

БИОТРАНСФОРМАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДОННЫХ ОСАДКАХ

В.В. Шкапенко¹, В.М. Кадошников², Е.Г. Мусич³, И.Р. Писанская⁴

(Рекомендовано акад. НАН Украины А.Е. Лукиным)

¹ *ГУ Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина,*

E-mail: vika.shk@yandex.ru

Младший научный сотрудник.

² *ГУ Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина.*

Научный сотрудник.

³ *ГУ Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина,*

E-mail: Nad79eva@bygmir.net

Кандидат биологических наук, старший научный сотрудник.

⁴ *ГУ Институт геохимии окружающей среды НАН Украины, Киев, Украина.*

Младший научный сотрудник.

Рассмотрены процессы биотрансформации неполярных углеводородов. Изучение органического вещества донных осадков Севастопольской бухты показало, что нефтепродукты, накапливаясь в высокодисперсной фракции донных осадков, частично минерализуются, а частично трансформируются в ароматические соединения и гуминоподобные полимеры. В лабораторных условиях подтверждена трансформация линейных алифатических углеводородов, которые под действием микроорганизмов частично минерализуются, а частично трансформируются в ароматические циклические соединения. Показано влияние минеральной фазы на накопление и эффективность биотрансформации неполярных углеводородов. *Ключевые слова:* углеводороды, нефтепродукты, трансформация, биодеструкторы, микроорганизмы.

BIOTRANSFORMATION OF HYDROCARBONS IN THE GROUND SINKING

V.V. Shkapenko¹, V.M. Kadoshnikov², E.G. Musich³, I.R. Pisanskaya⁴

(Recommended by academician of NAS of Ukraine A.E. Lukin)

¹ *GU Institute of Geochemistry of Environment of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine,*

E-mail: vika.shk@yandex.ru

Junior scientific researcher.

² *GU Institute of Geochemistry of Environment of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine.*

Scientific researcher.

³ *GU Institute of Geochemistry of Environment of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine,*

E-mail: Nad79eva@bygmir.net

Senior scientific researcher.

⁴ *GU Institute of Geochemistry of Environment of NAS of Ukraine, Kiev, Ukraine.*

Junior scientific researcher.

The processes of biotransformation of non-polar hydrocarbons are examined in the article. The ground sinking of off-shore area of north part of the Black sea was probed. The standards of the ground fallouts were taken away in the Sevastopol bay and in the off-shore area of Karadagsky of natural preserve. Mineral composition of sandy faction of the selected standards is presented calcitom and kvarcem with the negligible quantity of pelitic faction (no more than 2%).

The standards of silt deposits mineral composition of which was presented montmorillonite were taken away in deep-water part of the Sevastopol bay, illite, kaolinite and highly-dispersed kaolinite and quartz, and also by the particles of feldspars (analcite).

The organic matter of silt deposits was presented humic acids (3%) and oil hydrocarbons (0,25%). A relationship between humic acids and oil-products in the ground sinking of the Sevastopol bay grounds to consider that under the action of microorganisms oil-products is transformed in humic acids.

This conclusion is confirmed the results of laboratory researches. For the design of this process was developed and prepared series of preparations, containing hydrocarbons mineral phase and bio-preparation in different correlations. The got mixture was maintained in a thermostat at permanent humidity 60-70% and to the temperature of $37 \pm 1^\circ\text{C}$ is 21 day. It was set by the method of IR-spectroscopy, that as a result of action of microorganisms, containing cyclic structures which are identified as benzol rings are in aromatic hydrocarbons, appear in a chloroform extract. It is expressed appearance of bars of absorption in area of 1170 cm^{-1} and 1270 cm^{-1} , on the IR-spectrums of standards additionally bars in area of 1715 cm^{-1} and 1735 cm^{-1} appear proper the valency vibrations of S=O, that characteristically for the processes of oxidization on spectrums.

Essential influence on the process of transformation of hydrocarbons is rendered by the ions of ammonium, which in the conditions of lack of oxygen, promotes in anaerobic oxidization of hydrocarbons nitrates and nitrites with formation of ammonium. Restoration amination of intermediate oxidates hydrocarbons with formation of the nitrogenated organic compounds, including amino acid, assumes possibility of including of surplus carbon in the complement of organic matter.

Being of high- dispersion mineral phase in the ground sinking accelerates the process of mineralization and partly results in the accumulation of gummosimilar polymers.

It is experimentally well-proven that only during the certain concentration of clay minerals in a cultural environment it is possible to attain optimum terms for transformation of hydrocarbons.

The special composition, containing the complex of microorganisms and bentonite's clay allowing effectively to remove oil contaminations from mineral surfaces, is developed. The offered composition can be used for cleaning of hard mineral surfaces of both natural and technogenic objects.

Key words: hydrocarbons, petroleum products, transformation, biodestructors, microorganisms.

БІОТРАНСФОРМАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ У ДОННИХ ОСАДАХ

В.В. Шкапенко¹, В.М. Кадошніков², О.Г. Мусіч³, І.Р. Писанська⁴

(Рекомендовано акад. НАН України О.Ю. Лукіним)

¹ ДУ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ, Україна,
E-mail: vika.shk@yandex.ru
Молодший науковий співробітник.

² ДУ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ, Україна.
Науковий співробітник.

³ ДУ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ, Україна,
E-mail: Nad79eva@bygmir.net
Кандидат біологічних наук, старший науковий співробітник.

⁴ ДУ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, Київ, Україна.
Молодший науковий співробітник.

Розглядаються процеси біотрансформації неполярних вуглеводнів. Вивчення органічної речовини донних осадів Севастопольської бухти показало, що нафтопродукти, накопичуючись в високодисперсній фракції донних осадів, частково мінералізуються, а частково трансформуються в ароматичні сполуки і гуміноподібні полімери. У лабораторних умовах підтверджена трансформація лінійних аліфатичних вуглеводнів, які під дією мікроорганізмів частково мінералізуються, а частково трансформуються в ароматичні циклічні сполуки. Показано вплив мінеральної фази на накопичення й ефективність біотрансформації неполярних вуглеводнів.

Ключові слова: вуглеводні, нафтопродукти, трансформація, біодеструктори, мікроорганізми.

Введение

Уровень современного нефтяного загрязнения, особенно портовых акваторий, требует самого пристального внимания к этой проблеме. Из существующих методов борьбы с нефтяными загрязнениями наиболее эффективным способом является разрушение нефтепродуктов в нетоксичные соединения под действием микроорганизмов.

Обычно для борьбы с нефтяными загрязнениями на поверхности водных акваторий используются процессы адсорбции, в результате которых нефтяные загрязнения поглощаются сорбентом и в дальнейшем удаляются с поверхности.

Гранулометрический состав донных осадков оказывает значительное влияние на накопление аллохтонных соединений.

Донные осадки относятся к терригенным образованиям разного гранулометрического состава – от крупных песков до пелитовых илов. Соответственно, в их составе изменяется содержание пелитовых частиц от 15,55% в песках до 71,08% в пелитовых илах и алевроитовых частиц от 22,46% в пелитовых илах до 53,86% в алевроитовых илах. Прослеживается взаимосвязь между количеством поглощенных углеводов и размером пелитовых частиц. Отношения Н/С и О/С (атомные) свидетельствуют о ненасыщенности и карбонизированности углеводов в пелитовых илах и значительной окисленности их в песках. Накоплению элементного углерода в значительно большей степени способствуют мелкие минеральные частицы (<0,1 мм), чем крупные (>0,1 мм). Главную роль среди пелитовых частиц играют крупнопелитовые размерности (0,005-0,01 мм). Также в накоплении углерода принимают участие среднепелитовая часть с размером частиц 0,001-0,005 мм и мелкоалевритовые фракции 0,01-0,05 мм.

В природных условиях основным процессом разрушения нефтепродуктов является деструкция компонентов нефти до биологически безопасных продуктов. Этот процесс следует рассматривать как часть процесса трансформации вещества и энергии, при котором происходит распад загрязняющего материала до простых соединений и его включение в общий круговорот. Если

же падение концентрации загрязнителя происходит вследствие разбавления или переноса в другие районы акватории, то это уже не самоочищение. Самоочищение – комплексный процесс, протекающий под действием физических, химических и биологических факторов. Последний фактор является ведущим в выше обозначенном ряду [Мионов, 1985].

Выделенные из донных осадков и морской воды группы углеводородоокисляющих микроорганизмов относятся в основном к бактериям, однако грибы и дрожжи также представляют значительный интерес. Такие микроорганизмы способны утилизировать углеводороды нефти в качестве единственного источника углерода и энергии, что приводит к окислению нефти и нефтепродуктов [Hagler, Mendosa-Hagler, 1981]. В пределах одной акватории могут одновременно существовать различные по своим биохимическим особенностям микроорганизмы. Бактерии, выделенные из разных участков акватории, обладают неодинаковой способностью разрушать ароматические и насыщенные соединения. При появлении в морской воде продуктов биodeградации нефти возможно подключение к их окислению и других бактерий, в частности липолитических [Цыбань, Теплинская, 1982]. В свою очередь, нефтеокисляющие микроорганизмы принимают активное участие в разрушении липидных фракций и других соединений [Мионов, Щекатурина, 1978]. Скорость и полнота разрушения нефти в воде и донных осадках зависят от различных факторов, в частности от наличия биогенных соединений. Слабое окисление в чистой морской воде несколько усиливается при добавлении соединений азота и фосфора. В свежееотобранных пробах морской воды биodeградация нефти, по данным [Barta, Atlas, 1973], через 18 суток составляла 3%. Оптимальные концентрации азота и фосфора усилили биodeградацию за то же время до 70%.

Прежде всего при бактериальном окислении нефтепродуктов в море идет потребление парафинов. При этом наблюдается большое различие в активности культур. Окисление алифатических углеводов происходит до 90% [Мионов и др., 1975].

Быстрое потребление микроорганизмами нормальных алканов приводит к относительному увеличению содержания разветвленных алканов и ароматических соединений. Впоследствии происходит перестройка бактериальных сообществ и начинается предпочтительное использование ароматических соединений. В частности, установлено, что длительное пребывание нефти в аэробных условиях приводит к биодеградации разветвленных, циклических, алифатических и ароматических компонентов; при достаточном количестве питательных веществ за семь месяцев теряется до 80% алифатических и ароматических соединений.

В Черном море были выделены микромицеты и изучена способность их роста на различных видах нефти и нефтепродуктов. В минерализации сырой нефти грибы более эффективны, чем бактерии и способны утилизировать 85-92% парафиновых фракций и 35-65% асфальтеновых компонентов сырой нефти. *Cladosporium resinae* лучше всего развиваются на алканах с промежуточной длинной цепи, которые окисляются до гомологичных спиртов, альдегидов и кислот [Walker, Colwell, 1973]. При изучении способности дрожжей утилизировать ароматические углеводороды разветвленной цепи [Crow et al., 1980], в частности, выявлено, что утилизация пристана характерна для *Candida lipolytica*, а некоторые культуры *C. lipolytica* и *C. maltose* были способны потреблять также ароматические углеводороды и углеводороды разветвленной цепи и нормальные алканы. Окисление этих соединений задерживалось при наличии углеводов. Некоторые углеводороды, в частности летучие, могут оказывать ингибирующее действие на дрожжевые организмы. Дрожжи дополнительно способствуют эмульгированию нефти и образованию водоземulsionной смеси, которая имеет высокую поверхность раздела фаз, что делает нефть более легкодоступной для углеводородокисляющих микроорганизмов. Дрожжи более устойчивы к гидростатическому давлению, изменениям осмотического давления и солености. В отличие от бактерий, дрожжи одинаково эффективно работают как в пресной, так и минерализованной морской среде [Миронов, 1985].

Таким образом, проведенный анализ информационных материалов однозначно свидетельствует, что совместная ассоциация микромицет и бактерий интенсивнее разрушает нефтяные загрязнения, чем каждый из них в отдельности. В Украине разработаны и выпускаются биопрепараты, состоящие из консорциума бактерий и микромицет на органическом носителе («Эконадин», «Родекс»).

Целью данной работы было изучение процесса биотрансформации линейных неполярных углеводов под действием биодеструкторов.

Материалы и методы

В качестве биодеструкторов использовались следующие препараты:

Препарат «Эконадин» (ТУ У 37.2-30171732-001:2008). Этот препарат представляет собой порошок коричневого цвета, дисперсный либо с волокнистыми включениями, плавучий, гидрофобный. Препарат приготовлен на основе бактерий-деструкторов и измельченного торфа. Биодеструктор предназначен для удаления нефтепродуктов с поверхности грунтов и воды. Препарат выпускается организацией НВП «ЭКОНАД» Украина, 65026 Одесса.

Препарат биодеструктор «Родекс» (ТУ У 30165603.004-2001). Содержит ассоциацию нефтеокисляющих микроорганизмов. Препарат предназначен для биодеградации сырой нефти и нефтепродуктов при загрязнении ими почв, водоемов акваторий, внутренних поверхностей резервуаров. Производитель ЧП «БТУ-Центр» Украина 24321 Винницкая область, г. Ладыйин.

Для определения бактериальной фазы биодеструктора «Родекс» образцы микроорганизмов были инокулированы на типичную питательную среду, состоящую из гидролизата рыбной муки – 15 г/л, гидролизата казеина – 10 г/л, экстракта дрожжей – 2 г/л, NaCl – 3,5 г/л, глюкозы – 1 г/л, агар-агара – 10 г/л. Кроме этого, для выделения бактерий рода *Pseudomonas* sp. использовалась среда из пептона – 10 г/л, дрожжевого экстракта – 5 г/л, NaCl – 10 г/л. Установлено что ведущими биодеструкторами являются бактерии рода псевдомонад (лат. *Pseudomonas*) – грамтрицательные

аэробные неспорообразующие бактерии. Псевдомонады подвижны и имеют форму изогнутых палочек и два полярно расположенных жгутика. Псевдомонады широко используются в хозяйственной практике, а также в качестве моделей для многочисленных теоретических исследований.

Микробиологический анализ препарата «Родекс» показал, что основными нефте-разрушающими микроорганизмами являются бактерии рода псевдомонад (*Pseudomonas* sp.).

В качестве минеральной фазы, имитирующей глинистые компоненты донных осадков, применялся бентонит из месторождения ООО ДАШБЕНТ (Черкасская область, Украина). Определение минерального состава бентонита проводили методом рентгеновского фазового анализа. Измерения выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН УМ с использованием медного антикатада, по стандартной методике.

Измерения показали, что бентонитовая глина более чем на 85% представлена щелочноземельным монтмориллонитом. Помимо него, в глинистой фракции присутствует палыгорскит и высокодисперсная гидрослюда (иллит). Песчаная фракция представлена в основном кристаллами кварца и кальцита. Кроме того, в незначительном количестве встречаются акцессорные минералы и аморфные гидроксиды железа и марганца. Также в высокодисперсной части глины обнаружены аморфные сферолиты размером до 100 мкм, которые представлены аморфной формой кремнезема, железа, титана [Кадошников и др., 2013]. Общее количество неглинистых минералов не превышает 20%.

В качестве исходного вещества, представленного линейными алифатическими углеводородами, использовалось очищенное трансформаторное масло Т-1500 ГОСТ 982-80, не содержащее ароматических углеводородов, что однозначно подтверждается результатами ИК-спектроскопических исследований, выполненных на спектрофотометре UR-20. Для этого применяли специальные кюветы, предназначенные для исследования жидкостей.

Дополнительно использовался образец нефти из Глинско-Розышевского место-

рождения ЦППНИГ (с. Качаново, Полтавская область, Украина). Данная нефть имеет плотность 0,85 г/см³, принадлежит к легким нефтям и содержит 30% легких фракций с низким (менее 0,8%) содержанием ароматических компонентов (смола и асфальтенов).

ИК-спектроскопические исследования образцов нефти показали, что в ИК-спектрах содержатся полосы, принадлежащие только к СН-колебаниям. Отсутствие полос поглощения в области колебания кольца в ИК-спектрах обусловлено тем, что содержание ароматических компонентов в этих нефтях меньше 0,8%, что естественно ниже чувствительности ИК-метода [Марфенина, 1991].

Результаты и их обсуждение

Для изучения процессов трансформации нефтяных углеводородов в период 2012-2014 гг. были отобраны образцы придонных илов в районе Севастопольской бухты. Учитывая особенности рельефа этой бухты, иловая фракция скапливается на выходе из бухты в глубоководной части в районе «Памятника затопленным кораблям». В этой части отбирались образцы легкоподвижной фазы иловой фракции донных отложений, для отбора которых использовался батометр. Образцы представляли собой вязкую легкоподвижную суспензию со слабым «специфическим» запахом. Содержание твердой фазы составляло 60-70%. Из отобранной части был выделен осадок, который выпаривался при температуре не более 60-70°C. Из этого образца был приготовлен аналитический препарат. Минеральный состав донных отложений приведен в табл. 1.

Таблица 1. Минеральный состав иловой и песчаной фракций донных осадков Севастопольской бухты

Table 1. Mineral composition of silt and sandy fraction of the ground fallouts of the Sevastopol bay

Иловая фракция донных осадков	Песчаная фракция донных осадков
Кальцит	Кальцит
Кварц	Кварц
Полевой шпат	—
Монтмориллонит	—

Полученные данные свидетельствуют, что минеральная часть донных отложений преимущественно представлена высокодисперсным кальцитом и кварцем. Кроме этих минералов, в иловых образцах дополнительно фиксируется наличие монтмориллонита.

Содержание органического вещества, оцененного по органическому углероду методом Тюрина [Фомин, Фомин, 2001], в исследуемых осадках составляло около 3%.

Выделение нефтяных углеводородов из сухого образца проводилось экстракцией сухого вещества хлороформом в экстракторе «Сокслета» (хлороформенный метод). Количество экстрагированных углеводородов определялось на анализаторе МИКРАН. Для выделения гуминовой фракции из сухих донных осадков и остатка после хлороформной экстракции использовался метод Кононовой [Кононова, Бельчикова, 1961]. Выделение гуминовых веществ проводилось как из исходных донных осадков, так и образцов после экстракции хлороформом.

Исследования показали, что органическое вещество в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты представлено преимущественно гуминоподобным веществом и составляет около 3%. Содержание углеводородов в этих же образцах не превышает 0,25% от их общего содержания.

Мы полагаем, что обогащение донных осадков гумусом обусловлено главным образом процессом биотрансформации нефтепродуктов в гумус. Это предположение хорошо согласуется с рядом работ, в которых показано, что в условиях дефицита кислорода в водной среде активно протекают процессы преобразования неполярных алифатических углеводородов в гумус [Мионов и др., 1975].

Возможность процесса гумификации обусловлена тем, что при недостатке растворенного кислорода возможно анаэробное окисление углеводородов нитратами и нитритами с образованием аммония. Восстановительное аминирование промежуточных продуктов окисления углеводородов с образованием азотсодержащих органиче-

ских соединений, в том числе аминокислот, предопределяет возможность включения избыточного углерода в состав органического вещества (процесс гумификации) [Паничева и др., 2012].

Для подтверждения этих предположений была проведена серия лабораторных исследований. В качестве линейных неполярных углеводородов использовали образцы трансформаторного масла и розбышевской нефти, которые подвергались действию биодеструкторов «Эконадин» и «Родекс». В качестве минеральной фазы применяли бентонитовую глину Черкасского месторождения, которая по своему составу близка к минеральному составу иловых отложений.

В табл. 2 приведен усредненный минеральный состав иловой фракции донных осадков и бентонитовой глины Черкасского месторождения.

Таблица 2. Минеральный состав иловой фракции донных осадков и бентонитовой глины

Table 2. Mineral composition of silt fraction of the ground fallouts and bentonite's clay

Бентонит	Донные осадки
Монтмориллонит	Кальцит
Палыгорскит	Кварц
Гидрофлюид (иллит)	Полевой шпат
—	Монтмориллонит

Для исследования влияния микроорганизмов на трансформацию неполярных углеводородов была разработана и приготовлена серия препаратов, содержащая углеводороды, минеральную фазу и биопрепарат «Эконадин» в различных соотношениях. Полученную смесь выдерживали в термостате при постоянной влажности 60-70% и температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 21 дня. По истечении указанного срока образцы были извлечены из термостата, высушены до постоянного веса и подвергнуты экстракции хлороформом в экстракторе «Сокслета». Полученные экстракты исследовали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1.

Таблица 3. ИК-полосы поглощения трансформаторного масла до и после биотрансформации после экстракции хлороформом

Table 3. IR-bars of absorption of transformer butter before and after biotransformation after extraction a chloroform

Чистое трансформаторное масло		Трансформаторное масло после биотрансформации	
Область поглощения, см ⁻¹	Функциональные группы	Область поглощения, см ⁻¹	Функциональные группы
730	Деформационные - СН	730	Деформационные - СН
1170	—	1170	Колебание кольца
1270	—	1270	Колебание кольца
1378	Деформационные - СН	1378	Деформационные - СН
1462	Деформационные - СН	1463	Деформационные - СН
1715	—	1715	Валентные С=О
1735	—	1735	Валентные С=О
2865	Валентные - С-Н	2865	Валентные С-Н
2932	Валентные - С-Н	2932	Валентные С-Н
2955	Валентные - С-Н	2955	Валентные С-Н

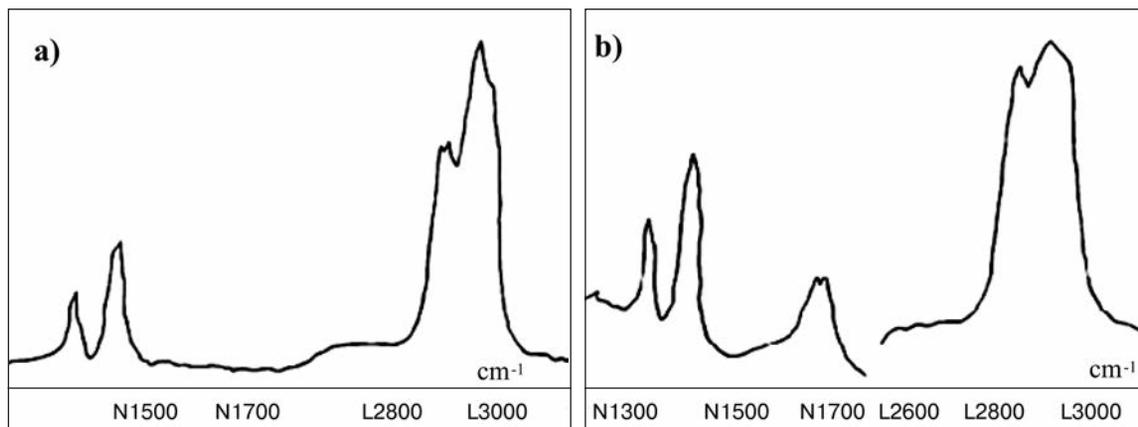


Рис. 1. ИК-спектры:

а) чистого трансформаторного масла; б) трансформаторного масла после микробиологической деструкции

Fig. 1. IR-spectrums:

а) of clean transformer butter; б) of transformer butter after microbiological destruction

В результате действия микроорганизмов в ИК-спектрах хлороформного экстракта регистрируются полосы поглощения, которые идентифицируются как бензольные кольца в ароматических углеводородах. На спектрах это выражается появлением полос

поглощения в областях 1170 и 1270 см⁻¹, на ИК-спектрах образцов дополнительно появляются полосы в областях 1715 и 1735 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям С=О, что характерно для процессов окисления нефтепродуктов.

Анализ полученных данных однозначно свидетельствует, что под действием микроорганизмов, разрушающих неполярные углеводороды, происходит частичная трансформация алифатических углеводородов в ароматические. И одновременно происходит частичное окисление с образованием соединений, содержащих карбонильные и карбоксильные группы. Это связано с трансформацией алифатических углеводородов в гуминоподобные вещества.

В зонах пониженных температур при недостатке кислорода процесс гумификации преобладает над процессом минерализации. И наоборот, при повышенных температурах и избытке кислорода протекают процессы минерализации с частичным преобразованием алифатических углеводородов в ароматические.

В общем виде схема преобразования линейных неполярных углеводородов в гуминоподобные полимеры может быть представлена следующим образом (рис. 2):

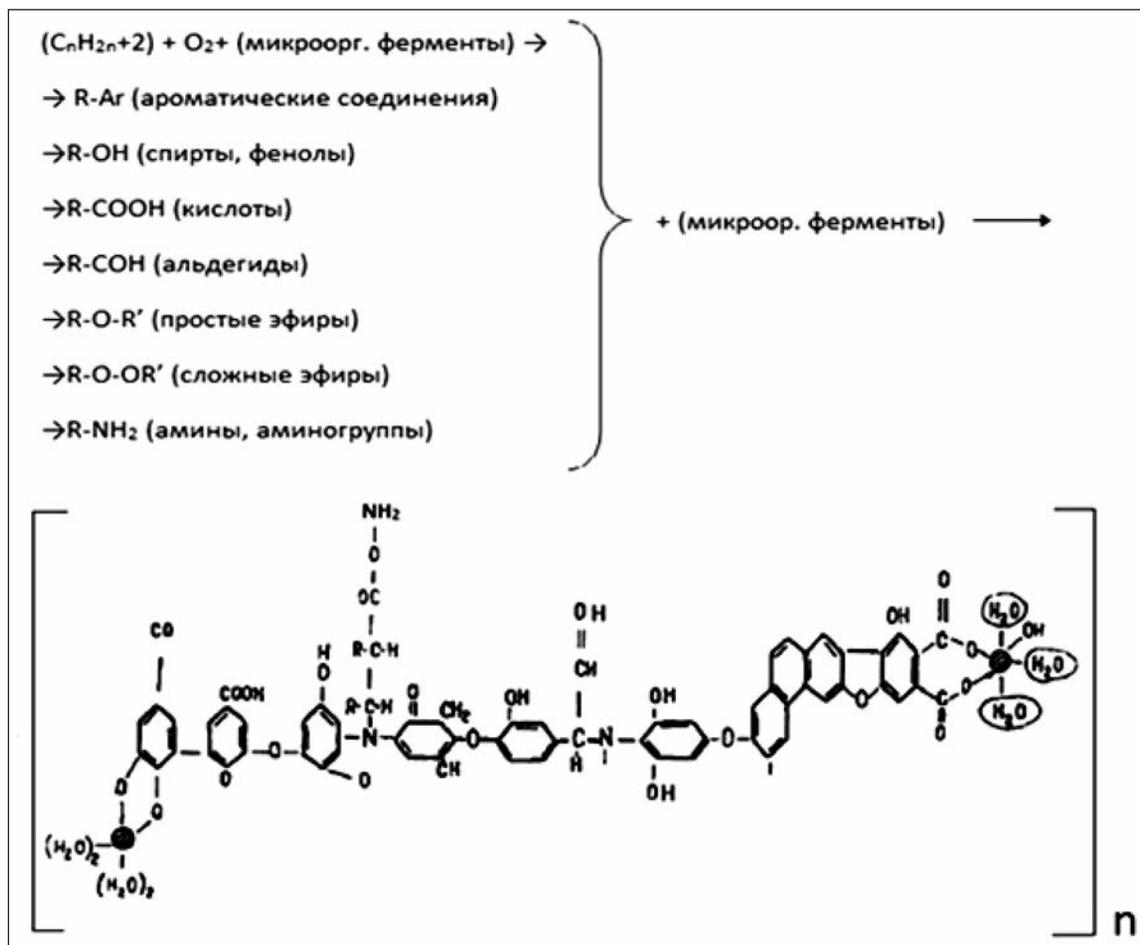


Рис.2. Схема трансформации углеводородов в гуминоподобные полимеры

Fig. 2. Chart of transformation of hydrocarbons in huminosimilar polymers

Минеральная фаза, контактирующая с микроорганизмами и нефтепродуктами, оказывает существенное влияние на интенсивность и направленность процессов трансформации углеводородов. Экспериментальные исследования влияния количества монтмориллонита на рост и

развитие биодеструктора *Thielavia terrestris* представлены на рис. 3.

Из приведенной зависимости следует, что количество минеральной фазы, контактирующей с биодеструктором, оказывает существенное влияние на ход этого процесса.

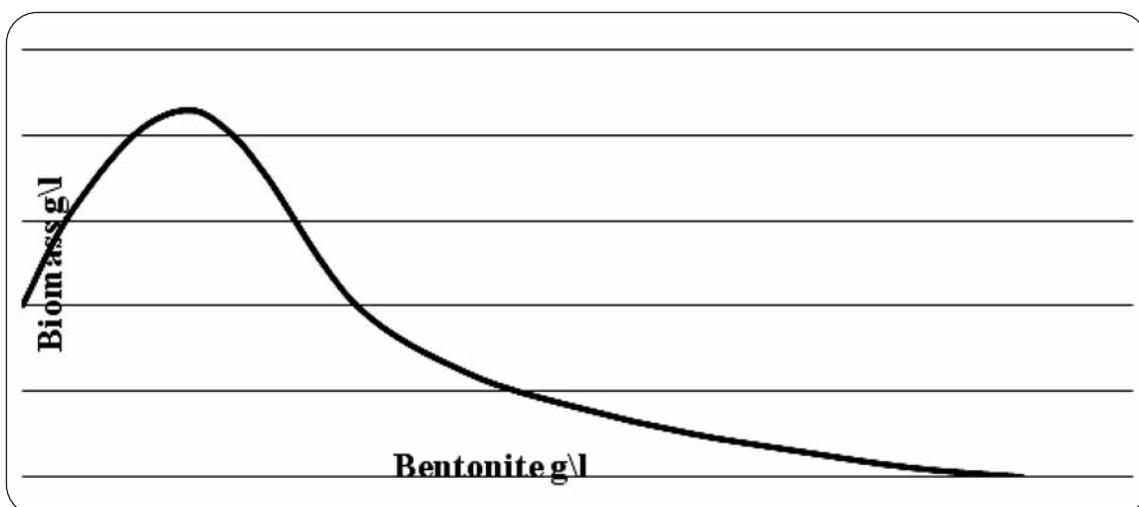


Рис. 3. Влияние бентонита на накопление биомассы *Thielavia terrestris*

Fig. 3. Influence of bentonite on the accumulation of biomass of *Thielavia terrestris*

При низких содержаниях бентонита рост микроорганизмов активизируется. Дальнейшее повышение концентрации бентонита оказывает ингибирующее действие на рост таких микроорганизмов.

Это дает основания считать, что лишь при определенной концентрации бентонита в среде наблюдается усиленный рост и активизация биодеструктора. Активизация роста микроорганизма в присутствии бентонита характерна и для других углеводородоокисляющих микроорганизмов.

Размер минеральных частиц, как и их концентрация, может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на процессы биодеструкции. Это связано с тем, что минеральные частицы размером 0,001-0,3 мм по-разному адсорбируют органическое вещество [Hollibaugh, Asam, 1983]. В соответствии с этим меняется встречаемость бактерий, что указывает на определенную доступность органического вещества бактериобентосу.

В ряду глинистых минералов монтмориллонит обладает наименьшей степенью поглощения нефти [Meyers, Quinn, 1973]. Это связано с тем, что накопление неполярных углеводородов в глинистых частицах происходит на лиофобных центрах, которые преимущественно локализованы на базальных плоскостях (00L). Становится понятно, почему каолинит и иллит, имеющие относительно крупные кристаллы (1-2

мкм), сорбируют нефть в 4-8 раз интенсивнее монтмориллонита [Кадошников и др., 2013]. Поэтому преобладание в донных осадках глинистых частиц 0,005-0,5 мм соответствующего минерального состава способствует накоплению углеводородов аллохтонной природы.

Таким образом, накопление в черноморских донных осадках береговой зоны карбонизированных ненасыщенных углеводородов связано с гранулометрическим составом донных осадков и зависит от наличия крупнопелитовой (0,005-0,01 мм) и мелкоалевритовой (0,01-0,05 мм) фракций определенного минерального и вещественного состава.

Можно утверждать, что минерализация алифатических углеводородов и частичное образование из них циклических структур, характерных для гуминовых кислот, активно происходит под действием микроорганизмов в присутствии глинистых минералов, которые, с нашей точки зрения, являются катализаторами и играют важную роль в условиях гидротрофного окисления. Эти же процессы в условиях пониженных температур и недостатка кислорода в донных отложениях приводят к трансформации нефтяных углеводородов в гуминоподобные полимеры. Этому способствует прочная фиксация гуминоподобных полимеров глинистыми частицами. На рис. 4 представлена схема взаимодействия гуминовых кислот и глинистых минералов.

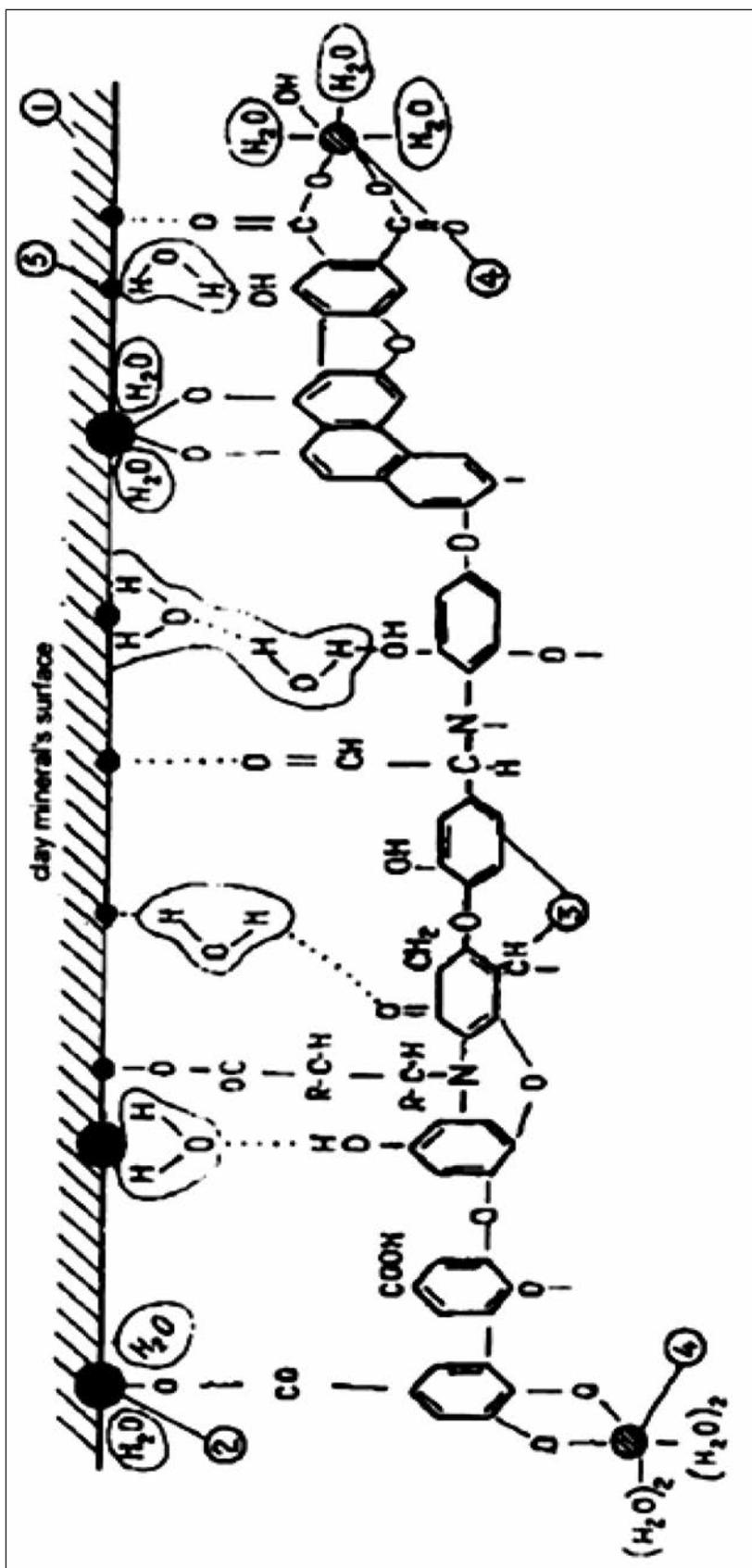


Рис. 4. Схема взаимодействия гуминовых кислот и глинистых минералов

1 – глинистый минерал; 2 – обмен катионов глины; 3 – гуминоподобные полимеры; 4 – катионы гуминовых кислот; 5 – активный участок глины

Fig. 4. Scheme of bonds of humic acid-like polymer with clay minerals

1 – clay mineral; 2 – exchange cation of clay; 3 – humic acid-like polymer; 4 – cations of humic acids; 5 – active site of clay

Образование ковалентных и водородных связей между поверхностью глинистой частицы и структурной ячейкой способствует образованию высокомолекулярных гуминоподобных полимеров, которые составляют основу гуминовых кислот.

Этот процесс значительно усиливается в присутствии ионов аммония. Применительно к грунтам частичная трансформация нефтепродуктов под действием микроорганизмов в присутствии ионов аммония значительно интенсифицирует образование гуминовых кислот, что может существенно ускорить процесс биоремедиации загрязненных почв и способствовать обогащению гумусом.

На основании полученных данных были разработаны биоминеральные композиции, состоящие из бентонитовой глины и биодеструкторов «Родекс» или «Эконадин», позволяющие эффективно удалять нефтяные загрязнения с твердых минеральных поверхностей. Этот состав может быть эф-

фективно использован для очистки гравия, бетона, а также загрязненных нефтепродуктами скальных участков береговой зоны.

Выводы

Нефтепродукты, загрязняющие акваторию Севастопольской бухты, накапливаясь в высокодисперсной фракции донных осадков, частично минерализуются, а частично трансформируются в ароматические соединения и гуминоподобные полимеры.

В лабораторных условиях показано, что алифатические углеводороды трансформаторного масла и легкой нефти под действием биодеструкторов частично минерализуются, а частично трансформируются в ароматические соединения.

В присутствии бентонита ускоряются процессы трансформации нефтяных углеводородов.

Разработана биоминеральная композиция, которая может быть эффективна для разрушения нефтепродуктов.

Список литературы / References

1. Браунштейн А.Е. На путях к познанию реакций и ферментов переноса аминок- групп: Доклад на пленарном заседании III Всесоюзного биохимического съезда. Москва, 1974. 37 с.

Braunstein A.E., 1974. On the way to the knowledge of the reactions and enzymes transferring amino groups *Tez. dokl. Report to the plenary session of III All-Union Biochemical Congress*. Moscow, 37 p. (in Russian).

2. Кадошников В.М., Шехунова С.Б., Задвернюк Г.П., Маничев В.И. Аутигенные минералы бентонитовой глины Черкасского месторождения. *Минерал. журн.* 2013. Т. 35, № 3. С. 54-60.

Kadoshnikov V.M. Shekhunova S.B., Zadvernuyuk G.P. Manichev V.I., 2013, Authigenic minerals of bentonite clay of Cherkassy Deposit. *Mineralogichnyy zhurnal*, vol 35. № 3, p. 54-60 (in Russian).

3. Кононова М.М., Бельчикова Н.П. Ускоренные методы определения состава гумуса минеральных почв. *Почвоведение*. 1961. № 10. С. 75-87.

Kononova M.M., Belchikova N.P., 1961, *Pochvovedenie*, № 10, p. 75-87 (in Russian).

4. Марфенина О.Е. Микробиологические аспекты охраны почв. Москва: Изд-во МГУ, 1991. 118 с.

Marfenina O.E., 1991. Microbiological aspects of soil protection. Moscow: Izdatelstvo MGU, 118 p. (in Russian).

5. Миронов О.Г. Взаимодействие морских организмов с нефтяными углеводородами. Ленинград: Гидрометеоздат, 1985. 128 с.

Mironov O.G., 1985. Interaction of marine organisms with petroleum hydrocarbons. Leningrad: Gidrometeoizdat, 128 p. (in Russian).

6. Миронов О.Г., Кирюхина Л.Н., Кучеренко М.И., Тархова Э.П. Самоочищение в прибрежной акватории Черного моря. Киев: Наукова думка, 1975. 143 с.

Mironov O.G., Kiryukhina L.N., Kucherenko M.I., Tarkhova E.P., 1975. Self-cleaning in the coastal waters of the Black Sea. Kiev: Naukova Dumka, 143 p. (in Russian).

7. Миронов О.Г., Щекатурина Т.Л. Углеводородная характеристика органов и тканей некоторых средиземных рыб. *Вопр. ихтиологии*. 1978. № 6. С. 1147-1150.

Mironov O.G., Schekaturina T.L., 1978, *Voprosy ichtiologii*, № 6, p. 1147-1150 (in Russian).

8. Паничева Л.П., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.И., Волкова С.С. Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири. *Вестн. Тюмен. гос. ин-та*. 2012. № 12. С. 38-48.

Panicheva L.P., Moiseenko T.I., Kremleva T.I., Volkov S.S., 2012, *Vestnik Tyumenskogo Gosydarstvennogo Instituta*, № 12, p. 38-48 (in Russian).

9. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Москва: Протектор, 2001. 304 с.

Fomin G.S., Fomin A.G., 2001. Soil. Quality assurance and environmental safety according to international standards. Moscow: Publisher Protector, 304 p. (in Russian).

10. Цыбань А.В., Теплинская Н.Г. Эколого-физиологические свойства липолитической микрофлоры в море. *Океанология*. 1982. Т. 22, вып. 1. С. 108-113.

Tsyban A.V., Teplynskaya N.G., 1982. Ecological and physiological properties of the lipolytic microorganisms in the sea. *Oceanology*, vol. 22, № 1, p. 108-113 (in Russian).

11. Barta R., Atlas R.M. Biodegradation of oil in sea water: limiting factors and artificial stimulation. In: *The Microbial Degradation of Oil Pollutants*. Center for Wetland Resources, Louisiana State University, 1973. P. 147-151.

Barta R., Atlas R.M., 1973. Biodegradation of oil in sea water: limiting factors and artificial stimulation. In: *The Microbial Degradation of Oil Pollutants*. Center for Wetland Resources, Louisiana State University, p. 147-151 (in English).

12. Crow S.A., Bell S.L., Ahearn D.G. The uptake of aromatic and branched chain hydrocarbons by yeasts. *Marina Botanica*. 1980. Vol. 23, N 1. P. 117-120.

Crow S.A., Bell S.L., Ahearn D.G., 1980, The uptake of aromatic and branched chain hydrocarbons

by yeasts. *Marina Botanica*, vol. 23, № 1, p. 117-120 (in English).

13. Hagler A.N., Mendosa-Hagler L.C. Yasts from marine and estuarine waters with different levels of pollutin in the stage of Rio de Janeiro, Brasil. *Appl. Environ. Microbiol.* 1981. Vol. 41, N 1. P. 173-178.

Hagler A.N., Mendosa-Hagler L.C., 1981, Yasts from marine and estuarine waters with different levels of pollutin in the stage of Rio de Janeiro, Brasil. *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 41, № 1, p. 173-178 (in English).

14. Hollibaugh J.T., Asam F. Microbial degradation of dissolved proteins in seawater. *Limnol. and Oceanogr.* 1983. Vol. 28, № 6. P. 1104-1116.

Hollibaugh J.T., Asam F., 1983. Microbial degradation of dissolved proteins in seawater. *Limnol. and Oceanogr.*, vol. 28, № 6, p. 1104-1116 (in English).

15. Meyers P.A., Quinn J.G. Assotiation of hydrocarbons and mineral particles in saline solution. *Nature*. 1973. Vol. 244, № 5410. P. 87-94.

Meyers P.A., Quinn J.G., 1973. Assotiation of hydrocarbons and mineral particles in saline solution. *Nature*, vol. 244, № 5410, p. 87-94 (in English).

16. Walker J.D., Colwell R.R. Mikrobial ecology of petroleum utilization in Chesapeake Bay. *Proc. Joint Conf. Prevention and Control Oil Spills*. Washington: Amer. Petrol. Inst., 1973. P. 685-690.

Walker J.D., Colwell R.R., 1973. Mikrobial ecology of petroleum utilization in Chesapeake Bay. *Proc. Joint Conf. Prevention and Control Oil Spills*. Washington: Amer. Petrol. Inst., p. 685-690 (in English).

Статья поступила
31.07. 2015