

Нафта і нафтопродукти як забруднювачі біосфери

Нафта і нафтопродукти є одними з найбільш розповсюджених та небезпечних техногенних забруднювачів, що обумовлюється здатністю вуглеводнів утворювати токсичні сполуки у ґрунтах, поверхневих та підземних водах. Нафтопродукти значно відрізняються за своїми властивостями - леткістю, в'язкістю, розчинністю у воді, спроможністю всмоктуватися у пористі матеріали (ґрунт).

Джерелом забруднення можуть стати об'єкти нафтопродуктозабезпечення, тобто всі споруди, що пов'язані з видобуванням, зберіганням та очищенням нафти і стоків, переробкою нафти, транспортуванням нафти і нафтопродуктів та їх споживанням, транспорт, а також забруднені атмосферні опади. Дані наведені в таблиці свідчать, що основна частина забруднень приходить на транспортування нафти. Звичайні танкерні операції (завантаження баласту, звільнення від баласту, завантаження та розвантаження нафти), а не аварій, супроводжуються великими втратами нафти.

Таблиця

Джерела забруднення нафти

Джерело забруднення	Загальна кількість, млн. т/рік	Частка, %
Транспортні перевезення, в тому числі:	2,13	34,9
— загальні перевезення	1,83	30,9
— катастрофи.	0,3	4,9
Винос річками	1,9	31,1
Надходження з атмосфери	0,6	9,8
Природні джерела	0,6	9,8
Промислові відходи	0,3	4,9
Міські відходи	0,3	4,9

Відходи прибережних очисних заводів	0,2	3,3
Видобуток нафти у відкритому морі, в тому числі:	0,08	1,3
— звичайні операції	0,02	0,3
— аварії	0,06	1,0
Разом	6,11	100

Забруднення ґрунтів нафтопродуктами в результаті діяльності авто – транспорту суттєво відрізняється від аварійних розливів нафти при видобутку та транспортуванні, бо при цьому у нижні горизонти нафтопродукти проникають поступово, по мірі зростання концентрації речовин на поверхні.

В Україні споживання нафти в останні роки становило 25 – 30 млн. т, що зумовило щільну мережу об'єктів нафтопродуктозабезпечення по всій території. Нафтохімічне навантаження по областях відрізняється у 4 рази, а еколого - геологічний ризик – у 2 рази. Це свідчить про те, що практично вся територія України знаходиться під загрозою нафтохімічного забруднення. Площа забрудненої нафтопродуктами території перевищує 30 тис. га. Найбільш вразливими є підземні води, що мають надзвичайно велике значення для забезпечення населення якісною питомою водою.

При нафтовому забрудненні взаємодіють три екологічних чинники:

- a. складність, унікальна полікомпонентність складу нафти, яка знаходиться в стані постійної зміни;
- b. складність, гетерогенність складу і структури будь-якої екосистеми, яка знаходиться в процесі постійного розвитку і зміни;
- c. різновид та зміна зовнішніх чинників, під впливом яких знаходиться еко - система: температура, тиск, вологість, стан атмосфери, гідросфери та ін.

Виходячи з цього, оцінювати наслідки нафтового забруднення необхідно з урахуванням конкретного поєднання цих трьох груп чинників.

Забруднення водою. Нафта має меншу густину, ніж вода, й плаває на великих площах поверхні води. У перші 8 днів випаровуються майже неотруйні легколеткі алкани. Довголанцюгові парафіни розкладаються біологічним шляхом. Здатність до розкладання знижується зі збільшенням ступеня розгалуження ланцюга. Через 3 місяці гідрофобні рештки нафти перетворюються на грудки зі зменшенням об'єму на 15%. Гідрофільні вбирають рештки до 80% від свого об'єму з утворенням менш стійкого масляного осаду. Ліквідація нафти диспергаторами, здебільшого поверхнево-активними речовинами (ПАР), екологічно не має сенсу, оскільки вони більш токсичні за нафтопродукти, отруйна сила яких тим сильніша, чим менші частинки. Тривалість перебування решток нафти на берегах залежить від прибою хвиль. На скелястих та піщаних берегах вона невелика (2-3 місяці), на солончаках – дуже довга (понад 5 років).

Свіжа нафта має сильну отруйну дію, що відносно швидко зменшується, коли випаровуються низькомолекулярні нафтени, які є надзвичайно отруйними й стійкими до розкладання. Крім того нафтова плівка погіршує повітряний обмін, що може також призвести до загибелі живих організмів. Забруднення нафтою завдає особливо великої шкоди стенойкним видам (види, що не витримують великих коливань факторів довкілля). Страждають від забруднення нафтою і морські птахи. Нафта склеює їх пір'я, теплоізоляція порушується. Для підтримки температури тіла стає більш інтенсивним обмін речовин, через що витрачаються жирові резерви. Птах гине від виснаження. Птахи, що пірнають, плутають нафтові плями з їжею й отруюються.

Ще однією особливістю нафтових забруднень є спроможність захоплювати і концентрувати інші забруднення, наприклад важкі метали і пестициди. Коли нафта розподіляється на великій площі, то значно зростає можливість протікання різноманітних реакцій, тому що речовини, розчинні в нафті, одержують можливість брати участь у різноманітних хімічних процесах.

У випадках утворення плівки відбувається концентрування металів на поверхні і, можливо, в самій плівці, що може викликати концентрування у

замкненому біологічному ланцюгові живлення за участю нижчих організмів. Таким чином, введення забруднень у поживне середовище моря прискориться. До всіх вказаних наслідків варто віднести і фізичні особливості забруднення нафтою, наприклад, пряме поглинання її устрицями. Таким чином стає очевидним, що проблеми, що виникають при попаданні нафти в гідросферу, нерідко значно ширші і мають більш довгостроковий характер, ніж це зазвичай передбачається. Якщо взяти до уваги ще й вплив стічних вод, то очевидно, що район, який потрапляє під таку небезпеку, може перетворитися в непридатний для водяних організмів будь-якого типу. Оскільки хімічні характеристики і стічних вод, і нафти невідомі, або недостатні, то прогнозування довгострокових хімічних і біохімічних наслідків такої комбінації забруднень буде недостовірним.

Забруднення ґрунтів. При попаданні у ґрунт нафтопродукти розподіляються інакше, ніж, наприклад, у водному середовищі. Якщо при попаданні у воду нафтопродукти утворюють тонку плівку, збіднюються леткими фракціями й далі утворюють емульсії, то у ґрунті вони проникають вглиб від поверхні, а збіднення леткими фракціями вуглеводнів відбувається в значно меншій мірі. Нафтопродукти всмоктуються ґрунтом (особливо добре сухим ґрунтом) за рахунок капілярних сил й можуть утримуватися в такому стані тривалий час, повністю позбавляючи ґрунт родючості, перетворюючи його в насичену нафтопродуктами губку.

Ґрунти вважаються забрудненими нафтою та нафтопродуктами, якщо збільшення концентрації цих речовин піднімається до рівня, при якому порушується екологічна рівновага в ґрунтовій системі, відбувається зміна морфологічних та фізико-хімічних характеристик ґрунтових горизонтів, змінюються водно-фізичні властивості ґрунтів, порушується співвідношення між окремими фракціями органічної речовини ґрунту, знижується продуктивність земель та ін.

У ґрунтах, просочених нафтою, відбувається диспергація структури, знижується водопроникність, витісняється кисень, порушуються біохімічні

та мікробіологічні процеси, розширюється співвідношення між Карбоном та Нітрогеном, зменшується вміст рухомих форм Фосфору та Калію. Внаслідок цього погіршується водний, повітряний та поживний режим, порушується кореневе живлення рослин, гальмується їх ріст і розвиток, що спричиняє загибель.

Поступове збільшення концентрації нафтопродуктів на поверхні ґрунту сукупно з процесами випаровування та розкладання їх летких фракцій призводить до накопичення вуглеводнів, що важко розкладаються, таких як тверді парафіни, циклічні та ароматичні вуглеводні, смоли й асфальтени, які закупорюють пори ґрунтового покриву.

При достатньо великих об'ємах пролитих нафтопродуктів утворюється свого роду поверхнєве родовище, з якого нафтопродукти проникають у ґрунтові та поверхнєві води. При цьому поверхня надовго виводиться з господарського використання, а на місцевості створюється сильна пожежо-небезпека.

Нафтове забруднення створює нову екологічну обстановку, що призводить до глибокої зміни всіх ланок природних біоценозів або їхньої повної трансформації. Загальна особливість всіх нафто забруднених ґрунтів – зміна чисельності і обмеження видового різноманіття педобіонтів (ґрунтової мезо-і мікрофауни та мікрофлори). Типи відповідних реакцій різних груп педобіонтів на забруднення неоднозначні, так, наприклад:

- відбувається масова загибель ґрунтової мезофауни. Через три дні після аварії більшість видів ґрунтових тварин повністю зникає або складає не більше 1% контролю. Найбільш токсичними до них виявляються легкі фракції нафти;
- комплекс ґрунтових мікроорганізмів після короткочасового інгібування відповідає на нафтове забруднення підвищенням валової чисельності і підсиленням активності. Розвиваються "спеціалізовані" групи, що на різних етапах беруть участь в утилізації вуглеводнів;

- максимум чисельності мікроорганізмів відповідає горизонтам ферментації і знижується в них по профілю ґрунтів по мірі зменшення концентрації вуглеводнів. Основний "вибух" мікробіологічної активності припадає на другий етап природної деградації нафти;
- в процесі розкладання нафти в ґрунтах загальна кількість мікроорганізмів наближається до фонових значень, але чисельність нафтоокислюючих бактерій ще довгий час перевищує ті ж групи в незабруднених ґрунтах;
- зміна екологічної обстановки призводить до пригнічення фото синтезуючої активності рослинних організмів. Передусім це відбивається на розвитку ґрунтових водоростей: від їхнього часткового пригнічення і заміни одних груп іншими до випадання окремих груп або повної загибелі всієї альгофлори;
- змінюються фотосинтезуючі функції вищих рослин, в тому числі злакових;
- на забруднених ґрунтах знижується активність більшості ґрунтових ферментів.

Процеси природної регенерації біогеоценозів на забруднених територіях ідуть повільно, причому темпи становлення різноманітних ярусів екосистем різноманітні. Сапрофітний комплекс тварин формується значно повільніше, ніж мікрофлора та рослинний покрив.

Самоочищення природного середовища від нафтопродуктів. Самоочищення і самовідновлення екосистеми – стадійний біохімічний процес трансформації забруднюючих речовин, сполучений зі стадійним відновленням біоценозу. Найбільш загальні етапи трансформації нафти:

1. фізико-хімічне і частково мікробіологічне розкладання аліфатичних вуглеводнів;
2. мікробіологічне розкладання низькомолекулярних структур різних класів, новоутворення смолистих речовин;
3. трансформація високомолекулярних сполук – смол, асфальтенів, поліциклічних вуглеводнів.

Відповідно до етапів біодеградації відбувається регенерація біоценозів.

В результаті таких природних процесів як випаровування, розчинення, утворення емульсій, засвоєння живими організмами і випадання в осад, склад нафти постійно змінюється внаслідок розкладання і транспортування різноманітних компонентів – складових нафти.

Протягом декількох днів 25% нафтової плями зникає у результаті випаровування легколетких компонентів. Низькомолекулярні компоненти виводяться з нафтової плями головним чином в результаті розчинення, причому ароматичні вуглеводні розчиняються швидше, ніж н-парафіни при однаковій температурі. Головний абіотичний чинник трансформації ароматичних вуглеводнів, які важко піддаються руйнуванню, - ультрафіолетове випромінювання. Фотохімічні процеси можуть розкласти навіть найбільш стійкі поліциклічні вуглеводні за декілька годин. В ґрунті цей процес може відбуватися тільки на його поверхні.

Особливо слід відзначити властивість природного середовища самоочищатися від нафтопродуктів за рахунок їх біохімічного окислення бактеріями, що містяться у ґрунті, ґрунтовому розчині, природній воді. Біохімічний (мікробіологічний) вплив бактерій, грибків і інших мікроорганізмів на компоненти нафти набагато ширший і охоплює найрізноманітніші речовини в порівнянні з процесами випаровування і розчинення. Проте не існує якогось одного мікроорганізму, здатного зруйнувати всі компоненти сирової нафти. Бактеріальний вплив характеризується високою селективністю і повне розкладання всіх компонентів нафти потребує впливу численних бактерій різноманітних видів. При цьому утворюється ряд проміжних продуктів, для руйнації яких потрібні свої організми. Парафінові вуглеводні найбільш легко розкладаються бактеріями. Більш стійкі циклопарафінові і ароматичні вуглеводні зникають з середовища з набагато меншою швидкістю.

Самоочищення відбувається в основному за рахунок переробки нафтопродуктів, які містяться в розчинному стані у воді або ґрунтовому розчині. Швидкість розкладання є функцією фізичних параметрів навколишнього

середовища. До таких параметрів, у першу чергу, відноситься температура. Процес біохімічного окислення протікає з поглинанням кисню, тому процес самоочищення від нафтопродуктів протікає тільки в тонкому поверхневому шарі, достатньо насиченому киснем. Підраховано, що для повного окислення в океані 4 л сирої нафти потрібно стільки кисню, що міститься в $1,5 \cdot 10^6$ л морської води, насиченої повітрям при 60°C ; це еквівалентно кількості морської води, що міститься в прошарку глибиною 30 см і поверхнею $0,5 \cdot 10^4$ м².

Окислення може сповільнитися у воді, збідненій киснем в результаті більш раннього забруднення. У таких умовах бактеріальне розкладання може мати негативні наслідки, тому що зменшує кількість розчиненого кисню. Вміст кисню в поверхневих прошарках води постійно поповнюється за рахунок контакту з атмосферою. Проте на глибині понад 10 м це поповнення відбувається дуже повільно. Якщо влітку очищення води водоймищ і ґрунтових розчинів від розчинених нафтопродуктів протікає досить інтенсивно, то навесні й восени воно різко уповільнюється, а взимку (особливо під снігом та кригою) практично не відбувається.

Ґрунт, на відміну від водойм, в значно меншій мірі спроможний до самоочищення. Тому у випадку обширних забруднень ґрунту нафтопродуктами часто єдиним способом відновлення ресурсного потенціалу території є механічне видалення – заміна забрудненого ґрунту на привезений чистий ґрунт.

Відновлення забруднених ґрунтів. Концепція відновлення забруднених екосистем повинна спиратися на наступний принцип: не нанести екосистемі більшої шкоди ніж вже нанесено при забрудненні. Суть концепції – максимальна мобілізація внутрішніх резервів екосистеми на відновлення своїх початкових функцій. Рекультивація повинна бути продовженням процесу самоочищення, при якому використовуються природні резерви екосистеми: кліматичні, мікробіологічні, ландшафтно-біохімічні.

Концепція відновлення забруднених земель виходить з положення, що в різних ґрунтово - кліматичних і ландшафтно-геохімічних умовах процеси

трансформації забруднюючих речовин аналогічного типу в одних і тих же дозах відбуваються з різною швидкістю і зупиняються на різних стадіях. Різняться і результати впливу різних доз забруднюючих речовин на екосистеми. Звичайні рекультиваційні заходи (обробка ґрунту сольвентами, випалювання нафти, знімання забрудненого ґрунту) не завжди сприяють відновленню ґрунтів та рослинності і часто самі завдають шкоди природі. Розглянемо їх основні недоліки.

Обробка ґрунту сольвентами призводить до часткового або повного знищення в ґрунті колоній мікроорганізмів, що призводить відповідно до збіднення ґрунтового складу і знищення родючих властивостей ґрунту. З економічної точки зору даний захід також є не вигідним, оскільки речовини, якими обробляється ґрунт, використовуються у великій кількості і є дорогими.

При випалюванні нафти терміни природного відновлення нафтозабруднених ґрунтів значно збільшується, відбувається утворення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, що володіють канцерогенними властивостями, отже, збільшується токсичність ґрунтів, гальмується відновлення всіх блоків екосистеми. Крім того, в результаті випалювання нафти, що проходить при температурі не нижче 700-800⁰С, вся ґрунтова органіка згорає в прямому розумінні цього слова. В результаті маємо повністю стерильний ґрунт, що не придатний для життя ґрунтової флори і фауни і який залишається таким ще на протязі багатьох років, навіть якщо намагатися стимулювати зростання бактерій, вносячи в ґрунт нові штами мікроорганізмів або виробляючи суміш "порожнього" ґрунту з ґрунтовими культурами, взятими з інших областей.

Знімання забрудненого ґрунту призводить передусім до утворення нових ділянок забруднення. При виконанні цих робіт необхідно евакуювати велику кількість забрудненого ґрунту, що призводить до зайнятості великого числа людей і техніки.

Таким чином механічні і фізичні засоби рекультивації не можуть забезпечити повного і безпечного видалення нафти і нафтопродуктів з ґрунту.

Найбільш перспективним засобом знезаражування ґрунтів є окислення нафти і нафтопродуктів за допомогою ґрунтових мікроорганізмів. Прискорити очищення ґрунтів за допомогою мікроорганізмів можна в основному двома шляхами: активізацією метаболічної активності мікрофлори ґрунтів шляхом зміни фізико-хімічних умов середовища (агротехнічні прийоми) або внесенням спеціально підібраних активних нафтоокислюючих мікроорганізмів у забруднений ґрунт. Практика внесення до ґрунту бактеріальних штамів поки що не дуже розповсюджена. Цьому є багато причин, одна з яких є несумісність умов нормальної життєдіяльності бактерій з умовами даного регіону. Ведуться дослідження в області штучного стимулювання зростання бактеріальних штамів. Відомі два основних напрямки:

1. Внесення до ґрунту, забрудненого нафтою, аналогічного незабрудненого ґрунту для утворення бактерій і стимуляції їхнього росту;
2. Використання металолігандних сполук. У ґрунт у вигляді суспензії вносяться металолігандні сполуки. В результаті навколо катіона металу утворюється магнітне поле, в якому молекули води, кисню, азоту орієнтуються особливим чином, що створює особливий водно-кисневий режим, який значно покращує фізико-хімічні властивості ґрунтів. Окрім цього в магнітному полі катіона значно краще розвиваються бактерії, в результаті діяльності яких іде процес окислення нафти. В природних умовах в якості катіонних центрів зазвичай виступають лужні метали Ca, K, Na. Дослідження показують, що потенціал перехідних металів значно більший. Зазвичай використовують ферити FeS, Fe₂S₂, які у величезних кількостях зустрічаються у відвалах. Внесення їх в забруднений ґрунт має двоякий ефект: відбувається, по-перше, стимуляція зростання бактерій та, по-друге, окультурення ґрунтів.