

На правах рукописи

Андреева Татьяна Анатольевна

ИНТЕГРАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ  
ХИМИЧЕСКОГО И БИОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ ТАЕЖНОЙ ЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

03.00.27 – почвоведение

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Томск – 2005

Работа выполнена на кафедре почвоведения и экологии почв  
Томского государственного университета

Научный руководитель: доктор биологических наук  
Середина Валентина Петровна

Официальные оппоненты: доктор сельскохозяйственных наук  
Титова Эльза Владимировна

кандидат биологических наук  
Воробьев Сергей Николаевич

Ведущая организация: Институт почвоведения и агрохимии  
СО РАН

Защита состоится 29 ноября 2005г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.09 в Томском государственном университете по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «25» октября 2005 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор биологических наук

С.П. Кулижский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследований.** Увеличение объемов добычи нефти на территории Западной Сибири приводит к усилению техногенной нагрузки на все компоненты экосистемы, в том числе и на почвы. Во многих нефтегазоносных районах сложилась крайне неблагоприятная экологическая ситуация, которая с каждым годом ухудшается из-за учащающихся аварий на нефтепроводах. В настоящее время нефть и нефтепродукты признаны приоритетными загрязнителями окружающей среды (Пиковский Ю.И., 1993; Солнцева Н.П., 1982, 2002). Под воздействием нефтяных потоков в почве происходят глубокие и часто необратимые изменения свойств, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля. Поскольку компоненты почвенной системы взаимосвязаны, то при изучении посттехногенных трансформаций почв необходим комплексный подход. В последнее время основное внимание уделяется разработке новых методов рекультивации нефтезагрязненных почв, в то время как региональных комплексных исследований по влиянию нефти на всю совокупность почвенных параметров проводится недостаточно. Поэтому интегральная оценка уровня нагрузки и состояния экосистем приобретает особую актуальность.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – дать интегральную оценку воздействия нефтяного загрязнения на основные параметры химического и биологического состояния почв в условиях гумидного почвообразования.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить специфику формирования и дать общую характеристику почв, распространенных на территории месторождений углеводородного сырья.
2. В природных условиях и в модельных экспериментах исследовать процессы, протекающие в почвах, загрязненных нефтью, установить их интенсивность и направленность.
3. В полевом модельном эксперименте выявить закономерности изменения биологических показателей почв под влиянием различных доз нефти.
4. Дать интегральную характеристику изменения основных почвенных параметров при техногенном загрязнении нефтью и выделить критерии оценки.

**Научная новизна работы.** Впервые выполнена разносторонняя комплексная оценка влияния нефтяного загрязнения на параметры химического и биологического состояния почв. Изучен широкий спектр показателей фоновых и загрязненных нефтью почв, как в природных условиях, так и в модельных экспериментах (полевых, лабораторных). Выявлена интенсивность и направленность трансформационных изменений свойств почв под воздействием нефтяных потоков применительно к конкретным ландшафтам в условиях гумидного почвообразования. С учетом специфики данного региона для нефтезагрязненных почв определен набор наиболее информативных параметров, на основе которых предложен интегральный показатель химического состояния почв (ИПХС).

**Теоретическая и практическая значимость.** Диссертационная работа расширяет существующие представления об особенностях воздействия нефтяного загрязнения на почвы, а также вносит вклад в решение теоретических вопросов посттехногенного почвообразования.

Результаты исследований могут быть использованы научными и природоохранными организациями при мониторинге и диагностике состояния почв, подверженных нефтяному загрязнению, оценке степени воздействия на окружающую среду, при разработке новых методов рекультивации почв, а также при экологическом нормировании загрязнения почв нефтью. Полученные материалы в настоящее время используются в учебном процессе при чтении курса лекций по химии почв и биогеохимии в Томском государственном университете.

**Вклад автора.** При личном участии автора выполнены все полевые исследования, включая закладку модельных экспериментов. Автору принадлежит определение всех химических показателей почв, состава гумуса, азота, гранулометрического состава, оценка фитотоксичности почв, а также интерпретация всех полученных данных и их статистическая обработка.

**Положения, выносимые на защиту.**

1. Характер трансформационных изменений основных параметров химического состояния почв под воздействием нефтяного загрязнения определяется спецификой их геохимической обстановки и положением в ландшафте.
2. Посттехногенные преобразования параметров химического и биологического состояния почв при нефтяном загрязнении обусловлены дозами поллютанта и длительностью его воздействия.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на Международных научных и научно-практических конференциях: «Геоэкологические проблемы почвоведения и оценки земель» (Томск, 2002), ConSoil 2003 - 8<sup>th</sup> International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil (Belgium, 2003), 14th Annual Meeting of SETAC Europe «Environmental Science Solutions. A Pan-European Perspective» (Prague, 2004), «Экология и биология почв» (Ростов-на-Дону, 2004), «Экологические проблемы инженерного образования» (Томск, 2004); на Всероссийских конференциях: «Проблемы региональной экологии» (Томск, 2000), «Человек и почва в XXI веке» (Санкт-Петербург, 2004), «Современные проблемы почвоведения Сибири и оценки земель» (Томск, 2005), а также на конференции молодых учёных и специалистов «Региональные проблемы экологии и природопользования» (Томск, 1999), научной конференции «Биолого-почвенный факультет: прошлое, настоящее и будущее» (Томск, 2003).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 научных работ.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения; содержит 30 таблиц, 21 рисунок. Список литературы включает 180 источников, в том числе 12 иностранных.

Автор глубоко признателен за помощь в работе и поддержку своему научному руководителю д.б.н. В.П. Серединой, выражает искреннюю благодарность Н.Ф. Протопопову, К.С. Козлову, Н.К. Смирновой, Т.П. Алексеевой, всем сотрудникам кафедры почвоведения и экологии почв Томского государственного университета.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка техногенного воздействия нефти на основные химические и биологические показатели почв дана на основании полевых и экспериментальных исследований на территории нефтегазоносных районов Томской области. Объектами изучения послужили фоновые (незагрязненные) и загрязненные нефтью почвы. Фактический материал, на основе которого выполнена диссертационная работа, получен в комплексных инженерно-экологических исследованиях (1999-2001гг.), проводимых предприятием «ТомскНИПИнефть», в которых автор принимала участие, в лабораторных и полевых модельных экспериментах с искусственным загрязнением почв нефтью (2003-2004гг.). В работе приводится характеристика более 30 почвенных разрезов. В общей сложности отобрано 255 индивидуальных образцов почв, сделано 28 видов различных анализов.

В основу решения поставленных задач положен комплексный подход, а также применены методы: сравнительно-географический, сравнительно-аналитический, полевой, методы моделирования и математической статистики. Почвенно-экологическое обследование территории нефтегазовых месторождений осуществлялось методом маршрутов и ключевых участков.

Влияние загрязнения нефтью в природных условиях изучали с помощью сопоставления свойств загрязненных почв с их фоновыми аналогами. При этом соблюдалось требование максимальной однородности факторов почвообразования – почвообразующих пород, элементов рельефа и характера растительности. Для изучения влияния различных доз нефти на кислотно-основные, окислительно-восстановительные свойства и катионообменную способность проведены модельные опыты с искусственным загрязнением сырой нефтью аллювиальной луговой, аллювиальной слоистой, дерново-подзолистой и подзолистой грунтово-глееватой почв. Перед закладкой опытов в почве были отобраны крупные корни растений. Почва была растерта, просеяна через сито с диаметром 2 мм и помещена в сосуды по 200г в каждый. Схема опыта включала следующие варианты: контроль (без нефти), 5% нефти, 25% нефти. Повторность опыта четырёхкратная. На протяжении всего опыта сосуды с почвой находились в оптимальных гидротермических условиях (температура 25°C, влажность 60% ПВ). Образцы для анализа отбирались в следующие сроки: 10, 30, 45 и 90 дней. Фитотоксичность почвы оценивали с помощью тест-растения пшеницы.

В естественных условиях с целью изучения влияния различных доз нефти на биологические свойства почвы был заложен полевой модельный эксперимент. Опытные площадки размером 1м<sup>2</sup> поверхностно загрязнялись товарной нефтью. Схема опыта включала следующие варианты: контроль (без нефти), 2,5, 5, 10, 15 кг/м<sup>2</sup> нефти. Повторность опыта трехкратная. В качестве контрольного варианта служила незагрязненная аллювиальная дерновая почва. Почвенные образцы для анализа отбирали на глубину 0-20 см через 3, 10 дней и 1, 3, 15 месяцев после закладки опыта. Фитотоксичность почвы оценивали по изменению фитомассы растений относительно контроля.

Лабораторно-аналитические исследования (рН водный, рН солевой, ОВП, гидролитическая кислотность, сумма обменных оснований, обменный кальций, магний, емкость катионного обмена) выполнены с использованием общепринятых в почвоведении методов (Аринушкина Е.В., 1970; Агрохимические методы..., 1975). Обменную кислотность определяли по Соколову, натрий обменный – по Гедройцу, калий обменный – по Масловой (Важенин И.Г., 1975), калий необменный – по Гедройцу, калий водорастворимый – в водной вытяжке (1:5), азот валовой – по методу Гинзбург, фракционный состав азота – по Воробьеву в модификации Шконде и Королевой, углерод органического вещества – по методу Тюрина, фракционно-групповой состав гумуса – по методу Тюрина в модификации Пономаревой и Плотниковой (1968). Гранулометрический состав определяли пирофосфатным методом по Качинскому (Качинский, 1958). Бактерий аммонификаторов определяли методом посева на МПА; микроорганизмов, разлагающих минеральные формы азота – методом посева на КАА, углеводородокисляющих микроорганизмов – методом посева на синтетическую среду Мюнца. Активность ферментов - по методам Галстяна (1974, 1978). Нефтепродукты - методом ИК-спектрофотометрии. Микробиологические показатели определяли в лаборатории НИИББ, почвенные ферменты - в лаборатории СибНИИТ СО РАСХН, содержание нефтепродуктов в почве определяли в лаборатории ОГУ «Облкомприрода».

Для проведения статистической обработки цифровой материал модельных экспериментов был сгруппирован в каждой почве по срокам и сведен в матрицы. Проверка на нормальность распределения признаков проводилась с помощью критериев Колмогорова-Смирнова, Лиллиефорса, Шапиро-Уилки, а также с помощью гистограмм. В связи с тем, что большинство признаков имеет ненормальное распределение, в данной работе

применялись непараметрические методы статистики. Статистическая обработка данных производилась в табличном процессоре Microsoft Excel 2002 и пакете STATISTICA 6.0.

## 2. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЧВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

**2.1. Экологические условия формирования почв.** В соответствии с почвенно-географическим районированием (1962) территории исследованных нефтепромыслов относятся к подзонам средней и южной тайги Западной Сибири. В подразделе на основании исследований многих авторов рассмотрены геологическое строение, рельеф, почвообразующие породы, климат и растительность данной территории. Равнинный слабоволнистый рельеф, тяжелый гранулометрический состав почвообразующих пород, положительный водный баланс, слабый поверхностный сток способствуют повышенному гидроморфизму почв и широкому развитию процессов болотообразования.

**2.2. Свойства почв фоновых территорий.** Почвенный покров исследуемой территории месторождений углеводородного сырья сложен, разнообразен и представлен следующими типами почв (Классификация почв..., 1979): подзолистыми, болотно-подзолистыми, дерново-глеевыми, болотными и аллювиальными. В соответствии с классификацией почв России (1997) данные почвы отнесены к отделам текстурно дифференцированных, альфегумусовых, элювиальных, глеевых и аллювиальных почв (Корреляция почвенных классификаций, 2005). Степень дренированности ландшафта связывает все автоморфные, полугидроморфные и гидроморфные почвы в единый эволюционно-генетический ряд. Основные географические закономерности пространственного распределения компонентов почвенного покрова определяются характером гранулометрического состава отложений и степенью дренированности территории. Специфичность почвообразования в условиях средней и южной тайги Западной Сибири отмечена в работах К.А. Уфимцевой (1974), Н.А. Караваевой (1973; 1982), И.М. Гаджиева (1976; 1988), Л.И. Герасько (1980), А.Г. Дюкарева (2003). Почвенный покров месторождений углеводородного сырья юго-восточной части Западно-Сибирской равнины характеризуется широким распространением почв с контрастно дифференцированным по составу и свойствам профилем. В подзоне средней тайги он сформирован генетически сопряженными рядами глееподзолистых и подзолистых почв. В составе почвенного покрова южной тайги при зональном сочетании дерново-подзолистых, торфяно-подзолисто-глеевых и торфяных почв широкое распространение имеют дерново-подзолистые остаточного-гумусовые, а на карбонатных глинах – дерново-глеевые почвы с различной сохранностью гумусового профиля. Заболоченность трех почвенно-географических подзон тайги нарастает к северу, но наиболее обширные по площади ареалы болотных почв и наибольшая мощность торфяных залежей характерны для южной подзоны. На примере описаний почвенных разрезов в работе рассмотрены особенности морфологии, гранулометрический состав, физико-химические свойства и процессы, протекающие во всех основных типах почв, распространенных на территории месторождений углеводородного сырья. Для большинства исследуемых почв характерна слабокислая и кислая реакция среды, значительная величина гидrolитической кислотности, невысокое содержание обменных катионов, среди которых присутствуют обменные водород и алюминий. Исключение составляют почвы, сформированные на карбонатных породах.

## 3. ОЦЕНКА ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТИ НА МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ

**3.1. Морфологический облик и гранулометрический состав техногенно загрязненных почв.** Трансформация морфологических характеристик и гранулометрический состав почв, загрязненных нефтью, рассмотрены на примере ряда сопряженных фоновых – загрязненных разрезов подзолистых и аллювиальных почв. Изменения морфологических признаков определяются глубиной просачивания нефти, которая зависит от типовой принадлежности почв и их гранулометрического состава. Определенной защитой от проникновения основной массы нефти в самые нижние части почвенного профиля являются геохимические барьеры - органогенные и иллювиальные горизонты. Окраска горизонтов, подвергшихся загрязнению нефтью, становится более темной, изменяется характер границ между горизонтами: возникает волнистость, языковатость, при сильном загрязнении границы могут быть размыты. В подзолистых почвах ослабевает типичная элювиально-иллювиальная дифференциация профиля. В загрязненных нефтью горизонтах аллювиальных почв происходит усиление процессов оглеения. Длительное воздействие разливов нефти, особенно в восстановительных условиях среды, способствует разрушению крупных частиц, что проявляется в уменьшении песчаных фракций и крупной пыли и увеличении количества тонкодисперсных частиц.

**3.2. Влияние нефтяного загрязнения на основные химические показатели почв.** В почвах зоны нефтяного загрязнения происходит реализация характерных трендов преобразования отдельных химических свойств. Нефть, попадая в почву с определенными кислотно-основными условиями, нарушает равновесие естественных процессов, что приводит к изменению системы почвенных характеристик. При техногенном загрязнении нефтью и в подзолистых, и в аллювиальных почвах наблюдается сдвиг реакции среды в сторону подщелачивания, снижение величины гидrolитической кислотности (рис. 1). Рассматривая профильное изменение кислотно-основных свойств почв, можно отметить, что верхние горизонты по сравнению с

иллювиальными более устойчивы к воздействию загрязнителя, поскольку их кислотные характеристики имеют меньший диапазон отклонений от фоновых значений.

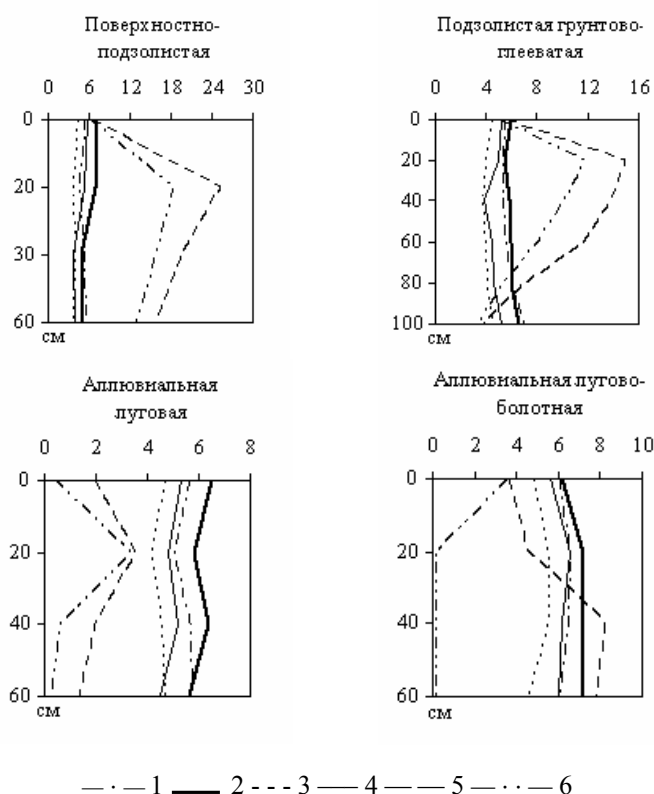
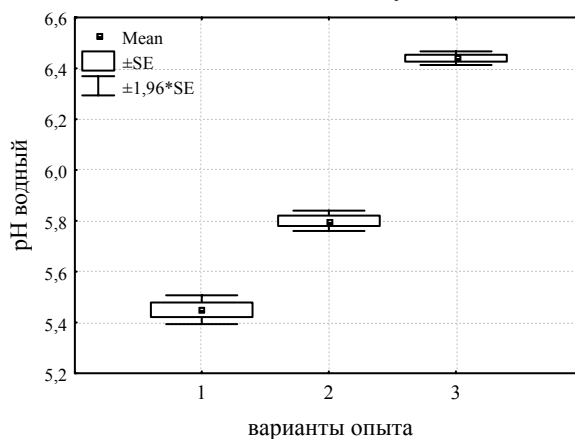


Рисунок 1 – Влияние нефти на кислотно-основные свойства подзолистых и аллювиальных почв

Условные обозначения: 1, 3, 5 – соответственно рН водный, рН солевой и гидролитическая кислотность (мг-экв/100г) (фон); 2, 4, 6 – то же (загрязнение нефтью)

В условиях лабораторного моделирования под воздействием нефтяного загрязнения отмечается та же тенденция изменения кислотно-основных свойств как аллювиальной, так и подзолистой почвы (рис. 2). Статистически значимое влияние нефти прослеживается во все сроки опыта в варианте с 25% загрязнением. Сдвиг реакции среды обусловлен разбавлением почвенного раствора нефтью, имеющей нейтральную или слабощелочную реакцию, а также гидролизом углекислых солей натрия в растворе с образованием слабой угольной кислоты и сильного основания. В почвах разных типов почвообразования при длительных сроках воздействия поллютанта сохраняются повышенные значения актуальной и потенциальной кислотности.



1- контроль, 2 – 5 % нефти, 3 – 25 % нефти

Рисунок 2 - Влияние различных доз нефти на величину рН водной вытяжки (аллювиальная луговая почва)

Нефтяное загрязнение способствует усилению восстановительных процессов в аллювиальных почвах, в отдельных случаях даже приводит к смене первоначально окислительной обстановки на восстановительную. В

начальный период после загрязнения (10 дней) окислительно-восстановительные условия в аллювиальной слоистой почве изменяются от интенсивно окислительных в контроле до умеренно-окислительных при 5% загрязнении и слабо окислительных при 25% загрязнении нефтью. По истечении 90 дней эксперимента величина ОВП характеризует обстановку в варианте с сильной степенью загрязнения (25%) как слабо восстановительную (363 мВ). При загрязнении аллювиальной луговой почвы нефтью как в вариантах с 5% загрязнением, так и в вариантах с 25% загрязнением также происходит значительное снижение величины ОВП. Это обусловлено различными причинами: увеличением количества органических веществ в условиях повышенного увлажнения и ухудшением аэрации (при заполнении порового пространства почв загрязнителем), возникновением специфических реакций между поллютантом и вмещающей почвенной массой.

Важным диагностическим признаком при воздействии на почвы гидрофобного комплексного загрязнителя (нефти) является изменение состава почвенного поглощающего комплекса (ППК). В почвах подзолистого типа, занимающих автономные позиции в ландшафте, радиальная составляющая в миграции загрязнителя имеет первостепенное значение, поэтому трансформация ППК зависит от количества и состава поллютанта и миграции продуктов его распада внутри почвенного профиля. В почвах подчиненных ландшафтов кроме радиальной имеет место латеральная миграция поллютанта, приводящая к усилению нефтяной нагрузки на почвы аккумулятивных позиций ландшафта. В почвах разной типовой принадлежности при длительном загрязнении их нефтью наблюдается увеличение количества поглощенных катионов и ёмкости катионного обмена (ЕКО). Вследствие реализации в почвах обменных процессов катионы нефтяной эмульсии становятся частью равновесной системы ППК - почвенный раствор и активно участвуют в изменении соотношения обменных катионов в почве. Особенностью нефтезагрязненных почв в посттехногенный период является их осолонцевание, что подтверждается появлением в составе ППК обменного натрия (рис. 3).

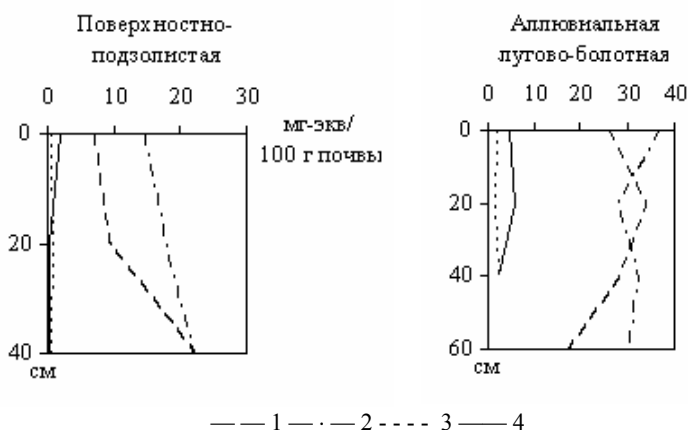


Рисунок 3 – Изменение катионообменных свойств почв под влиянием нефти

Условные обозначения: 1, 3 – соответственно сумма обменных катионов и обменный натрий (фон), 2, 4 – то же (загрязнение нефтью)

В верхних минеральных горизонтах подзолистых почв содержание обменного натрия достигает 6,0% от ЕКО, в аллювиальных почвах – 10% от ЕКО, что позволяет отнести их к техногенным аналогам слабосолонцеватых почв.

В модельных экспериментах установлено, что в начальный период времени после загрязнения (10 дней) как в подзолистой, так и в аллювиальной почве под влиянием высокой дозы нефти (25%) статистически значимо уменьшается количество обменных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) и величина емкости катионного обмена, снижается степень насыщенности почв основаниями. Это обусловлено образованием на поверхности агрегатов гидрофобных пленок, которые блокируют обменные центры в ППК. Постепенно углеводороды нефти подвергаются микробиологическому и иному окислению, что способствует возобновлению обменных реакций в почве (рис. 4).

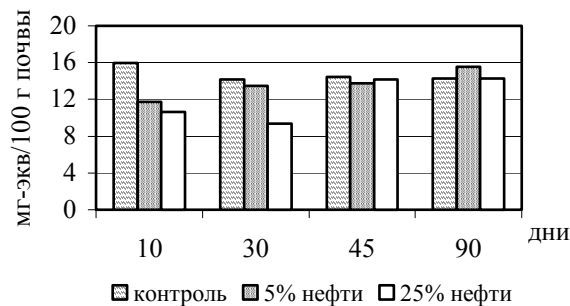


Рисунок 4 – Влияние различных доз нефти на величину суммы обменных катионов (аллювиальная луговая почва)

Под воздействием нефти в составе ППК статистически значимо уменьшается содержание обменного калия и увеличивается необменная адсорбционная способность аллювиальной луговой почвы. Это связано с блокированием наиболее легкодоступных обменных позиций на поверхности глинистых кристаллитов, в результате чего происходит своеобразная “консервация” калия нефтяными углеводородами.

С течением времени количество обменных катионов в почве постепенно возрастает и эта тенденция сохраняется, что подтверждается превышением значений данных показателей в почвах, находящихся на более длительных стадиях трансформации. Таким образом, загрязнение нефтью влияет на весь комплекс обменных процессов, изменяя характер взаимодействия катионов твердой и жидкой фазы почв.

#### 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕФТИ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЧВ

**4.1. Микробиология и ферментативная активность.** Воздействие нефти на живые организмы в значительной степени определяется ее концентрацией в среде. Под влиянием загрязнителя с первых дней ингибируется жизнедеятельность микроорганизмов, осуществляющих разложение азотсодержащих соединений в почве (рис. 5). Численность углеводородокисляющих микроорганизмов в вариантах с дозой нефти 2,5-10 кг/м<sup>2</sup> выше, чем в контроле, а при увеличении нефтяной нагрузки до 15 кг/м<sup>2</sup> происходит ее снижение.

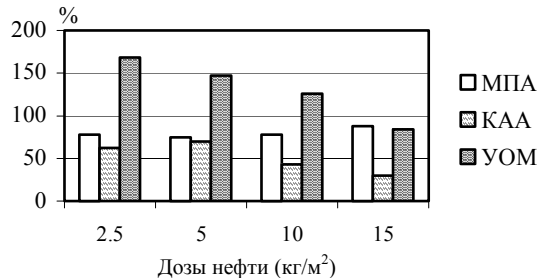


Рисунок 5 – Влияние нефтяного загрязнения на численность микроорганизмов (МПА – аммонификаторы, КАА – разлагающие минеральные формы азота, УОМ - углеводородокисляющие), в % от контроля (контроль – 100%)

По истечении трех месяцев эксперимента в загрязненных нефтью вариантах численность микроорганизмов, участвующих в разложении как органических, так и минеральных форм азота возрастает. К этому времени снижается концентрация ароматических углеводородов, которые являются наиболее токсичными для биоты, и доминирующими становятся биохимические процессы преобразования углеводородов нефти, которые осуществляются с помощью микроорганизмов.

В результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, мезофауны и корневой системы растений в почве накапливаются разнообразные ферменты, которые участвуют в важнейших биохимических процессах: трансформации органических веществ, мобилизации элементов питания. Установлено, что при нефтяном загрязнении аллювиальной почвы наряду с подавлением микроорганизмов, участвующих в разложении азотсодержащих соединений, происходит статистически значимое снижение каталазной (К) и пероксидазной (ПО) активности (рис. 6). Это обусловлено низким уровнем их активности в естественной почве, присутствием в нефти серы, меркаптанов, которые являются ингибиторами данных ферментов, а также снижением численности аэробных микроорганизмов. Одновременно со снижением активности каталазы и пероксидазы происходит увеличение численности углеводород-окисляющих микроорганизмов и повышение активности дегидрогеназы (ДГ) и особенно полифенолоксидазы (ПФО). Повышение активности данных ферментов может указывать на интенсификацию процессов дегидрирования углеводородов и окисления фенольных соединений в загрязненных почвах.



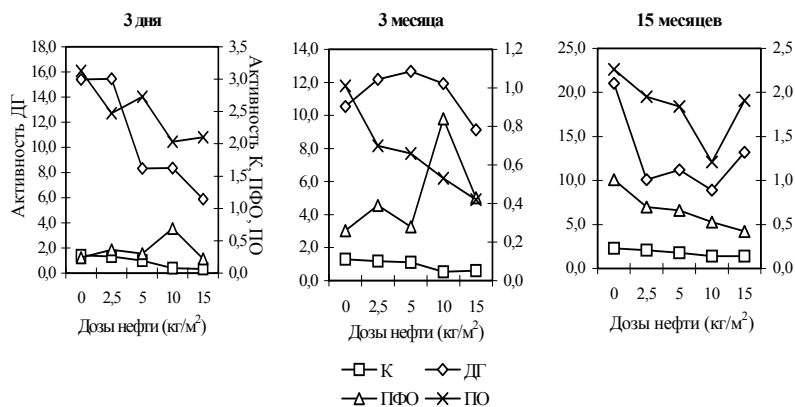


Рисунок 6 – Активность окислительно-восстановительных ферментов в почве, загрязненной различными дозами нефти

По истечении 15 месяцев эксперимента в загрязненных нефтью вариантах активность окислительно-восстановительных ферментов снижается, что может быть связано с накоплением в почве токсичных продуктов деструкции углеводов нефти и токсинов, продуцируемых микроорганизмами.

**4.2. Состав гумуса и азота.** Техногенное воздействие приводит к существенным изменениям свойств почв и отражается на их плодородии, которое тесно связано с процессами синтеза и трансформации органического вещества. Под влиянием высоких доз нефти (10, 15 кг/м<sup>2</sup>) статистически значимо ( $p \leq 0,05$ ) увеличивается общее содержание органического углерода в почве за счет углерода нефтяного происхождения (табл. 1). В групповом составе гумуса аллювиальной дерновой почвы значительные изменения отмечаются уже через 10 дней после загрязнения нефтью. Характерной особенностью состава гумуса почв, подверженных влиянию нефти, является повышение доли негидролизующего остатка (в варианте с максимальной дозой нефти более чем на 25% по сравнению с контролем). Кроме того, отмечается снижение суммы гуминовых и фульвокислот.

Определенные закономерности выявлены и во фракционном составе гумуса: под воздействием нефти снижается содержание «свободных» гуминовых кислот, увеличивается содержание гуминовых кислот, связанных с кальцием и прочно связанных гуминовых кислот относительно их суммы. При уменьшении лабильной части гуминовых кислот гумус почвы становится более инертным. На наш взгляд относительное обогащение гумуса фракциями 2 и 3 гуминовых кислот происходит в результате включения в их состав продуктов расщепления алифатических компонентов нефти под воздействием почвенной биоты, что подтверждается повышением активности некоторых ферментов (полифенолоксидазы), участвующих в процессах гумификации. Под влиянием нефти изменяется величина отношения Сгк:Сфк, однако тип гумуса остается гуматно-фульватным. Степень гумификации органического вещества при загрязнении почвы нефтью снижается от среднего уровня (в контроле) до слабого. С течением времени в загрязненных вариантах наблюдается снижение содержания общего углерода, что связано с уменьшением доли летучих компонентов в составе нефти, а также активной деструкцией углеводов почвенной микрофлорой.

В посттехногенный период в почве увеличивается общее содержание азота, что объясняется дополнительным поступлением данного элемента с нефтью, содержащей 0,1-0,4% азота (Смолянинова Н.М. и др., 1978), а также связыванием некоторой части почвенного азота реакционными группами присутствующих в нефти соединений. Ответной реакцией на нефтяное загрязнение является изменение фракционного состава азота: статистически значимо ( $p \leq 0,05$ ) повышается доля негидролизующей фракции и снижается относительное содержание фракций гидролизующего азота (рис. 7).

Таблица 1

Таблица 1 - Изменение фракционно-группового состава гумуса под влиянием нефтяного загрязнения

Доза нефти (кг/м <sup>2</sup> )	Собщ., %	Фракции ГК, в % к Собщ.				Фракции ФК, в % к Собщ.					НО, в % к Собщ.	Сгк:Сфк
		1	2	3	Сумма	1а	1	2	3	Сумма		
<i>10 дней</i>												
0	2,69	9,86	10,82	2,16	22,84	4,91	22,43	3,38	2,11	32,83	44,33	0,70
2.5	3,02	8,83	10,56	2,89	22,28	3,19	21,81	3,33	2,09	30,42	47,30	0,73
5	3,53	6,80	8,83	2,22	17,85	2,68	18,57	1,96	1,46	24,67	57,48	0,72
10	4,16	5,95	6,80	2,50	15,25	2,28	16,05	1,17	1,20	20,70	64,05	0,74
15	4,98	3,24	5,95	2,27	11,46	1,74	14,03	1,00	1,31	18,08	70,46	0,63
<i>3 месяца</i>												
0	2,73	10,26	11,91	2,14	24,31	3,86	22,13	3,92	2,28	32,19	43,50	0,75
2.5	2,88	8,72	9,62	2,95	21,29	3,29	21,68	2,08	2,31	29,36	49,35	0,72
5	3,21	7,21	9,96	2,05	19,22	3,62	18,72	3,80	1,17	27,31	53,47	0,70
10	3,80	5,53	8,79	2,20	16,52	2,92	16,18	3,24	1,28	23,62	59,86	0,70
15	4,60	5,01	6,86	1,78	13,65	2,25	13,31	1,24	1,09	17,89	68,46	0,76
<i>15 месяцев</i>												
0	2,69	10,06	12,25	1,64	23,95	4,43	22,08	3,37	1,89	31,77	44,28	0,75
2.5	2,80	9,46	10,45	1,42	21,33	3,95	20,39	3,19	2,13	29,66	49,01	0,72
5	3,02	8,54	10,27	2,08	20,89	3,51	18,34	3,80	1,93	27,58	51,53	0,76
10	3,45	6,18	10,05	1,40	17,63	3,20	14,90	3,34	1,79	23,23	59,14	0,76
15	4,10	5,48	9,45	1,28	16,21	2,91	11,12	2,99	2,06	19,08	64,71	0,85

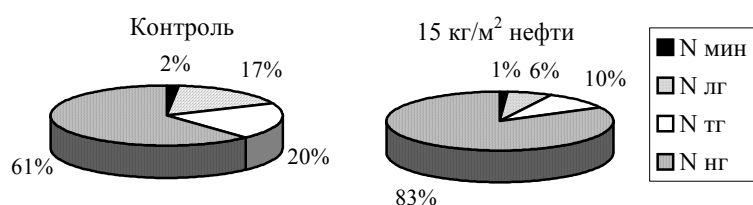


Рисунок 7 – Изменение фракционного состава азота под влиянием нефти (N<sub>мин</sub> – азот минеральный, N<sub>лг</sub> – легкогидролизующий, N<sub>тг</sub> – трудногидролизующий, N<sub>нг</sub> – негидролизующий)

Таким образом установлено, что нефтяное загрязнение нарушает цикл превращения органических веществ в почве вследствие подавления жизнедеятельности определенных групп микроорганизмов, воздействует на ферментативную активность, приводит к изменению гумусного состояния почв и ухудшению азотного режима.

**4.3. Фитотоксичность почв.** Под влиянием нефти (5% загрязнение) наблюдается замедление роста и развития побегов пшеницы: растения имеют бледную желто-зеленую окраску, характеризуются низкорослостью, изогнутостью листьев и стеблей. Замедление развития пшеницы обусловлено воздействием токсичных компонентов нефти, ухудшением поступления воды, снижением кислорода, изменением всего комплекса химических свойств почв. При 25% загрязнении нефтью происходит гибель семян пшеницы.

Изменение естественного фитоценоза (злаково-разнотравное сообщество) при загрязнении почвы различными дозами нефти изучали в полевом модельном эксперименте на аллювиальной дерновой почве. Загрязнение почвы нефтью даже в малых дозах вызывает снижение накопления надземной и подземной фитомассы растений. Под действием поллютанта в растительном сообществе резко сокращается число видов. Площадки со слабой степенью загрязнения (2,5 кг/м<sup>2</sup> нефти – 1% загрязнение) через три месяца почти полностью зарастают наиболее приспособленными к данной среде видами растений. В вариантах с внесением 15 кг/м<sup>2</sup> нефти (5% загрязнение) через три месяца появляются лишь единичные растения.

Нефтяное загрязнение обуславливает флуктуацию среды, при которой наряду с изменением физических, физико-химических характеристик почв снижается их биологическая активность, нарушаются процессы трансформации органических веществ и длительный период сохраняется фитотоксичность почвы, что препятствует нормальному функционированию всего биогеоценоза.

## 5. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ПОЧВЫ

В различных природных зонах количественный эффект антропогенного воздействия на почвы и интенсивность деградации самого загрязнителя неодинаковы. Поэтому очевидно, что только на основании содержания нефтепродуктов в почве невозможно дать оценку характера изменения среды, определить уровень загрязнения. Для этих целей необходимо использовать широкий набор параметров, характеризующих как химические, так и биологические процессы в почвах. В настоящее время для оценки посттехногенных трансформаций и определения уровня нефтяной нагрузки предлагается использовать интегральные показатели.

На основании данных, полученных при проведении полевого модельного эксперимента, по методике, предложенной С.И. Колесниковым с соавторами (2000), рассчитан интегральный эколого-биологический показатель состояния почв (ИПБС) (табл. 2).

Таблица 2 – Изменение ИПБС аллювиальной почвы под влиянием нефти

Дозы нефти	Микроорганизмы			Ферменты				ИПБС, %
	МПА	КАА	УОМ	К	ДГ	ПФО	ПО	
<i>3 дня</i>								
0	100	100	100	100	100	100	100	100
2.5	78	62	168	93	100	150	79	104
5	75	70	147	71	54	125	87	90
10	78	43	126	29	54	287	65	97
15	88	30	84	24	38	92	67	60
<i>3 месяца</i>								
0	100	100	100	100	100	100	100	100
2.5	65	55	207	90	116	150	61	106
5	54	56	169	85	120	108	83	96
10	69	48	110	41	113	246	41	95
15	126	78	118	46	87	165	38	94

При концентрации нефти в почве около 1% (доза 2,5 кг/м<sup>2</sup>) происходит увеличение численности некоторых групп микроорганизмов и активности ферментов, поэтому значения ИПБС превышают контрольные. При

содержании нефти в почве от 2% до 5% (доза 5-15кг/м<sup>2</sup>) наблюдается снижение величины интегрального показателя на 10 - 40% по сравнению с контролем, что соответствует среднему и сильному уровню загрязнения.

В почвах, подвергшихся воздействию поллютантов, необходимо определять не только исходные нагрузки и соответствующие им уровни загрязнения, но и конкретную геохимическую стадию посттехногенного эволюционного процесса. Среди множества почвенных химических параметров сложно выделить наиболее важные в конкретных природных условиях и информативные для данного вида загрязнения. Нами определен алгоритм отбора таких показателей на основе последовательного использования статистических методов анализа (дисперсионного, дискриминантного) с оценкой корреляции фактора (дозы нефти) и переменных. Выделенные параметры предлагается объединить в интегральный показатель химического состояния (ИПХС), который может служить критерием направленности изменения химических параметров в загрязненных нефтью почвах. Методика расчета ИПХС аналогична расчету интегрального показателя биологического состояния почв (ИПБС).

Установлено, что наиболее существенными для оценки техногенного загрязнения нефтью являются следующие химические характеристики почв: рН солевой (рНс), гидролитическая кислотность (ГК), обменный кальций (Са), емкость катионного обмена (ЕКО), сумма обменных оснований (Сумма). Данные параметры существенно изменяются под влиянием нефтяного загрязнения, поэтому в осях дискриминантных функций наблюдается четкое разделение групп по степени загрязнения (рис. 8).

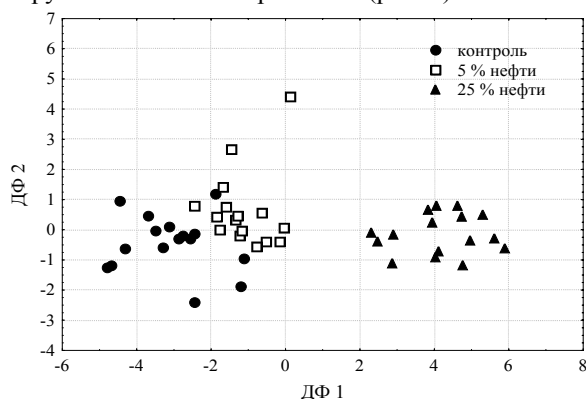


Рисунок 8 - Распределение наблюдений в осях дискриминантных функций (аллювиальная луговая почва)

Рассчитанный на основе этих параметров интегральный показатель химического состояния отражает изменение химических свойств в почвах, загрязненных нефтью (табл. 3, 4).

Таблица 3 – Изменение ИПХС подзолистой грунтово-глеевой почвы

Вариант опыта	рНс		ГК		Са		ЕКО		ИПХС, %
	М	%	М	%	М	%	М	%	
<i>10 дней</i>									
Контроль	3,52	100	14,16	100	4,23	100	10,62	100	100
Нефть 5 %	3,81	108	13,19	93	4,08	96	10,29	97	98
25 %	4,00	114	10,93	77	4,05	96	8,91	84	93
<i>90 дней</i>									
Контроль	3,65	100	12,44	100	4,46	100	12,05	100	100
Нефть 5 %	3,68	101	10,94	88	3,15	71	13,16	109	92
25 %	3,85	105	10,20	82	2,60	58	9,12	76	80

Примечание: Условные обозначения см. в тексте.

Следует отметить, что направленность изменения величины интегрального показателя в аллювиальных и подзолистых почвах неодинакова. На протяжении трех месяцев в подзолистой почве происходит постепенное снижение величины ИПХС, что указывает на слабую способность к самоочищению, связанную главным образом с малой буферностью, невысокой интенсивностью процессов биохимического окисления углеводородов нефти. Для восстановления таких почв потребуются очень длительный период.

Таблица 4 – Изменение ИПХС аллювиальной луговой почвы

Вариант опыта	pHс		Сумма		Са		ЕКО		ИПХС, %
	М	%	М	%	М	%	М	%	
<i>10 дней</i>									
Контроль	4,25	100	15,97	100	10,14	100	21,00	100	100
Нефть 5 %	4,30	101	11,74	73	8,24	81	19,83	94	87
25 %	4,50	106	10,64	67	7,07	70	16,71	80	81
<i>90 дней</i>									
Контроль	4,28	100	14,30	100	10,27	100	20,51	100	100
Нефть 5 %	4,37	102	15,53	109	11,23	109	18,71	91	103
25 %	4,53	106	14,27	100	10,06	98	16,41	80	96

В аллювиальной почве уже через три месяца в вариантах с 5% загрязнением отмечается увеличение значений данного показателя относительно контроля, что может указывать на восстановление обменных процессов в почве и интенсификацию деградации загрязнителя.

При расчете величины ИПХС наряду с предложенными могут быть использованы и другие химические показатели. Возможно, для почв других природных зон комплекс параметров будет иным, однако важно, чтобы они характеризовали химические свойства почвы и были информативны при данном виде загрязнения.

### ВЫВОДЫ

1. Специфичность условий почвообразования (равнинный рельеф, повышенный гидроморфизм и недостаточная теплообеспеченность территории) находит отражение в морфологическом строении и свойствах автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почв, распространенных на территории исследуемых месторождений углеводородного сырья.
2. Под влиянием техногенных потоков нефти значительно изменяется морфологический облик почв: окраска становится более темной, изменяется характер границ между горизонтами, вследствие нарушения водо- и воздухообмена в почвах усиливаются процессы оглеения.
3. В почвах разных типов почвообразования, подвергшихся нефтяному загрязнению, наблюдается сходная тенденция посттехногенного изменения кислотно-основных параметров: увеличение значений pH среды и снижение величины гидролитической кислотности, которая сохраняется длительный период. Под воздействием поллютанта происходит усиление восстановительных процессов в почвах, что приводит к смене окислительно-восстановительной обстановки. Верхние горизонты почв более устойчивы к данному виду загрязнителя по сравнению с иллювиальными.
4. Под воздействием нефти изменяется катионообменная способность почв, что проявляется в уменьшении количества  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  и появлении  $Na^+$  в составе ППК. Одновременно с процессами деструктивной дезинтеграции углеводородов нефти происходит освобождение обменных позиций в ППК и трансформация его состава, что выражается в техногенном осолонцевании почв гумидных территорий.
5. Под влиянием поллютанта наблюдается подавление жизнедеятельности микроорганизмов, ответственных за превращение азотистых веществ в почве (аммонификаторов, разрушителей минеральных форм азота) и активизация углеводородоксилирующей микрофлоры. Нефтяное загрязнение оказывает неоднозначное действие на активность почвенных ферментов: при 1-5% загрязнении существенно снижается каталазная и пероксидазная активность, а при 1-3% загрязнении увеличивается активность дегидрогеназы и полифенолоксидазы. Все это находит отражение в интегральном показателе биологического состояния почвы (ИПБС).
6. В условиях техногенного загрязнения нефтью изменяются параметры гумусного состояния и азотного режима аллювиальной дерновой почвы. Под влиянием высоких доз нефти (10, 15  $kg/m^2$ ) статистически значимо увеличивается общее содержание органического углерода в почве. Характерной особенностью состава гумуса почв, подверженных влиянию нефти, является значительное повышение доли негидролизующего остатка. Одновременно с этим снижается сумма как гуминовых, так и фульвокислот. В составе гумуса под воздействием нефти уменьшается содержание фракции ГК-1, увеличивается содержание ГК-2 и ГК-3 относительно их суммы. Во фракционном составе азота увеличивается доля негидролизующего азота и снижается относительное содержание гидролизующих фракций.
7. Посттехногенная трансформация нефтезагрязненных почв в значительной степени определяется концентрацией загрязнителя. Установлено, что снижение фитомассы растений наблюдается уже при 1% загрязнении, статистически значимые изменения состава гумуса и ферментативной активности отмечаются при содержании нефти в почве 3%, состава азота - 5%, кислотно-основных и катионообменных свойств почв – при 25% загрязнении нефтью.

8. При мониторинге последствий нефтяного загрязнения в качестве критерия направленности химических процессов в почвах предлагается использовать интегральный показатель химического состояния почв (ИПХС) как достаточно чувствительный к данному виду техногенного воздействия.

#### Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Protopopov N.F., Seredina V.P., Molokova L.V., Andreyeva T.A. Changes of Soil Properties Affected by Sulfuric Acid Spill // SETAC 20<sup>th</sup> Annual Meeting Abstract Book, Pensacola, FL, SETAC Press, 1998.- P. 23.
2. Protopopov N.F., Seredina V.P., Vorobyov D.S., Kolesnichenko L.G., Andreyeva T.A., Sidorenko T.N. Assessment of soil & water quality in oil & gas fields (Tomsk region, Western Siberia) // Third SETAC World Congress, 10<sup>th</sup> Annual Meeting of SETAC-Europe "Global Environmental Issues in the 21<sup>st</sup> Century: Problems, Causes and Solutions", 21-25 May 2000, Brighton, UK. Brussels, SETAC-Europe, 2000. - P.1208.
3. Протопопов Н.Ф., Середина В.П., Колесниченко Л.Г., Молокова Л.В., Сидоренко Т.В., Андреева Т.А. Экологический мониторинг почв на территории Мыльджинского газоконденсатного месторождения // Проблемы географии на рубеже XXI века. Материалы Всероссийской научной конференции 24-26 февраля 2000 г. - Томск, 2000. - С. 151-152.
4. Андреева Т.А., Протопопов Н.Ф., Колесниченко Л.Г. Экологическая оценка почвенного покрова Лугинецкого НГКМ // Региональные проблемы экологии и природопользования: Материалы городской конференции молодых учёных и специалистов 24-26 ноября 1999. – Томск, 2000. – С. 62-63.
5. Надоховская Г.А., Протопопов Н.Ф., Кудряшов В.Н., Румянцева Г.Г., Сидоренко Т.В., Гендрин А.Г., Шепелева Л.Ф., Колесниченко Л.Г., Воробьев Д.С., Андреева Т.А. Современное состояние компонентов природной среды территории Лугинецкого месторождения // II всероссийская конференция «Проблемы региональной экологии». – Томск. – 2000. – Вып. 8. – С.185.
6. Протопопов Н.Ф., Середина В.П., Сидоренко Т.Н., Непотребный А.И., Андреева Т.А., Кондыков В.А. Почвенно-экологические условия месторождений углеводородного сырья бассейна реки Васюган // Геоэкологические проблемы почвоведения и оценки земель: Материалы Международной научной конференции - Томск: Томский государственный университет, 2002. – С.82-87.
7. Середина В.П., Андреева Т.А. Интегральная оценка влияния нефти на основные параметры химического состояния почв // Геоэкологические проблемы почвоведения и оценки земель: Материалы Международной научной конференции - Томск: Томский государственный университет, 2002. – С.101-106.
8. Протопопов Н.Ф., Середина В.П., Андреева Т.А., Сидоренко Т.Н., Колесниченко Л.Г., Кондыков В.А., Непотребный А.И. Свойства фоновых почв Васюганской группы месторождений углеводородного сырья / Вопросы географии Сибири. - Томск: Томский государственный университет, 2003. – Вып. 25. - С. 142-154.
9. Середина В.П., Андреева Т.А. Динамика основных параметров калийного режима почв в связи с загрязнением нефтью / Вопросы географии Сибири. - Томск: Томский государственный университет, 2003. - Вып. 25. – С. 154-159.
10. Protopopov N.F., Smirnova N., Sidorenko T., Andreyeva T., Seredina V. (2003). Assessment of Soil Quality in Sites Contaminated by Spills of Oil and High Mineralized Waters. In: ConSoil 2003 – 8<sup>th</sup> International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, May 12-16. - 2003, Proceedings. Gent, Belgium, 2003. – P. 632.
11. Середина В.П., Андреева Т.А. Термодинамические показатели калийного состояния почв в условиях нефтяного загрязнения // Вестник Томского государственного университета. Материалы научной конференции «Биолого-почвенный факультет: прошлое, настоящее и будущее». 23 - 24 апреля г.- Томск, 2003. – № 8. – С. 200-205.
12. Середина В.П., Андреева Т.А. Экологические последствия нефтяного загрязнения почвенного покрова районов нефтедобычи / Проблемы и практика инженерного образования: Труды VI Международной научно-практической конференции. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 40-41.
13. Середина В.П., Андреева Т.А. Использование ряда химических показателей для диагностики нефтяного загрязнения почв Западной Сибири // Экология и биология почв: Материалы Международной научной конференции – Ростов-на-Дону: Изд-во «ЦВВР», 2004.- С. 256-257.
14. Андреева Т.А. Влияние нефти на свойства почв районов нефтедобычи в пределах Томской области // Почвы – национальное достояние России: Материалы IV съезда Докучаевского общества почвоведов. Новосибирск: «Наука-Центр», 2004.- Кн. 2.- С. 539.
15. Andreyeva T., Romanenko I., Protopopov N, Kozlov K., Seredina V. Usage of some soil physico-chemical and microbiological properties for monitoring oil degradation // 14th Annual Meeting of SETAC Europe «Environmental Science Solutions. A Pan-European Perspective», 18-22 April 2004. Prague, Czech Republic. - P. 166.
16. Koneva V., Kozlov K., Protopopov N., Andreyeva T. Phytotoxicity of soil contaminated by oil hydrocarbons // 14th Annual Meeting of SETAC Europe «Environmental Science Solutions. A Pan-European Perspective», 18-22 April 2004. Prague, Czech Republic. - P. 247.
17. Андреева Т.А. Изучение влияния нефти и нефтепродуктов на почвенные характеристики в условиях модельного полевого эксперимента // Тезисы докладов Всероссийской конференции VII Молодежные

Докучаевские чтения «Человек и почва в XXI веке» в рамках Международного форума «Сохраним планету Земля». Санкт-Петербург, 2004. – С. 39-40.

18. Андреева Т.А., Середина В.П. Изменение гумусного состояния почв под влиянием нефтяного загрязнения // Вестник Томского государственного университета. Приложение. Материалы III Всероссийской научной конференции «Современные проблемы почвоведения и оценки земель Сибири» 13-15 сентября г. Томск, 2005. - № 15. – С. 174 – 175.