП легкого состава: бензин, керосин, дизельное топливо, конденсат;
- НП тяжелого состава: мазут, смазочные масла, битумы [6].

В почве НП находятся в следующих формах:

- в пористой среде в парообразном и жидком легкоподвижном состоянии;
- в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе;

- в пористой среде и трещинах в свободном неподвижном состоянии, играя роль вязкого или твердого цемента между частицами и агрегатами почвы, в сорбированном состоянии, связанном (на частицах горной породы или почвы, в том числе гумусовой составляющей);
- в поверхностном слое почвы в виде плотной органоминеральной массы [42].

Как свободные, так и малоподвижные связанные формы нефтепродуктов отдают летучие фракции в атмосферу, а растворимые соединения – в воду [43; 44]. Процесс перемещения масс углеводородов не прекращается со временем, так как в процессе микробиологической трансформации углеводородов образуются летучие и водорастворимые фракции [42; 48; 49].

Попадание углеводородов или сырой нефти на почву приводит к пропитыванию почвенной массы нефтепродуктами, что ведет к изменениям в химическом составе, свойствах и структуре почв. Прежде всего это сказывается на гумусовом горизонте: количество углерода резко увеличивается, но ухудшаются свойства почв как питательного субстрата для растений. Меняется цвет почвы – она приобретает темную окраску. Гидрофобные составляющие нефтепродуктов затрудняют поступление воды к корням растений, вследствие чего ухудшается их жизненное состояние. Продукты трансформации НП резко изменяют состав почвенного гумуса. На первых стадиях загрязнения это относится, в основном, к липидным и кислым компонентам. На дальнейших этапах за счет углерода нефтепродуктов увеличивается нерастворимый углеродный остаток. В почвенном профиле идет изменение окислительно-восстановительных условий, увеличение подвижности гумусовых компонентов и ряда микроэлементов [9].

Многими исследователями отмечается большая неоднородность распределения нефтяных компонентов в почвах, что зависит от физических и химических свойств почвы и состава поступившей нефти или совокупности углеводородов. Но, несомненно, общими показателями являются возрастание отношения $C : N$, ухудшение азотного режима [50]. Установлено, что почве для окисления 1 г нефти или нефтепродуктов требуется 80 мг азота и 8 мг фосфора, т.е. для очищения почве необходимо «иметь в своем распоряжении» такие количества этих веществ, а вырабатывать их могут почвенные микроорганизмы [51].

Кроме того, происходят изменения в почвенном микробиоценозе. Комплекс почвенных микроорганизмов отвечает на нефтяное загрязнение после кратковременного ингибирования повышением своей общей численности и усилением активности. Прежде всего, это относится к углеродоокисляющим почвенным микроорганизмам, количество которых резко возрастает по сравнению с незагрязненной почвой. Сообщество микроорганизмов принимает неустойчивый характер. По мере разложения нефтепродуктов в почве общее количество микроорганизмов приближается к фоновым значениям, но количество нефтеокисляющих бактерий в течение долгого

времени (например, в почвах южной тайги – 15-20 лет) значительно превышает количество представителей других групп микроорганизмов [55].

Загрязнение углеводородами подавляет фотосинтетическую активность почвенных водорослей. В зависимости от дозы нефтепродуктов, попавших в почву, и сохранности почвенного и растительного покрова наблюдались различные реакции почвенных водорослей: от частичного угнетения и замещения одних групп водорослей другими до выпадения отдельных групп или даже гибели всей альгофлоры. Изменение видового состава водорослей является индикационным признаком экстремальных условий, находящихся на грани зон толерантности и резистентности.

Нефтепродукты, проникая в почву, оказывают длительное отрицательное воздействие на почвенных животных, вызывая их массовую элиминацию в зоне интенсивного загрязнения. Летучие фракции НП сразу после контакта с педобионтами начинают губительно воздействовать на них, эффект тяжелых фракций проявляется позже [56; 57]. Необходимо отметить, что углеводороды, попадающие в почву, обогащают ее углеродом и способны повысить активность биологической азотфиксации [53]. Увеличивается концентрация азота, являющаяся следствием увеличения численности свободноживущих азотфиксаторов, одновременно с этим снижается нитрифицирующая активность, и основная часть азота выступает в аммонийной форме.

Так как легкие фракции включаются в состав молекул гумусовых кислот, абсолютное содержание всех групп гумусовых веществ увеличивается [20]. Несмотря на увеличение питательного субстрата для почвенной микрофлоры, из-за изменяющихся условий происходит частичное или полное замещение исходных сообществ другими, адекватными изменившимся условиям [58 – 60]. Одним из показателей плодородия почв является активность целлюлозоразрушающих микроорганизмов, которые отвечают за трансформацию клетчатки в почве [61 – 63]. Они относятся к чувствительным к нефтяному загрязнению микроорганизмам. Для них токсичны даже низкие концентрации нефтепродуктов в почве. На развитие целлюлозоразрушающих микроорганизмов большое влияние оказывают условия аэрации и азотного питания почвы. Под антропогенным прессом углеводородного загрязнения условия воздушного обмена в почве заметно ухудшаются. Идентификация целлюлозоразрушающих микроорганизмов в почве показывает, что в загрязненных углеводородами почвах аэробные целлюлозоразрушающие микроорганизмы представлены в основном грибами-микромикетами, в то же время в условно чистых почвах – бактериями и грибами-микромикетами, так как на их жизненное состояние влияет уровень pH почвы, а в нефтезагрязненных почвах он сдвигается в кислую сторону. Количество свободных подвижных соединений азота также сильно отражается на количественном и качественном видовом составе микрофлоры почв. Таким образом, преобладание в комплексе целлюлозоразру-

шающих микроорганизмов грибов может служить индикатором загрязнения почв нефтепродуктами [64; 65].

Кроме непосредственно углеводов, товарные нефти, являющиеся сырьем для производства топливных бензинов, содержат различные примеси, количество и тип которых зависят от типа нефти. Так, в ряде месторождений добывают нефть, содержащую серу и сернистые соединения в различных количествах от 1 до 3,5%. Соответственно, сера и ее соединения сжигаются в факелах нефтеперерабатывающих заводов вместе с переработанными нефтепродуктами. А в присутствии кислорода воздуха и воды большая часть сернистых соединений вступает в реакцию образования серной кислоты и других кислот серного ряда, выпадающих впоследствии в виде кислых осадков на почву и растения. Наличие среди выбросов нефтеперерабатывающих комплексов соединений серы обуславливает постепенное повышение кислотности почв в районе работы предприятия [74].

Так как жизнь растений и почвенных животных существенно зависит от температурного режима зоны произрастания, следует отметить, что нефтеперерабатывающий комплекс, своими выбросами изменяющий температурный режим припочвенного воздушного слоя, оказывает негативное влияние на всю экосистему. От совместного воздействия всех факторов влияния НПК будет зависеть, приспособится ли экосистема к новым условиям существования и начнет восстанавливать свои функциональные звенья или перейдет из нестабильного, нарушенного состояния к полной деградации.

Именно в связи с наличием возможностей деструкции нефти у почв торфяного типа приоритетной задачей исследователей влияния нефтяного загрязнения на состояние системы почва – растения является разработка как методов оценки степени загрязнения, так и методов микробиологической деструкции нефти и нефтепродуктов микроорганизмами торфов.

Известно, что черноземные почвы характеризуются достаточно высоким природным содержанием микроорганизмов, способных к биоразложению нефтепродуктов, тогда как другие типы грунта нуждаются во внесении больших доз микроорганизмов для детоксикации. Типы методов детоксикации и восстановления почв очень разнообразны и описаны в большом количестве работ. Для того чтобы делать предположения о предпочтительном методе восстановления почв, необходимо знать исходный тип почвы и его характеристики. Наличие или отсутствие водоемов – также значимый фактор в определении потенциала загрязнения.

2.2. Трансформация нефтепродуктов в почве

Попадая на почву, нефтепродукты образуют пленку разной толщины. Эта пленка существенно изменяет состав спектра и интенсивность проникновения света в поверхностный почвенный слой. Таким образом, условия существования почвенной альгофлоры подвергаются изменениям.

Пленка углеводородов нефти толщиной 30–40 мкм полностью поглощает инфракрасное излучение, и температурный режим почвы сильно изменяется после попадания на нее загрязнителя. При выпадении на почву осадков пленка нефтепродуктов образует эмульсию двух типов: прямую – «нефть в воде» и обратную – «вода в нефти». Прямые эмульсии составлены каплями нефтепродуктов диаметром до 0,5 мкм, а обратные эмульсии характеризуются повышенной вязкостью.

Почва как живой организм обладает способностью к самоочищению и разрушению загрязнителей. Окисление нефтепродуктов начинается сразу после попадания их в почву. Общими чертами этого процесса для разных типов почв является быстрое разрушение метаново-нафтеновых фракций, снижение содержания полициклических углеводородов в нафтоароматической фракции, относительное увеличение доли смолистых веществ и переход некоторых углеводородов в нерастворимые в органических растворителях формы [96].

Характерной особенностью нефти и нефтепродуктов как загрязнителей почв является то, что, попадая в почву, они разрушаются, поскольку подвержены вымыванию, выветриванию, частичному химическому окислению и микробному разрушению. Из-за этих процессов результаты анализов состава глубокопреобразованных нефтепродуктов, полученные химическими методами, не всегда позволяют точно идентифицировать источник загрязнения. При обнаружении залегания нефтяных пластов геологи используют устойчивые в геологических условиях биомаркеры, в частности, пристан и фитан, служащие реперами для оценки степени преобразованности нефти, в условиях почвенного микробиологического сообщества легко разрушаются [66; 67]. И даже такие надежные высокомолекулярные биомаркеры загрязнения нефтепродуктами, как стераны и гопаны, подвергаются биологической деструкции в почве [68 – 70]. В случае биологического окисления азотсодержащие и серосодержащие вещества могут являться для микроорганизмов источником органогенных элементов, что приводит к заметному снижению доли серы и порфиринов в почвенном экстракте через короткое время после поступления в почву нефтепродуктов [71]. На нефтеперерабатывающих предприятиях часто происходят утечки топочного мазута – крайне опасного загрязнителя окружающей среды. В ходе биodeградации его в почве существенно меняется состав смол, и спиртобензольные смолы преобладают над бензольными. Так как новообразующиеся спиртобензольные смолы имеют высокое содержание кислородных групп, это наглядно свидетельствует об интенсивных окисли-

тельных процессах, происходящих в загрязненной почве, и включении нефтепродукта в важные жизненные процессы почвы. Еще один продукт нефтепереработки, трансформаторное масло, состоящее на 93% из очень устойчивых к биодegradации парафинонафтовых структур, практически не претерпевает изменений в почве. Содержание парафинонафтовых углеводородов незначительно снижается, а моноциклических ароматических углеводородов, наоборот, увеличивается [72; 73].

В своей работе [79] Т.А. Одинцова пишет, что деградация нефтепродуктов в почве носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого-геохимических характеристик почв.

На первом этапе биодegradации, длительность которого составляет 24-27 месяцев, происходит перераспределение нефтепродуктов по почвенному покрову. Структурно-групповой состав битумоидов нефтезагрязненных почв изменяется незначительно, поскольку они обогащены метаново-нафтовыми фракциями. Окислительные процессы почвы на этом этапе приводят к синтезу спиртов, простых эфиров и кислот.

Общая направленность преобразований сохраняется и на втором этапе биодegradации нефти и нефтепродуктов в почве. Он длится около 21 месяца, в зависимости от климатических условий и типа зараженной почвы. На фоне снижения содержания метаново-нафтовых и возрастания смолисто-асфальтовых фракций содержание нафтоароматических фракций продолжает оставаться стабильным. В органическом веществе биосферы явно доминируют четные жирные кислоты (с четным количеством атомов углерода), что обуславливает использование почвенными микроорганизмами длинноцепочечных нечетных n -алканов как субстрата для биопереработки.

Известно, что все углеводороды нефти подвергаются трансформации сразу после попадания их на почву, но преобразование идет с разными скоростями. Так, наиболее низкая скорость трансформации — у полициклических ароматических углеводородов, склонных к реакциям замещения, что способствует их депонированию в смолисто-асфальтовых органоминеральных комплексах.

Возможность и скорость трансформации тех или иных соединений класса углеводородов определяется прежде всего генетическим фактором: соединения, не присущие живому веществу, такие как, например, бензфлуорены, практически не включаются в почвенный метаболизм, тогда как распространенные в живой материи фенантрены и хризены имеют выраженную тенденцию к снижению концентраций и высокую скорость разрушения путем вовлечения в метаболизм почвы.

Третий этап начинается через 48–52 месяца после попадания нефтепродуктов в почву. Он характеризуется практически полным исчезновением исходных и вторичных углеводородов. На этом этапе определяется общая направленность почвы к формированию комплекса азотфиксирующих

и целлюлозоразрушающих бактерий, а также к увеличению численности почвенных грибов и водорослей.

В результате трансформации углеводов в почве алифатические углеводороды, например, вступают в реакцию дегидрирования, в результате чего образуются алкены. Они, в свою очередь, окисляются до спиртов и кетосоединений, что приводит к образованию кислот, существенно изменяющих кислотность почв. И, как следствие этого процесса, в почве происходит смена доминирующих групп микроорганизмов. Нафтенческие углеводороды окисляются до кетонов, которые вступают в реакцию образования соответствующих насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот, что ведет к изменению количества углерода и углекислого газа в почве.

Полиароматические углеводороды, обладающие выраженными канцерогенными свойствами, в почве склонны к конденсации (усложнению структуры). Такой конденсированной молекуле уже не присущи эти свойства, что может свидетельствовать о наличии у почвы «механизма самозащиты» от канцерогенов.

Так как почва как саморегулирующаяся структура обладает свойствами полной компенсации, все процессы дегидрирования компенсируются процессами гидрирования, реакция окисления – восстановлением. Некомпенсированными остаются реакции этерификации, дающая сложноэфирные структуры, и реакция конденсации, приводящая к формированию сложных смолисто-асфальтовых структур [78].

Таким образом, все углеводороды нефти, которые тем или иным образом могут быть вовлечены в процессы, происходящие в почве в естественных условиях, вступая в реакции и разлагаясь почвенными микроорганизмами, не идентифицируются в почве через 5–7 лет после прекращения загрязнения почв. А вещества, не участвующие в метаболизме почвы, идентифицируются в почве даже через 20 лет после прекращения их поступления.

Живая же часть почвы не восстанавливается полностью даже через 25 лет. Полная регенерация биоценозов (микрофлора, микро- и мезофауна, высшая растительность) не наступает, по всей видимости, никогда.

Естественно, что кроме биологических факторов на разложение нефтепродуктов в почвах влияют климатические. И процессы вымывания, испарения и ультрафиолетового разложения углеводов идут сопряженно с микробиологическим окислением. Также скорость и качество деградации нефтепродуктов зависят от типов почв и территориального расположения загрязненной территории.

Миграционная активность углеводов в почвах достаточно высокая. При этом вертикальное и горизонтальное перемещение нефтепродуктов в почвах в достаточной степени обусловлено уровнем почвенно-грунтовых вод. Заболоченность почв, их переувлажненность создают условия для формирования нефтепродуктами водных эмульсий. Многие исследователи

отмечают склонность болотных почв к накоплению нефтепродуктов техногенного происхождения и низкую скорость их трансформации [76].

Дерновый горизонт почвы, являющийся основным биосорбционным барьером, — основное место аккумуляции в почве нефтепродуктов. При высоком залегании почвенно-грунтовых вод (выше 80 см) возможно глубокое проникновение нефтепродуктов в почву и поражение нижних горизонтов [10; 81 – 83].

2.3. Флора и фауна в условиях загрязнения окружающей среды выбросами нефтеперерабатывающего комплекса

Широко известен факт чувствительности некоторых видов лишайников к углеводородному загрязнению. Из-за отсутствия механизмов контроля газообмена через устьица отложение газообразных выбросов происходит по всей поверхности лишайников. Загрязнение атмосферы вызывает изменение видового состава и обилия лишайников, сдвиг от полового размножения к преимущественно вегетативному, значительные морфологические изменения. Основными проявлениями реакции лишайников на загрязнение нефтепродуктами служат: изменение характера флуоресценции хлорофилла, уменьшение фиксации азота и изменение ферментативной активности лишайников.

Так как у лишайников крайне низкая способность к саморегуляции, их зависимость от физико-химических факторов среды делает их наиболее отзывчивыми к ряду загрязнений среды. Все вещества проникают в слоевище лишайников через поверхность, поэтому самыми чувствительными к загрязнению являются лишайники кустистой жизненной формы, имеющие наибольшую по отношению к массе площадь таломы. Далее идут листоватые формы, и наиболее устойчивы к загрязнению накипные лишайники. Среди эколого-субстратных групп наиболее чувствительны к содержанию поллютантов в окружающей среде эпифиты, обитающие на коре деревьев и кустарников.

Так как в процессе работы нефтеперерабатывающего комплекса в воздух выделяется большое количество веществ, увеличивающих кислотность среды, таких как двуокись серы, окислы азота, фтороводород и другие кислые элементы, существование лишайников в непосредственной близости от нефтеперерабатывающего комплекса маловероятно.

Лишайники очень быстро реагируют на изменение кислотности среды. По имеющимся литературным данным, можно выделить несколько групп толерантности лишайников к загрязнению углеводородами. К очень чувствительным видам относятся *Bryoria fuscescens*, *Bryoria furcellata*, *Evernia mesomorpha*, *Tuckermanniopsis chlorophylla*, *Hipogymnia tubulosa*, *Platismatia glauca*, виды р. *Usnea*. Отсутствие этих видов на территории может быть обусловлено наличием даже следовых количеств загрязнения. Чувствительными к загрязнению видами считаются *Chaenotheca chrysocephala*

и *Vulpicida pinastri*. Данные виды исчезают из биоценозов при концентрации загрязнения чуть выше фона (более чем 15-процентное превышение фоновой концентрации). Устойчивые виды: *Physcia abscondens* и *Parmeliopsis hyperopta*, очень устойчивые: *Physcia stellaris*, *Phaeophyscia cillata* и *Xanthoria polycarpa*.

Химические соединения, выделяемые промышленными предприятиями в окружающую среду, в условиях города образуют многокомпонентную смесь, и растения могут быть реактивными либо аккумулирующими вещества из смеси. Реактивная и аккумулирующая способность растений позволяет использовать их в качестве индикатора химического загрязнения воздуха и почв в процессе проведения экологического мониторинга. Изменение ряда морфологических показателей взрослых растений, побегов и почек, изменение метаболизма, роста, генеративной функции коррелируют с уровнем загрязнения нефтепродуктами [75; 92].

Существуют разные классификации растений в зависимости от их устойчивости к загрязнению окружающей среды. Например, классификация по газоустойчивости. Выделяют 1-й класс газоустойчивости – наиболее газоустойчивые растения. К этому классу причисляют Тую западную, Клен ясенелистный, бузину, Тополь канадский, Сирень амурскую, Снежноягодник белый, боярышник. Ко 2-му классу газоустойчивости – достаточно газоустойчивые – относятся барбарис, Жимолость татарская, Роза морщинистая, Сирень венгерская, спирея, Смородина золотистая, Яблоня китайская, Калина-гордовина, чебушник, ракитник, Ель колючая. 3-й класс растений – это негазоустойчивые растения, такие как ель, пихта, кедр, можжевельник, Клен остролистный, Береза повислая, Тополь бальзамический, Сирень обыкновенная, Черемуха обыкновенная [40].

Кроме газоустойчивости один из параметров оценки реакции растений на состояние окружающей среды – их поглотительная способность. Выявлено, что рудеральные растения, являясь газопоглотителями, накапливают в надземных частях такие побочные продукты переработки нефти, как сера и фенольные производные. Самой высокой поглотительной способностью, по мнению Ю.Г. Симакова [91], обладает Бодяк полевой, за ним следует Цикорий обыкновенный, Лебеда татарская, Циклахена дурнишниковлистная. По возрастанию способности аккумулировать фенолы, одни из самых агрессивных веществ-загрязнителей окружающей среды, рудеральные растения – располагаются в следующий ряд: Мятлик узколистный, Вейник наземный, Кострец безостый, Бодяк полевой.

В процессе работы нефтеперерабатывающего предприятия один из побочных продуктов – формальдегид. Газонные растения реагируют на это вещество существенным понижением фотосинтетической способности. Этилен, являющийся побочным продуктом коксохимического производства, вызывает преждевременное опадание листового покрова у многих культурных растений и интродуцентов: гвоздик, тюльпанов, нарциссов

и других растений. У гибискуса под воздействием этилена формируются выросты типа корней из недифференцированных тканей [84].

По поражаемости нефтепродуктами растения делятся на 6 групп.

В 1-ю группу входят очень чувствительные виды. Это прежде всего однолетние растения с поверхностной корневой системой. При загрязнении нефтепродуктами наблюдается выраженное угнетение этих растений и даже гибель.

Ко 2-й группе по чувствительности относятся кустарники. Их повреждаемость проявляется в возникновении хлорозов и некрозов при сильном загрязнении.

Малочувствительны к загрязнению нефтепродуктами водоросли. Они составляют 3-ю группу.

К видам, относящимся по-разному, в зависимости от концентрации, к загрязнению нефтепродуктами, причисляют многолетники, которые восстанавливаются при малых концентрациях вредных веществ в почве, воде и воздухе и гибнут при хроническом загрязнении. Это 4-я группа растений.

Многолетние растения, имеющие большой запас питательных веществ, например, луковичные растения, принадлежат к 5-й группе стойких к загрязнению растений.

К 6-й группе относятся растения, у которых нефтепродукты в той или иной степени фигурируют в обмене веществ, такие как ситник и кермек [7].

Реакция растений на побочные продукты работы нефтеперерабатывающего комплекса такие, как различные оксиды и диоксиды, может быть различной. Проведенный анализ литературы показал, что в разных источниках предлагаются различные величины ПДК загрязняющих веществ для одного и того же вида растительности и периода вегетации [85]. Это, по-видимому, связано с разнообразием методов и подходов, используемых разными авторами при определении величин ПДК. Разделение растений по группам обычно проводят с учетом физиологических особенностей и степени чувствительности растений [86 – 90].

Так как жизнь растений напрямую связана с балансом основных необходимых элементов в почвах, изменение естественного соотношения азота и углерода в почвах, а также нарушение воздушного режима почв, загрязненных нефтепродуктами, ведет к количественному и качественному изменению растительных сообществ.

Обитающие в почве животные имеют разную реакцию на загрязнение нефтепродуктами. Так, педобионты более чувствительны к загрязнению, чем живой напочвенный покров. Артемьева Т.И. с соавторами отмечают в своей работе [77], что снижение численности педобионтов вдвое наблюдается при 10 процентном содержании нефти и нефтепродуктов в лесной подстилке, тогда как соответствующее уменьшение проективного покрытия растений наблюдается при 15-процентном содержании тяжелых нефтепродуктов. Реакция почвенных животных на углеводородное загрязне-

ние существенно меняется в зависимости от дозы токсиканта. Слабым загрязнением признается доза, не превышающая 10% от сухой массы подстилки, 20-процентная концентрация нефтепродуктов является средним загрязнением, сильным считается загрязнение, при котором концентрация нефтепродуктов более 20%.

Наибольшую устойчивость к углеводородному загрязнению, даже некоторое повышение численности, демонстрируют дождевые черви (*Eisenia nordenskioldi* Eisen и *Limbricus rubellus* Hoff.). Многоножки, пауки и насекомые образуют группу организмов, близких по степени реакции. Наиболее чувствительны к загрязнению нефтепродуктами почвенные моллюски. Полная элиминация этих почвенных животных наступает при концентрациях 1–3,5 мг/кг нефтепродуктов.

При средней загрязненности *Oligochaeta* также наиболее устойчивы, а моллюски – наименее. Концентрация 20% предельна для обеих групп почвенных животных.

Среди наиболее многочисленных отрядов насекомых особой устойчивостью при слабом загрязнении не выделяется ни одна группа. При среднем – преобладают имаго и личинки жуков (*Staphylinida*, *Carabidae*), а при сильном – личинки двукрылых.

Загрязнение нефтепродуктами приводит не только к сокращению численности, но и к обеднению состава мезофауны за счет таких малоустойчивых элементов, как почвенные моллюски, гусеницы совок, червецы, личинки мягкотелок, проволочников, долгоносиков.

На загрязненных территориях наблюдается смещение возрастной и размерной структур населения некоторых групп.

2.4. Проблемы идентификации нефтепродуктов в объектах окружающей среды

В России установлены ПДК для нефтепродуктов в природной и питьевой воде. Эта величина составляет 0,01 мг/л для керосина и 0,1–0,3 мг/л для нефти [97]. Нефтепродукты существенно отличаются от многих других органических загрязнителей окружающей среды тем, что это не один компонент, а сложная смесь множества разных соединений, к тому же не имеющая постоянного состава. Поэтому для надежной идентификации нефтепродуктов недостаточно определения одного какого-либо компонента или свойства. Необходимо определять совокупность компонентов и их соотношение.

Обычные методы определения нефтепродуктов – весовой, ИК- и УФ-фотометрический, люминесцентный методы – не позволяют установить природу определяемых веществ. Именно в расчете на эти методы было принято определение нефтепродуктов как суммы неполярных и малополярных соединений, растворимых в неполярных растворителях, например, в гексане [76; 77]. Для прямой идентификации нефтепродуктов необходи-

мы методы, позволяющие определить их свойства и состав с большой точностью. Такими методами, дающими возможность выявить количественный и качественный состав нефтепродуктов, являются газовая хроматография (ГХ) с селективным или неселективным детектированием, жидкостная хроматография (ЖХ), хромато-масс-спектрометрия (ХМС) и метод ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [98]. Проблема идентификации нефтепродуктов в окружающей среде имеет различные аспекты: во-первых, это идентификация источников нефтепродуктов при разливах, во-вторых, это отнесение определенных органических веществ в объектах окружающей среды к нефтепродуктам. В первом случае природа материала не вызывает сомнений, во втором – задача усложняется, так как многие вещества, присутствующие в природе в обычном состоянии, имеют структуру и свойства, близкие к структуре и свойствам нефтепродуктов.

Продукты вторичной переработки нефти, как и природная нефть, содержат олефиновые углеводороды, уайт-спирит, а также присадки различного характера. Все эти компоненты, а также их относительное содержание являются аналитическими признаками, которые могут быть использованы при решении задачи идентификации нефтепродуктов в различных объектах окружающей среды [79; 82]. Задача идентификации нефтепродуктов в почве усложняется еще и тем, что в ней присутствует большое количество рассеянного органического вещества, многие компоненты которого имеют структуру, настолько схожую с нефтепродуктами, что определение источника этих веществ крайне затруднено. А процесс изменения состава нефтепродуктов в почве делает решение задачи их определения еще более сложным [93; 94]. Таким образом, надежная идентификация соединений нефтяного происхождения, выделяемых из объектов окружающей среды, возможна только в случае детального определения их состава и сравнения результатов с известными геохимическими признаками нефтей, причем с учетом возможных пределов их изменения. В геохимии рассматриваются различные нефти, имеющие разное происхождение, возраст, состав и взятые из различных источников. В обычных условиях исследователи ставят перед собой задачу определения в природных объектах товарных нефтепродуктов, состав которых более однороден и изменения в природе предсказуемы [99]. При всем различии состава нефтей и нефтепродуктов, получаемых в результате переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах, имеется ряд характеристик, которые являются общими для всех типов веществ, относимых к нефтепродуктам. Это, в первую очередь, преобладание углеводородов определенного строения и наличие некоторых минорных, но важных для идентификации компонентов. Признаки, основанные на этих особенностях, обычно и служат для идентификации нефтей и нефтепродуктов в таких объектах, как почва, подземные грунтовые воды, поверхностные природные воды. Идентификация нефтепродуктов в зеленых частях растений имеет свои особенности. На данный

момент эта область наименее изучена. Иногда присутствие нефтепродуктов в пробах достаточно очевидно и легко устанавливается, в некоторых же случаях, особенно при низкой их концентрации, идентификация затруднена и приходится использовать больше признаков [100].

Основные структурные признаки, используемые в ГХ и ХМС для идентификации нефтепродуктов, следующие:

- характерный общий вид хроматограмм, «отпечаток пальцев» нефтепродуктов;
- наличие на хроматограммах пиков n -алканов;
- соотношение n -алканов с четным и нечетным количеством атомов C близко к единице;
- наличие определенных изоалканов, в частности пристана и фитана, соотношение n -алканов с четным и нечетным количеством атомов C близко к единице;
- соотношение пристана и фитана и соотношение ближайших к ним n -алканов $C_{19}H_{40}$ и $C_{20}H_{42}$;
- наличие биомаркеров (изопентанов, стеранов, тритерпанов и др.);
- преобладание метил- и алкилзамещенных моноциклических, бициклических и ароматических углеводородов и ПАУ по сравнению с незамещенными;
- распределение (профиль) полициклических ароматических углеводородов;
- характерный профиль ароматических серосодержащих соединений;
- определенное соотношение углеводородов, принадлежащих к разным группам (групповой состав);
- кратность превышения концентрации ПАУ над фоном.

Часто общий вид хроматограмм позволяет судить о присутствии нефтепродуктов в экстрактах, выделенных из объектов окружающей среды. Обычно хроматограммы нефтяных углеводородов имеют характерный вид:

- «горб» из неразделенных компонентов в разных частях хроматограммы;
- сплошная линейка пиков n -алканов, образующих плавное распределение с одним или несколькими максимумами, с возможным чередованием в некоторых местах интенсивности компонентов с четным и нечетным количеством атомов C ;
- наличие пиков пристана и фитана рядом с пиками n -алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$;
- в промежутках между пиками n -алканов – относительно малоинтенсивные пики изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Эти постоянные компоненты хроматограмм нефтепродуктов могут сильно варьировать, вплоть до отсутствия некоторых из них. В нефтепродуктах, подвергшихся старению, пики n -алканов могут быть лишь слегка намечены на «горбе» или просто отсутствовать. «Горбов» может быть несколько, если

проба состоит из смеси разных видов нефтепродуктов, например, дизельного топлива и смазочного масла. Такое часто бывает в случае оценки состава нефтепродуктов на территории, длительное время загрязняемой нефтеперерабатывающим комплексом. В общем же случае такой вид хроматограмм типичен для почв, расположенных вблизи НПК, и может считаться «отпечатком пальца» конкретного НПК. Пики, не вписывающиеся в эту картину, считаются принадлежащими другим соединениям и вычитаются из общей площади хроматограмм. Соотношение в пробе нормальных углеводородов и изоалканов зависит от степени старения и выветривания. Первыми подвергаются деградации *n*-алканы. Соотношение пристана и фитана и соотношение ближайших к ним *n*-алканов $C_{17}H_{36}$ и $C_{18}H_{38}$ также находятся в зависимости от старения и выветривания.

Для нефтяных углеводородов характерно наличие биомаркеров: изопренов, стеранов и др. Для нефтей и органического вещества с большим вкладом наземной растительности свойственно преобладание пристана над фитаном, для тех нефтей и органического вещества, исходным материалом которых являются морские организмы – преобладание фитана над пристаном.

Для идентификации нефтепродуктов также может использоваться и распределение полициклических ароматических углеводородов, так как техногенные ПАУ преимущественно представлены периконденсированными структурами (пирены, бензпирены и др.), в природных же ПАУ больше распространены структуры с ароматическими системами, включающими 5–6 циклов. Степень техногенности ПАУ оценивается как соотношение техногенных ПАУ к природным. Распределение ПАУ, соответствующее низкой температуре процесса их генезиса, характеризуется доминированием относительно низкомолекулярных ПАУ и преобладанием фенантрена и пирена, тогда как концентрация высокомолекулярных соединений мала. Соотношение фенантрен/антрацен составляет около 50, а флуорантен/пирен – около 0,3.

Таким образом, профиль ПАУ может служить основой для суждения об их происхождении, а величины соотношений фенантрен/антрацен и флуорантен/пирен позволяют судить о возможном источнике происхождения ПАУ.

С помощью селективного к сере ГХ-детектора можно получать хроматограммы – «отпечатки пальцев» серосодержащих соединений, так же как и углеводородов. Характерные хроматограммы таких соединений очень похожи для малосернистых, высокосернистых нефтей и загрязнений в реальных пробах. В результате выветривания исчезают лишь низкокипящие компоненты.

Эти хроматограммы, в отличие от хроматограмм углеводородов, практически не изменяются в результате действия микроорганизмов. Показано, что дибензотиофены и алкилдибензотиофены являются одними из наиболее стабильных компонентов нефти и нефтепродуктов в окружающей среде. Поэтому тиофеновые соединения наиболее интересны при анализе

сильно измененных выветрившихся нефтепродуктов и при идентификации источников загрязнения по методу «отпечатков пальцев».

ГХ и ХМС позволяют определять ряд индивидуальных соединений в пробе нефтепродуктов. В случае сравнительно легких фракций нефти и нефтепродуктов (примерно до C_{12}) этими методами можно почти полностью охарактеризовать состав смесей (методики PNA, PONA, PIONA и др.). В случае более тяжелых дистиллятов отдельные хроматографические пики соответствуют в основном *n*-алканам и некоторым изоалканам. Остальные нефтяные углеводороды элюируются в форме размытого пика, образованного суммой неразделенных органических соединений. Селективные ионные масс-хроматограммы, построенные по характеристическим ионам различных классов соединений, позволяют выделить ряд циклоалканов, ароматических углеводородов, насыщенных и ароматических серосодержащих соединений. Кроме того, на хроматограммах легко идентифицируются пики сравнительно часто встречающихся органических загрязнений, не относящихся к нефтепродуктам, таких как алкилфталаты, некоторые алкилфенолы, жирные кислоты и другие загрязнители. При использовании различных методов фракционирования (адсорбционная хроматография, ВЭЖХ, комплексобразование и др.) в узких фракциях можно еще более детально выявить состав углеводородов и гетероатомных соединений.

Обычно с помощью ГХ на первом этапе определяют следующие характеристики нефтепродуктов (или в общем и целом экстрагированной органики): распределение *n*-алканов и наличие и содержание некоторых изоалканов, в частности пристана и фитана. Метод ХМС позволяет дополнительно установить наличие и распределение тритерпанов и стеранов, характер неразрешенной сложной смеси углеводородов и серосодержащих соединений.

Для более детальной обработки анализируемых продуктов можно применять ГХ с селективным детектированием серосодержащих соединений и/или ХМС-анализ. Последний метод позволяет охарактеризовать групповой состав неразделенной сложной смеси в «горбе» по усредненному масс-спектру. Обычно определяется содержание алканов, циклоалканов с разным числом конденсированных циклов (от одного до семи), алкилбензолов, нафтенбензолов, алкилнафталинов с разным числом нафтовых циклов, алкилфенантронов, алкилантраценов и других ПАУ, алкилсульфидов, тиацикланов с разным числом нафтовых циклов, алкилтиофенов и множества других соединений, характерных для территорий, загрязненных нефтепродуктами, а также распределение по молекулярным массам ароматических углеводородов и гетероатомных соединений.

Таким образом, хотя компоненты или признаки, которые однозначно характеризовали бы данный продукт как нефтепродукт, не существуют, но, тем не менее, по совокупности признаков и структурных общностей метод

позволяет с большой точностью относить некоторые смеси веществ к нефтепродуктам. Так можно идентифицировать и источник загрязнений.

Так как взаимодействие в системе почва – растение является важным показателем экологической стабильности, пути распространения углеводородов техногенного происхождения в этой цепи представляют большой интерес. Сложности при анализе вытяжек из растений и почв возникают при отделении углеводородов естественного происхождения от техногенных углеводородов.

2.5. Влияние выбросов нефтеперерабатывающего комплекса на здоровье человека

В связи с ростом темпов и объемов промышленного производства промышленные зоны все чаще оказываются на территории проживания людей. Промышленные предприятия поставляют в атмосферу много химических веществ, ранее отсутствовавших в природе. Так как, согласно российскому законодательству, санитарная зона должна составлять не менее 5 км от здания цеха нефтепереработки, жилые дома должны располагаться не ближе 1,5–2 км от ограды завода. В нашей стране повсеместно нарушаются данные нормативы.

Кроме непосредственно нефтепродуктов, нефтеперерабатывающие заводы загрязняют почву, воздух и воду массой различных химических веществ, крайне токсичных и опасных для человека.

Так, например, бензол, длительное время воздействующий на человека, приводит к лейкемии.

Кадмий, выделяющийся в процессе дожигания нефти, провоцирует болезни почек и ослабление костей.

Угарный газ вызывает удушье, нарушает работу кровеносной системы.

Азотсодержащие соединения вызывают респираторные заболевания, серосодержащие – тошноту, раздражение слизистых оболочек, стойкое отравление.

Гидронитрат пероксиацетила, являющийся продуктом реакции углеводородов и оксида азота и непременным атрибутом работы нефтеперерабатывающего комплекса, обостряет астму, раздражает слизистую глаза.

Из вышеизложенного видно, что для качественной реализации задач экомониторинга и идентификации источника загрязнения необходимо использовать совокупность методов химического анализа и биологического. Наблюдение за состоянием окружающей среды и определение преобладающих групп растений и животных позволяет сделать ряд выводов о степени антропогенного пресса и источнике загрязнения.

Проведя анализ литературных данных, можно сделать вывод о том, что большое количество специалистов занимается исследованием влияния на почвы и растения, а также все группы животных аварийных разливов нефти, так как на сегодняшний момент нет методов, позволяющих добывать, перерабатывать и транспортировать нефть, исключив разливы, производственные утечки и потери при перевозке. Задача очистки газообразных выбросов и стоков также крайне трудно решается. Именно с этим связан интерес многих исследователей к проблеме ликвидации последствий разового попадания на почву и воду больших количеств сырой нефти и готовых топливных материалов. Исследования же влияния процессов переработки нефти и выбросов предприятий этого профиля посвящены в основном воздействию углеводородов на ферменты почв. Влияние же на растения, не считающиеся агрономически ценными, рассмотрено мало. Такие работы и их результаты чаще всего бывают закрытыми, данные о выбросах предприятия тщательно скрываются, такая информация является ведомственной. Так как переработка нефти – прибыльный бизнес и важная часть экономики многих стран, такие данные, как процентное содержание в газообразных выбросах тех или иных веществ, скрываются. Это связано с тем, что результаты анализов газообразных выбросов, содержания тех или иных веществ в стоках, оценка состояния объектов окружающей среды и анализ сточных вод современными методами дают возможность исследователям сделать выводы о типах и специфике технологических процессов, использующихся предприятием, а также о типе и качестве сырья для переработки, химических веществах, используемых на предприятии, и других параметрах переработки, которые являются коммерческой тайной. Согласно законодательству, предприятия, оказывающие негативное влияние на окружающую среду, должны компенсировать нанесенный ущерб в денежном эквиваленте и разрабатывать и устанавливать очистные сооружения, дающие возможность приблизить объем и токсичность выбросов к нормам, установленным правительством. Этот факт обуславливает крайне негативное отношение руководства предприятий – загрязнителей окружающей среды к проведению различного рода исследований их влияния на нее. Результаты этих исследований могут нанести им материальный ущерб, если будут использованы как доказательства несоответствия техпроцесса и выбросов нормам. Законодательно установлена плата за превышение разрешенного объема выбросов, и все предприятия в целях экономии стремятся доказать, что их выбросы эту норму не превышают. Для проведения исследований на территории предприятия, взятия проб сточных вод и газообразных выбросов необходимо получать специальное разрешение руководства, как и на сбор проб на земле, принадлежащей заводу, – это делает трудновыполнимой работу экологов. Очень небольшое количество руководителей готово пойти на сотрудничество.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Охрана окружающей среды; под. ред. А.С. Брылова, К. Штродки. – М.: Высшая школа, 1985. – 288 с.
2. Дедю, И.И. Экологический энциклопедический словарь / И.И. Дедю. – Кишинёв: Гл. ред. Молд. Сов. Энцикл., 1989. – 406 с.
3. Радионов, А.М. Техника защиты окружающей среды / А.М. Радионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. – М.: Химия, 1985. – 512 с.
4. Уорк, К. Загрязнение воздуха. Источники и контроль / К. Уорк, С. Уорнер. – М.: Мир, 1980. – 539 с.
5. Соколов, В.Е. Теоретические основы и опыт экологического мониторинга / В.Е. Соколов, Н.И. Базилевич. – М.: Наука, 1983. – 253 с.
6. Глазков, Е.Г. Промышленное загрязнение / Е.Г. Глазков. – Киев: Наукова думка, 1977. – 288 с.
7. Новиков, Г.А. Основы общей экологии и охраны природы / Новиков Г.А. – Л.: Просвещение, 1979. – 130 с.
8. Пиковский, Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде / Ю.И. Пиковский. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 202 с.
9. Экология и безопасность: справочник; под. ред. Н.Г. Рыбальского. – М.: ВНИИПИ, 1992. – 390 с.
10. Солнцева, Н.П. Добыча нефти и геохимические природные ландшафты / Н.П. Солнцева. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.
11. Кавнев, Г.М. Охрана воздушного бассейна на предприятиях нефтепереработки и нефтехимии в связи с переходом на новые экономические методы управления: тем. обзор / Г.М. Кавнев, Н.С. Моряков, В.К. Загвоздкин [и др.]. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1989. – 200 с.
12. Наметкин, С.С. Химия нефти / С.С. Наметкин – М.: Изд-во АН СССР, 1965. – 800 с.
13. Онучин, В.А. Основы природопользования / В.А. Онучин. – М.: Наука, 1978. – 312 с.
14. Вигдергауз, М.С. Химия нефти / М.С. Вигдергауз. – Куйбышев: Изд-во КГУ, 1983. – 52 с.
15. Каюкова, Г.П. Нефть и нефтепродукты – загрязнители почв / Г.П. Каюкова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – Т. 24. – № 5. – С. 37-43.
16. Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 267 с.
17. Вредные вещества в промышленности; под ред. засл. деят. науки, проф. Н.В. Лазарева. – Ч. 1. – Изд. № 6. – Л.: Химия, 1971. – 832 с.
18. Попов, Н.С. Химия нефти и газа / Н.С. Попов. – Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1960. – 205 с.
19. Карцев, А.А. Основы геохимической нефти и газа / Карцев А.А. – М.: Недра, 1969. – 201 с.
20. Вредные химические вещества; под. ред. В.А. Филова – Л.: Химия, 1990. – 732 с.
21. ГОСТ 7.1.4.01-80. Общие требования к определению нефтепродуктов в природных и сточных водах. – М.: Госстандарт, 1983. – 8 с.

22. Вайсберг, А. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик [и др.]. – М.: Иностранная литература, 1985. – 518 с.
23. Эльтерман, Б.М. Охрана окружающей среды на химических и нефтехимических предприятиях / Б.М. Эльтерман. – М.: Химия, 1985. – 160 с.
24. Яковлев, В.С. Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды / В.С. Яковлев. – М.: Химия, 1987. – 152 с.
25. Тинсли, И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде / И. Тинсли. – М.: Наука, 1983. – 200 с.
26. Белов, П.С. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа / П.С. Белов, И.А. Голубева, С.А. Низова. – М.: Химия, 1991. – 256 с.
27. Ровинский Ф.Я. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов / Ф.Я. Ровинский, Т.А. Теплицкая, Т.А. Алексеева. – Л.: Гидрометиздат, 1998. – 224 с.
28. Бродский, Е.С. Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов / Е.С. Бродский. – М.: Наука, 1985. – 267 с.
29. Розанов, Б.Г. Живой покров Земли / Б.Г. Розанов. – М.: Педагогика, 1989. – 147 с.
30. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв; под ред. Д.С. Орлова, В.Д. Васильевской. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1994. – 150 с.
31. Гришина, А.А. Организация и проведение исследований для экологического мониторинга / А.А. Гришина, Г.Н. Копчик, Л.В. Моргун. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 214 с.
32. Практикум по агрохимии; под. ред. В.Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.
33. Ливчак, И.Ф. Охрана окружающей среды / И.Ф. Ливчак, Ю.В. Воронов. – М.: Стройиздат, 1988. – 199 с.
34. Одум, Ю. Основы экологии / Ю. Одум. – М.: Наука, 1975. – 160 с.
35. Полищук, Ю.М. Геостатистический анализ пространственных изменений химического состава нефтей в зависимости от нефтепоисного районирования / Ю.М. Полищук, И.Г. Ященко // Геоинформатика. – 2005. – № 1. – С 19-24.
36. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды; под. ред. Г.А. Арановича, Ю.Н. Коршунова, Ю.С. Ляликова. – Л.: Судостроение, 1979. – 648 с.
37. Справочник ПДК; под. ред. А.В. Смирнова. – Л.: Судостроение, 1986. – 435 с.
38. Бейгельдруд, Г.М. Конструкция оборудования комплекса очистки нефтесодержащих сточных вод нефтетанкерного терминала / Г.М. Бейгельдруд. – Дубна: НПО «Перспектива», 2001. – 23 с.
39. Чижов, Б.Е. Деградационно-восстановительная динамика лесных фитоценозов после нефтяного загрязнения / Б.Е. Чижов, А.И. Захаров, Г.А. Гаркунов // Леса и лесное хозяйство Западной Сибири. – Тюмень: Изд-во ТГУ, 1998. – Вып. 6. – С. 160-172.
40. Сусликов, В.Л. Геохимическая экология / В.Л. Сусликов. – М.: Гелиос АРВ, 1999. – 409 с.

41. Методические рекомендации по контролю загрязнения почв; под ред. Н.Г. Черникова. – М.: Гидрометиздат, 1984. – Ч. 2. – 29 с.
42. Унифицированные методы исследования качества вод. Совещ. рук. водохоз. органов стран – членов СЭВ. – М.: СЭВ, 1977. – 359 с.
43. Бейсова, М.П. Инструментальные методы определения нефтепродуктов в природных водах / М.П. Бейсова, С.Г. Мелькановицкая. – М.: ВИЭМС, 1977. – 42 с.
44. Сироткина, Е.Е. Полипропиленовые волокнистые материалы для сорбции нефти и нефтепродуктов с поверхности воды / Е.Е. Сироткина, Л.Ю. Новоселова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2005. – № 10. – С. 14-21.
45. Герасимова, Н.Н. Низкомолекулярные азотсодержащие основания нефтей, различающихся содержанием серы / Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 122-126.
46. Полищук, Ю.М. Высоковязкие нефти: анализ пространственных и временных изменений физико-химических свойств / Ю.М. Полищук // Нефтегазовое дело. – 2005.
47. Государственный реестр методик количественного химического анализа, допущенных для целей государственного экологического контроля и мониторинга. – Минприроды РФ, 1995. – 44 с.
48. Арканова, И.А. Водоотводящие системы промышленных предприятий / И.А. Арканова. – Челябинск: Изд-во Ю-УрГУ, 1998. – 69 с.
49. Кахаткина, М.И. Состав гумуса пойменных почв, загрязненных нефтью / М.И. Кахаткина // Рациональное использование почв и почвенного покрова Западной Сибири: сб. науч. тр. – Томск: Изд-во ТГУ, 1986. – С. 134-137.
50. Ильинский, В.В. Азотно-фосфорные удобрения для биодegradации нефтяных углеводородов в морской среде / В.В. Ильинский, М.В. Семянко, С.Г. Юферова [и др.] // Вестник МГУ. – Сер. «Биология». – 1991. №2. – С. 63-67.
51. Герасимова, Н.Н. Распределение и состав гетероорганических соединений в нефтях из верхнеюрских отложений Западной Сибири // Нефтехимия. – 2005. Т. 45. – № 4. – С. 243-251.
52. Исмаилов, Н.М. Микробиология и ферментативная активность в нефтезагрязненных почвах / Н.М. Исмаилов; под ред. М.А. Глазовской // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 42-56.
53. Певнева, Г.С. Ароматические углеводороды в монгольских нефтях / Г.С. Певнева, А.К. Головкин, Е.В. Иванова [и др.] // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, – № 5. – С. 323-330.
54. Банников, А.Г. Охрана природы / А.Г. Банников, А.К. Рустамов, А.А. Вакулин. – М.: Изд-во Академии Наук, 1985. – 2-е изд. – 240 с.
55. Берне, Ф. Водоочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения / Ф. Берне, Ж. Кордоне; под ред. И.А. Роздина и Е.И. Хобаровой. пер. с фр. – М.: Химия, 1997. – 288 с.
56. Васильева, И.А. Экологический мониторинг / И.А. Васильева – М.: СЭС, 1997. – 127 с.
57. Дегтярев, В.В. Охрана окружающей среды / В.В. Дегтярев. – М.: Транспорт, 1989. – 216 с.

58. Zaalishvili, G. Ungrekhelidze et al. Plant potential for detoxification (review) / G. Zaalishvili, D. Khatishashvili, // Appl. Biochem. Microbiol. – 2000. – V. 36. – P. 443-451.
59. Братцев, А.П. Поглощение нефти и нефтепродуктов торфяными почвами / А.П. Братцев // Влияние геологоразведочных работ на природную среду Большеземельской тундры. – Сыктывкар, Тр. Коми науч. центра УрО АН СССР. 1988. – № 90. – С. 29-35.
60. Кислицина, В.Л. Методика определения целлюлозной активности почв / В.Л. Кислицина // Микробиологические и биохимические исследования почв. – Киев: Урожай, 1971. – С. 111-115.
61. Козлов, К.А. Биологическая активность почв / К.А. Козлов // Изв. АН СССР. Сер. «Биол. науки». – 1996. – №5. – С. 719-733.
62. Мишустин, Е.Н. Ценозы почвенных микроорганизмов / Е.Н. Мишустин // Почвенные организмы как компонент биогеоценоза. – М.: Наука, 1984. – С. 5-24.
63. Гузев, В.С. Кинетика и микроморфологические особенности процесса разрушения целлофана в почве / В.С. Гузев, Н.Н. Семенюк, С.В. Левин // Микробиология. – 1998. – №6. – С. 842-850.
64. Анализ объектов окружающей среды; под ред. Р. Сонниаси. – М.: Мир, 1993. – 80 с.
65. Холлуэй, М. Загрязнение берега / М. Холлуэй // В мире науки. – 1991. – № 12. – С. 84-87.
66. Каюкова, Г.П. Сравнение составов тяжелой Мордово-Кармальной нефти и Сугушлинского битума, экстрагированного из битуминозных песчаников пермских отложений на территории Татарстана / Г.П. Каюкова [и др.] // Нефтехимия. – 1994. – № 6. – С. 503-505.
67. Петров, А.А. Биомаркеры и геохимия процессов нефтеобразования / А.А. Петров, О.А. Арефьев // Геохимия. – 1990. – № 5. – С. 704-710.
68. Moldovan, J.M. Application of biological marker technology to bioremediation of refinery by-products / J.M. Moldovan, J. Dahl, M.A. Caffrey // Energy Fuels. – 1995. – № 9. – P. 155-161.
69. Chainea, C.H. Oudot Land treatment of oil – based drill cuttings in an agricultural soil / C.H. Chainea, G.L. Morel // Journal of Environmental Quality. – 1996. – V. 25. – № 4. – P. 858-859.
70. Boyles, D.T. Biodegradation of topped Kuwait crude / D.T. Boyles // Biotechnol. Lett. – 1984. – V. 6. – № 1. – P. 31-33.
71. Каюкова, Г.П. Нефть и нефтепродукты – загрязнители почв / Г.П. Каюкова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – Т. 24. – № 5. – С. 37-43.
72. Новиков, Г.А. Основы общей экологии и охраны природы / Г.А. Новиков. – Л.: Просвещение, 1979. – 130 с.
73. Ляпина, Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов / Н.К. Ляпина. – М.: Наука, 1984. – 345 с.
74. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. – СПб.: Изд-во «Крисмас+», 1998. – 213 с.

75. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – СПб.: Изд-во «Анатолия», 2000. – 250 с.

76. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 302 с.

77. Артемьева, Т.И. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем / Т.И. Артемьева, А.К. Жеребцов, Т.М. Борисович. – М.: Наука, 1988. – 180 с.

78. Лукашенко, И.М. Масс-спектрометрический метод анализа продуктов с высоким содержанием ненасыщенных соединений / И.М. Лукашенко, А.А. Полякова, Е.С. Бродский [и др.] // Нефтехимия. – 1968. – №1. – С. 127-132.

79. Одинцова, Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязненных геосистем / Т.А. Одинцова // Моделирование стратегии и процессов освоения георесурсов: сб. докладов. – Пермь: Горный институт УрО РАН, 2003. – С. 241-245

80. Солнцева, Н.П. Влияние добычи нефти на почвы Большеземельской тундры / Н.П. Солнцева // Проблемы экологии при освоении газовых и нефтяных месторождений Крайнего Севера. – М.: Наука, 1998. – С. 15-54.

81. Полякова, А.А. Масс-спектрометрический метод анализа синтетических алкилбензолов / А.А. Полякова, И.М. Лукашенко, Е.С. Бродский [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1967. – № 9. – С. 57-63.

82. Arctic pollution issues: a state of Arctic environmental report. – Oslo, 1997. – 171 p.

83. Риклефс, Р. Основы общей экологии / Р. Риклефс. – М.: Наука, 1979. – 219 с.

84. Методические рекомендации по определению и введению в действие экологических нормативов в целях охраны атмосферного воздуха, включая перечень таких нормативов (промежуточный отчет). – Фонды НИИ «Атмосфера», 2001. – 149 с.

85. Гудериан, Р. Загрязнение воздушной среды / Р. Гудериан. – М.: Мир, 1979. – 200 с.

86. Илькун, Г.М. Загрязнители атмосферы и растения / Г.М. Илькун. – Киев: Наукова думка, 1978. – 247 с.

87. Меннинг, У.Дж. Биомониторинг атмосферы с помощью растений / У.Дж. Меннинг, У.А. Федер. – Л.: Гидрометеиздат, 1985. – 144 с.

88. Николаевский, В.С. Современное состояние проблемы газоустойчивости растений / В.С. Николаевский // Уч. зап. Пермского университета. – 1999. – №2. – С. 115-131.

89. Нормативы качества окружающей природной среды. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в воздухе зон произрастания лесобразующих древесных пород. – М.: Наука, 1995. – 8 с.

90. Артемьева, Т.И. Комплексы почвенных животных и вопросы рекультивации нефтезагрязненных территорий / Т.И. Артемьева. – М.: Наука, 1989. – 269 с.

91. Симаков, Ю.Г. Живые приборы / Ю.Г. Симаков. – М.: Знание, 1986. – 176 с.

92. Бродский, Е.С. Системный подход к идентификации органических соединений в сложных смесях загрязнителей окружающей среды / Е.С. Бродский // Журнал аналитической химии. 2002. – Т. 57. – № 6. – С. 585-591.

93. Бродский, Е.С. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью ГЖХ и ХМС / Е.С. Бродский, И.М. Лукашенко, Г.А. Калинин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2002. – Т. 57. – № 6. – С. 592-596.

94. Пиковский, Ю.И. Экспериментальные исследования трансформации нефти в почвах / Ю.И. Пиковский // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л.: 1985. – С. 145-156.

95. Никифорова, Е.М. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Валдайской возвышенности / Е.М. Никифорова, Т.А. Теплицкая // Почвоведение. – 1979. – № 9. – С. 13-15.

96. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. – СПб.: Изд-во «Крисмас+», 1998. – 213 с.

97. Хмельницкий, Р.А. Масс-спектрометрия загрязнений окружающей среды / Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. – М.: Химия, 1990. – 182 с.

98. Бродский, Е.С. О применении внутренних стандартов в многокомпонентном органическом анализе / Е.С. Бродский // Заводская лаборатория. – 1999. – Т. 65. – №8. – С. 66-70.

99. Филина, О.Н. Исследования состава органических загрязнений в низовьях р. Днепр (Херсонская обл.) / О.Н. Филина, И.М. Лукашенко, Г.А. Калинин [и др.] // Экологическая химия. – 1998. – Т. 7. – № 4. – С. 250-258.

100. Бродский, Е.С. Антропогенное загрязнение и самоочищение р. Оки / Е.С. Бродский [и др.] // Токсикологический вестник, 1998. – № 3. – С. 21-26.