

© Л.П. ПАНИЧЕВА¹, Т.И. МОЙСЕЕНКО²,
Т.А. КРЕМЛЕВА³, С.С. ВОЛКОВА⁴

^{1,3,4}Тюменский государственный университет

²Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского (г. Москва)
¹lpanicheva@list.ru, ²moiseenko@geokhi.ru, ³kreml-ta@yandex.ru, ⁴svolkova2008@mail.ru

УДК 556.461

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В МАЛЫХ ОЗЕРАХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

FORMATION OF THE COMPOSITION OF ORGANIC SUBSTANCES IN SMALL LAKES OF WESTERN SIBERIA

В работе приведены результаты исследования состава и свойств органических веществ в малых озерах Западной Сибири (ЗС). По соотношениям $(C_{\text{цв}}/C(C_{\text{орг}}))$ и $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$ определено содержание автохтонного и аллохтонного органического вещества. Показано, что для 25% фоновых озер ЗС характерно высокое содержание автохтонного органического вещества, для 25% озер — аллохтонного, и для 50% озер характерно сопоставимое содержание автохтонного и аллохтонного органического вещества. Озера с высоким содержанием аллохтонного вещества в основном расположены на заболоченных территориях северной и центральной части Западной Сибири. Установлено, что нефтяное загрязнение активизирует процессы аммонификации ОВ в природных водах. Показано, что в загрязненных нефтью озерах снижается содержание гумусовых веществ по сравнению с фоновыми, содержание органического азота принимает значения, близкие к нулю и повышается содержание минерального азота с высоким соотношением концентраций восстановленных (катион аммония, нитрит-ион) к окисленным (нитрат-ион) формам.

The paper outlines the results of the study of the structure and properties of organic substances in small lakes of Western Siberia (WS). Based on the correlation between $(\text{Color Index}/C_{\text{org}})$ and $(C_{\text{org}}/N_{\text{org}})$, the content of autochthonous and allochthonous organic matter was assessed. It is shown that 25% of background lakes of Western Siberia are characterized by a high level of the autochthonous organic matter, another 25% of the lakes – by a high level of allochthonous organic matter, whereas 50% of lakes are characterized by a comparatively similar level of both autochthonous and allochthonous organic matter. Lakes with a high level of allochthonous material are mostly located in the wetlands of the northern and central part of Western Siberia. It was revealed that oil pollution activates the process of ammonification of the organic matter in natural waters. It is shown that the oil-polluted lakes have a reduced level of humic substances as compared to the reference lakes. The level of organic nitrogen in oil-polluted lakes is close to zero. Finally, oil-polluted lakes have an increased level of mineral nitrogen with a high ratio of balance of reduced (ammonium cation, nitrite ion) and oxidized (nitrate ion) forms.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Аллохтонное и автохтонное органическое вещество, нефтяные углеводороды, формы азота, биохимическая трансформация.

KEY WORDS. Allochthonous and autochthonous organic matter, petroleum hydrocarbons, nitrogen species, biochemical transformation.

Наличие на территории Западной Сибири (ЗС) большого количества объектов нефтегазового комплекса обуславливает региональную специфику нагрузок на природные водные системы. Нефтяные углеводороды (НУВ), поступающие в значительных масштабах в окружающую природную среду при освоении нефтегазовых ресурсов, приводят к тому, что данный вид загрязнения привлекает особое внимание при решении различных проблем рационального природопользования в регионе [1]. Еще одной особенностью водных объектов северной и центральной части ЗС является высокая заболоченность территории водосбора.

Особый интерес для понимания возможного влияния антропогенных и природных факторов на устойчивость биогеохимического цикла углерода представляют физико-химические закономерности формирования состава органических веществ (ОВ) в природных водоемах Западной Сибири. Природа органического вещества водоема во многом определяет его способность к дальнейшим превращениям: окислению до углекислого газа (минерализации) или образованию гумусовых веществ (гумификации). В природных водоемах принято различать органические вещества автохтонного и аллохтонного происхождения, в зависимости от того, продуцируются ли они в самом водоеме (автохтонное вещество) или приносятся с водосбора (аллохтонное вещество) [2-3]. С точки зрения химического поведения эти ОВ обладают разной способностью к биохимическому окислению с образованием CO_2 . Информация о влиянии нефтяных загрязнений на процессы биохимического превращения органических веществ практически отсутствует. В связи с этим *целью* работы является выявление особенностей формирования состава органических веществ в малых озерах Западной Сибири на основе определения химических показателей проб воды, отобранных в период осенней гомотермии.

Экспериментальная часть. В основу работы легли результаты широко-масштабных исследований около 200 малых озер (от зоны тундры до лесостепной зоны) на территории Западной Сибири. Работы велись в соответствии с принципами исследований, изложенными в работах [4-5]. В исследованиях соблюдался принцип удаленности от каких-либо прямых антропогенных воздействий на озера, обеспечивалась единовременность и сезонная сопоставимость результатов, использовалось современное аналитическое оборудование, а также внутрिलाбораторный контроль качества измерений. В 2011 г. отбор проб производился в условно фоновых озерах (максимально удаленных от каких бы то ни было источников техногенного воздействия), в 2012 г. были отобраны пробы из озер, находящихся вблизи месторождений, но не испытывающих прямой антропогенной нагрузки.

Оценка общего и органического углерода, а также общего азота выполнялась методом элементного анализа с использованием анализатора углерода ELEMENTAR vario TOC cube. Перманганатная окисляемость определялась титриметрическим методом. Цветность — фотометрическим методом (спектрофотометр UNICO). Минеральные формы азота — методом ионной хроматографии (ионный хрома-

тограф фирмы DIONIX ICS-2100). Содержание нефтепродуктов — методами ИК-спектрофотометрии (концентрагомер нефтепродуктов КН-2 с калибровкой по ГСО 7554-99) и флуориметрии (спектрофлуорофотометр Shimadzu RF-5301РС с калибровкой по ГСО 7950-2001).

Результаты и их обсуждение. Образование автохтонного органического вещества происходит в результате протекания продукционно-деструкционных процессов в самом водоеме. Автохтонное вещество в основном представлено веществами гумусовой природы, поступающими в водоемы с водосборной территории.

В случае озер Западной Сибири необходимо учитывать возможность поступления в водоем с площади водосбора органического вещества антропогенного происхождения — нефтяного загрязнения. Основным источником автохтонного ОВ являются остатки отмершей биоты самого водоема, в первую очередь одноклеточные водоросли [6].

Следовательно, для озер ЗС в общем случае основными являются три источника поступления ОВ и для общей концентрации растворимого ОВ можно записать следующее выражение:

$$C_{\text{ОВ}} = C_{\text{ОВ, авт}} + C_{\text{ОВ, алл}} + C_{\text{ОВ, ант}} \quad (1)$$

Рассмотрим процесс биохимического превращения ОВ на примере органического вещества автохтонного происхождения. В период осенней гомотермии производство первичной продукции за счет фотосинтеза резко уменьшается, процессы деструкции доминируют над процессами продукции ОВ. В процессах продукции возрастает роль хемосинтеза, поскольку микробы, осуществляющие процессы гидролитического и окислительного разложения, быстро наращивают биомассу, но за счет короткого жизненного цикла быстро отмирают. Процесс биохимического разложения первичного автохтонного ОВ можно условно разделить на два последовательных этапа:

1) гидролитическое или окислительно-гидролитическое разложение белков, углеводов, липидов (жиров и липоидных соединений) отмершей биоты с образованием органических кислот и других органических соединений установленного строения, а также синтез на их основе специфических органических соединений — гумусовых кислот (гумификация);

2) биохимическое окисление образовавшихся органических соединений с образованием CO_2 и воды (минерализация).

Следует отметить, что в природных средах все процессы осуществляются с помощью микроорганизмов, с точки зрения химии — в условиях ферментативного катализа. Согласно данным, приведенным в работе [7] возможны следующие основные превращения:

— гидролиз белковых молекул по схеме: белок → пептон → полипептиды → аминокислоты;

— гидролиз жиров с образованием жирных кислот;

— гидролиз углеводов, в том числе клетчатки, до органических соединений, которые подвергаются дальнейшему окислению до спиртов, альдегидов, кетонов и органических кислот.

Образующиеся органические кислоты в зависимости от устойчивости молекул либо декарбоксилируются, либо вступают в реакции поликонденсации с образованием гумусовых кислот. Гумусовые кислоты (ГК) относятся к орга-

ническим объектам стохастического характера и по своей химической природе представляют собой рандомизованные полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, в структуру которых также входят азотсодержащие и углеводородные фрагменты [8].

Органическое вещество в водоеме может находиться в виде взвесей, коллоидной и истинно растворенной форм. Большинство исследователей к растворимому органическому веществу относит всю ту его часть, которая проходит через фильтр с размером пор 0.45-1.0 мкм. Взвеси со временем осаждаются и формируют органическое вещество донных отложений. Таким образом, в состав растворимого автохтонного ОВ могут входить водорастворимые продукты гидролитического разложения белков, жиров и углеводов, в том числе органические кислоты и другие водорастворимые органические соединения известного строения; продукты их неполного окисления, а также продукты синтеза новых веществ — водорастворимые гуминовые и фульвокислоты. Состав аллохтонного ОВ более очевиден. Большинство авторов [2], [9-11] полагают, что оно содержит преимущественно устойчивые к биохимическому окислению гумусовые вещества.

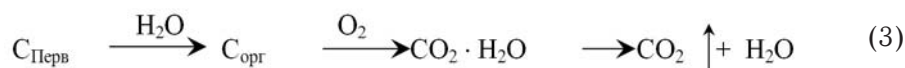
Содержание ОВ в воде количественно характеризуют несколько химических показателей, в том числе: непосредственно — содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$), косвенно — цветность (Цв), перманганатная и бихроматная окисляемость (ПО, ХПК). Эти показатели, как правило, коррелируют между собой. Для малых озер ЗС корреляция между содержанием $C_{\text{орг}}$ и ПО выражается уравнением: $C_{\text{орг}} = 0.76 \text{ ПО} + 2.2$, $R^2 = 0.71$. Полученный результат хорошо согласуется с калибровочной зависимостью, полученной в [12]: $\text{ТОС} = 0.764 \cdot \text{ПО} + 1.55$, $n=178$, $r=0.79$, где ТОС — общий органический углерод по данным элементного анализа. Зависимость также подтверждена на примере озер Кольского Севера в Норвежском Институте исследования вод (NIVA) [8].

Необходимо отметить, что оценка содержания ОВ по перманганатной окисляемости, так же как и по цветности, основана на предположении, что в составе ОВ доминирует вещество аллохтонного происхождения. Если есть необходимость разделения ОВ на автохтонную и аллохтонную составляющие, то для определения общего содержания ОВ целесообразно использовать величину $C_{\text{орг}}$, поскольку определение $C_{\text{орг}}$ методом элементного анализа (прибор vario TOC, Elementar) основано на непосредственном детектировании образующегося CO_2 .

Далее в работе содержание ОВ в воде будем рассматривать в расчете на содержание органического углерода $C_{\text{орг}}$:

$$C(C_{\text{орг}}) = C(C_{\text{орг, авт}}) + C(C_{\text{орг, алл}}) + C(C_{\text{орг, ант}}) \quad (2)$$

Процесс минерализации органического вещества водоема представим в виде схемы процессов превращения атома органического углерода первичного органического вещества ($C_{\text{Перв}}$) в атом углерода растворимого ОВ ($C_{\text{орг}}$) и далее в атом минерального углерода диоксида углерода:



Для концентрации промежуточного вещества $C_{\text{орг}}$ запишем условие квазистационарности:

$$\frac{dC(C_{\text{орг}})}{dt} = k_G \cdot C(C_{\text{Перв}}) - k_M \cdot C(C_{\text{орг}}) \cdot C(O_2) = 0 \quad (4)$$

$$C(C_{\text{орг}}) = \frac{k_G \cdot C(C_{\text{Перв}})}{k_M \cdot C(O_2)}, \quad (5)$$

где: $C(C_{\text{Перв}})$, $C(C_{\text{орг}})$ — концентрации органического углерода первичного ОБ и растворимого ОБ (моль/л), соответственно; $C(O_2)$ — концентрация растворенного кислорода (моль/л);

$k_G = \Sigma(k_{iG} \cdot \alpha_i)$ — эффективная константа скорости гидролитического разложения первичного ОБ, k_{iG} и α_i — константы скорости гидролиза и мольные доли индивидуальных компонентов в составе первичного ОБ, соответственно;

$k_M = \Sigma(k_{jM} \cdot \beta_j)$ — эффективная константа скорости минерализации растворимого ОБ, k_{jM} и β_j — константы скорости минерализации и мольные доли индивидуальных компонентов в составе растворимого ОБ, соответственно.

Тогда при увеличении первичной продукции автохтонного вещества с потеплением климата в соответствии с ур. (5) будет увеличиваться $C(C_{\text{орг}})$. На рис. 1а представлены данные по содержанию $C_{\text{орг}}$ в малых озерах ЗС в широтном градиенте: 2011 г. — 127 фоновых озер; 2012 г. — 45 озер, расположенных близко к источникам нефтяного загрязнения.

В широтном градиенте с севера на юг по мере потепления климата за счет увеличения биологической продуктивности водоема наблюдается тенденция к увеличению $C(C_{\text{орг}})$, однако в центральной части ЗС для значительной части озер характерно локальное повышение $C(C_{\text{орг}})$ (рис. 1а).

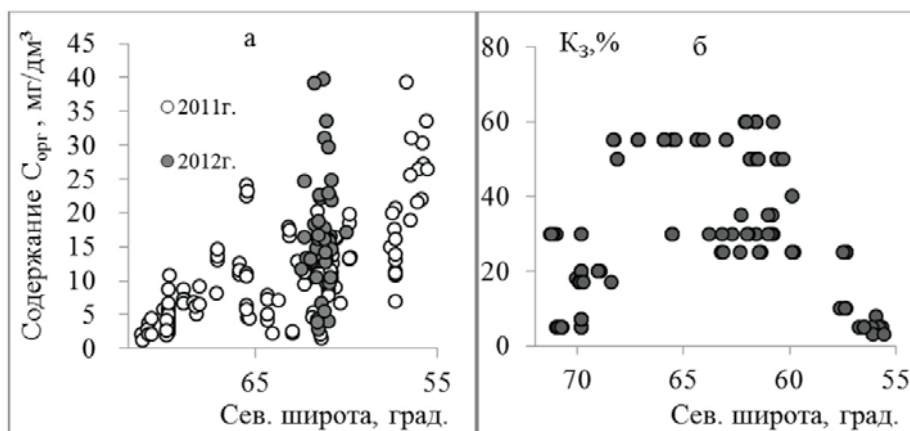


Рис. 1. Содержание $C_{\text{орг}}$ в воде малых озер ЗС в широтном градиенте: 2011 г. — фоновые озера; 2012 г. — озера с возможным антропогенным загрязнением (а) и коэффициент заболоченности площадей водосбора малых озер Западной Сибири в широтном градиенте (б) [13]

Это может быть обусловлено высокой заболоченностью площади водосбора [14-15] и поступлением в озера аллохтонного органического вещества, что согласуется с данными по коэффициентам заболоченности $K_з$ территорий ЗС (рис. 1б).

Содержание автохтонного и аллохтонного вещества в составе ОВ воды фоновых озер ЗС и озер, находящихся в условиях антропогенной нагрузки.

В настоящее время нет надежных количественных методов оценки содержания автохтонного и аллохтонного ОВ, хотя имеется достаточно много качественных [3]. Рассмотрим основные подходы:

1. Известно, что аллохтонное ОВ биохимически трудноокисляемое, а автохтонное — легкоокисляемое. Однако при этом аллохтонное ОВ легко окисляется перманганатом калия, а автохтонное — трудно, и по соотношению результатов определения окисляемости с использованием перманганата и дихромата (ПО/ХПК) судят о преобладании того или иного вида ОВ [16].

2. Аллохтонное ОВ отличается от автохтонного ОВ по интенсивности окраски в видимой области спектра: «автохтонное ОВ — это светлый гумус, аллохтонное ОВ — это темный гумус» [17].

3. Согласно данным, приведенным в работе [18], можно различать органическое вещество автохтонного и аллохтонного происхождения по соотношению органического углерода и органического азота ($C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$).

Для оценки содержания гумусного аллохтонного вещества в данной работе использовали второй и третий способ.

Для расчета использовалось соотношение $\frac{Цв}{C(C_{\text{орг}})}$, где Цв — цветность

(гр. цветности). Согласно литературным данным [17] 1 мг/дм³ ГВ увеличивает цветность на 5°. С учетом известного уравнения [6], устанавливающего связь между содержанием ОВ и содержанием органического углерода: $C_{\text{ОВ}} = 2C(C_{\text{орг}})$, будем считать, что 1 мг/дм³ $C_{\text{орг}}$ увеличивает цветность воды на 10°.

На рис. 2а представлены данные по распределению показателя $\frac{Цв}{C(C_{\text{орг}})}$

в широтном градиенте для воды только фоновых озер (2011 г.), на рис. 2б — аналогичные данные для таежных зон по фоновым (2011 г.) и условно загрязненным озерам (2012 г.) Западной Сибири.

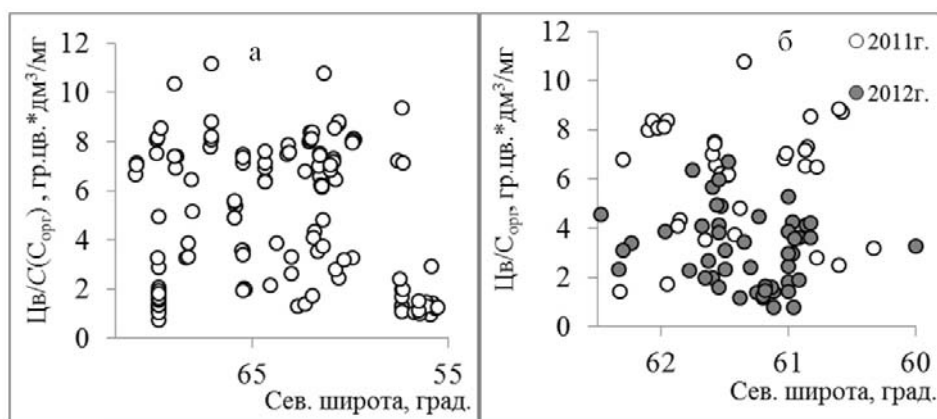


Рис. 2. Значения показателя $\frac{Цв}{C(C_{\text{орг}})}$ для воды фоновых озер ЗС (а) и всех озер таежных зон (б) в широтном градиенте

Среди фоновых озер (рис. 2а) распределение показателя $\frac{Цв}{C(C_{орг})}$ достаточно

равномерно по всей территории ЗС. Озера, находящиеся на территории месторождений (2012 г.) имеют преимущественно низкие значения показателя и, соответственно, в составе растворимой органики преобладают автохтонные ОВ.

Принимая показатель цветности для аллохтонного $C_{орг}$ равным 11° на 1 мг/дм^3 органического углерода, а для автохтонного $C_{орг}$ — 1° на 1 мг/дм^3 органического углерода, можно рассчитать массовую долю аллохтонного $C_{орг}$ ($a_{алл}$) и автохтонного $C_{орг}$ ($a_{авт}$):

$$Цв = 11^\circ a_{алл} C(C_{орг}) + 1^\circ a_{авт} C(C_{орг}), \quad (6)$$

$$\text{учитывая, что: } a_{алл} + a_{авт} = 1, \quad (7)$$

получим:

$$a_{алл} = \{Цв/10 C(C_{орг})\} - 0.1, \quad (8)$$

$$a_{авт} = 1.1 - \{Цв/10 C(C_{орг})\} \quad (9)$$

На рис. 3а представлены расчетные данные $a_{алл}$ для фоновых озер ЗС, на рис 3б — аналогичные данные для таежных зон по фоновым (2011 г.) и условно загрязненным озерам (2012 г.) Западной Сибири.

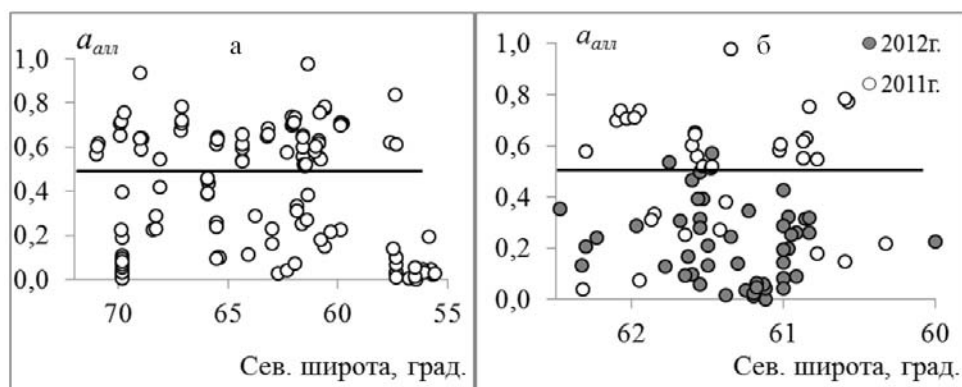


Рис. 3. Массовая доля аллохтонного органического углерода ($C_{орг}$) в воде фоновых озер (а) и всех озер таежной зоны ЗС (б) в широтном градиенте

Согласно рис. 3а наличие озер с высоким содержанием аллохтонного вещества характерно для северных и средних широт ЗС ($a_{алл} > 0.5$). Если пренебречь цветностью автохтонного вещества, то в первом приближении для оценки содержания ГК ($C_{ГК}$) можно использовать отношение $Цв/5^\circ$, полагая, что 1 мг ГК увеличивает цветность на 5° [18].

Еще одним способом определения природы органического вещества в водах является оценка соотношения органического углерода и органического азота ($C_{орг}/N_{орг}$). Органическое вещество является автохтонным, если соотношение $C_{орг}/N_{орг}$ близко к 12. Если $C_{орг}/N_{орг} > 47$, органическое вещество является аллохтонным. Если соотношение $C_{орг}/N_{орг}$ больше 12, но меньше 47, в водоеме присутствует органическое вещество и аллохтонного и автохтонного типа [17].

На рис. 4 представлены данные по соотношению $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$ в воде фоновых озер ЗС в широтном градиенте.

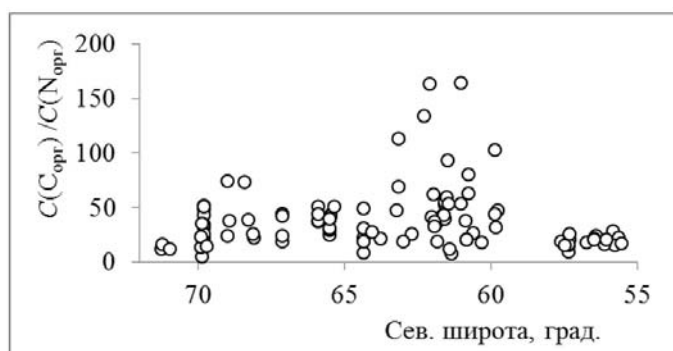


Рис. 4. Соотношение $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$ в воде фоновых озер ЗС в широтном градиенте

По представленному массиву данных $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$ (рис. 5) для фоновых озер квартиль ($1/4$) составляет 20.2 и квартиль ($3/4$) — 47.2. Соотнесение с известными литературными данными [19] позволяет предположить, что для 25% фоновых озер ЗС характерно высокое содержание автохтонного ОВ, для 25% озер — аллохтонного ОВ, и для 50% озер характерно сопоставимое содержание и автохтонного и аллохтонного органического вещества.

В загрязненных водоемах органическое вещество в значительной степени является безазотистым, так как содержание органического азота в воде этих водоемов мало и в ряде случаев имеет значения близкие к нулю. Соответственно, для загрязненных озер оценка содержания ОВ автохтонного и аллохтонного происхождения по соотношению органического углерода и органического азота ($C_{\text{орг}}/N_{\text{орг}}$) невозможна, так как рассчитанные величины $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$ становятся аномально высокими.

В озерах с низким содержанием органического азота выявлено повышенное содержание минерального (неорганического) азота с высоким соотношением концентраций восстановленных (катион аммония, нитрит-ион) к окисленным (нитрат-ион) формам. На рис. 5 представлены данные по соотношению концентраций $(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-})/C_{\text{NO}_3^-}$ для озер ЗС в широтном градиенте.

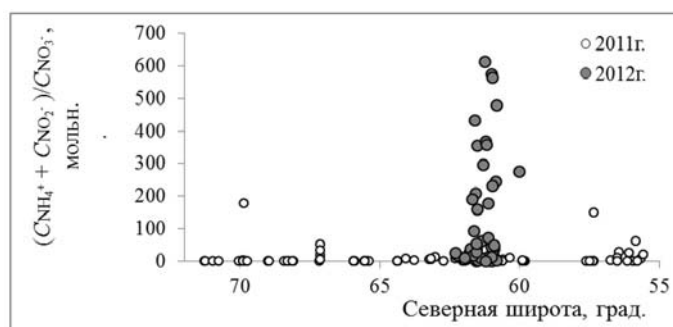


Рис. 5. Соотношение концентраций $(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-})/C_{\text{NO}_3^-}$ в воде озер ЗС в широтном градиенте: 2011 г. — фоновые озера; 2012 г. — озера с возможным антропогенным загрязнением

Как показано на рис. 5, для большинства фоновых озер (2011 г.) соотношение $(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-})/C_{\text{NO}_3^-}$ много меньше 1. Это означает практически полное отсутствие катиона аммония при низком содержании нитрит-иона и высоком содержании нитрат-иона. Можно отметить, что для озер ЕТР по данным [8] соотношение $(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-})/C_{\text{NO}_3^-}$ также $\ll 1$. Для значительного числа озер, расположенных близко к источникам нефтяного загрязнения (2012 г.), соотношение $(C_{\text{NH}_4^+} + C_{\text{NO}_2^-})/C_{\text{NO}_3^-}$ много больше 1, что означает высокое содержание катиона аммония или нитрит-иона при низком содержании нитрат-иона.

В литературе [20] неоднократно отмечалось, что при наличии свежих нефтяных загрязнений наблюдается повышенное содержание нитритов в воде и почвах. Источником повышенного содержания аммония и нитритов являются процессы аммонификации (гниения) сложных азотсодержащих органических соединений, преимущественно белков, в составе первичного ОВ под действием гнилостных микроорганизмов [21]. С помощью протеолитических ферментов (протеаз и пептидаз) гнилостные бактерии расщепляют белки на полипептиды и далее на аминокислоты, подвергаемые многими микроорганизмами дезаминированию или декарбоксилированию. В результате дезаминирования выделяется газообразный аммиак, образуются насыщенные и ненасыщенные кислоты жирного и ароматического ряда, кето- и оксикислоты; при декарбоксилировании — амины [22-24].

Данных о влиянии нефтяных загрязнений на процесс дезаминирования ОВ воды в литературе обнаружить не удалось, однако в [25-27] на основании результатов изучения влияния нефтяного загрязнения на показатели биологической активности почв и процессы дезаминирования аминокислот сделан вывод о том, что нефтяное загрязнение активизирует процессы аммонификации. В присутствии кислорода гниение ОВ завершается его превращением в CO_2 . В отличие от процесса гумификации гниение приводит к укорочению цикла азота за счет быстрого превращения органического азота в аммиак и нитриты и соответственно — к увеличению биологической продуктивности (трофности) водоемов. В свою очередь это приводит к увеличению содержания $C_{\text{орг}}$ в воде водоемов, загрязненных нефтью.

Для озер с низким содержанием органического азота характерны низкая цветность воды и низкое содержание аллохтонного ОВ, следовательно, процессы гниения способны разрушать гумусовое вещество воды, в том числе аллохтонного происхождения. Природно-климатические условия северной и средней тайги ЗС (влажность, умеренная температура) благоприятны для размножения гнилостных микроорганизмов, но если учесть, что большинство из гнилостных микроорганизмов является анаэробами, то решающим фактором является пониженное содержание кислорода в воде.

Поступление в воду нефтяных загрязнений способствует снижению концентрации растворенного кислорода, который дополнительно расходуется на их окисление. Кроме того, окисление нефтепродуктов микроорганизмами приводит к образованию первичного органического вещества микробного происхождения, преимущественно белка с высоким содержанием азота [28], и отмершая микробная биомасса является хорошей питательной средой для размножения гнилостных бактерий.

Заключение. Проведено исследование состава и свойств органических веществ в малых озерах Западной Сибири (ЗС). Сделана оценка содержания автохтонного и аллохтонного вещества в составе органического вещества (ОВ), основанная на различиях в коэффициенте цветности ($C_{\text{в}}/C(C_{\text{орг}})$) и характерном соотношении $C(C_{\text{орг}})/C(N_{\text{орг}})$. Показано, что для 25% фоновых озер ЗС характерно высокое содержание автохтонного ОВ, для 25% озер — аллохтонного ОВ, и для 50% озер характерно сопоставимое содержание автохтонного и аллохтонного органического вещества; озера с высоким содержанием аллохтонного вещества расположены в северной и центральной части ЗС с высоким коэффициентом заболоченности территории. Установлено, что нефтяное загрязнение активизирует процессы аммонификации ОВ в природных водах. Показано, что в загрязненных нефтью озерах снижается содержание гумусовых веществ по сравнению с фоновыми, содержание органического азота принимает значения близкие к нулю и повышается содержание минерального азота с высоким соотношением концентраций восстановленных (катион аммония, нитрит-ион) форм азота к окисленной (нитрат-ион) форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оборин А.А., Хмурчик, В.Т. Иларионов С.А., Макарова М.Ю., Назаров А.В. Нефтезагрязненные биоценозы. Пермь: УрО РАН; Перм. гос. ун-т; Перм. гос. техн. ун-т, 2008. 511 с.
2. Хумитака С. Органические вещества в водных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 199 с.
3. Лозовик П.А., Мусатова М.В. Методика разделения органического вещества природных вод адсорбцией на диэтиламиноэтилцеллюлозе на автохтонную и аллохтонную составляющие // Вестник МГОУ. Серия: Естественные науки. 2013. № 3. С. 63-68.
4. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Ларин С.И., Пологрудова О.А., Волкова Л.А. Методы исследования химического состава вод малых озер с целью выявления региональных особенностей его формирования // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 7. С. 175-190.
5. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменений окружающей среды. М: Наука, 2010. 268 с.
6. Ефремова Т.А., Сабылина А.В., Лозовик П.А. Лабильные органические вещества (углеводы, липиды и белки) в Онежском озере // Труды Карельского научного центра РАН. 2013. № 6. С. 96-104.
7. Бикбулатов Э.С. Биоэлементы и их трансформация в водных экосистемах. Рыбинск: Рыбинский Дом печати, 2009. 289 с.
8. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гуминовых кислот: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2000. 359 с.
9. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах: автореф. дис. ... д-ра геогр. наук. М., 1949.
10. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус) // Труды государственного океанографического института. Вып. 17 (29). Л., 1950. С. 290.
11. Майстренко Ю.Г. Органическое вещество воды и донных отложений рек и водоемов Украины. Киев: Наукова думка, 1965. 120 с.
12. Henriksen, A. Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters / A. Henriksen, I. Kamari, M. Posch [et al.] // AMBIO. 1992. № 21. Pp. 356-363.
13. Качество вод в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в регионах Западной Сибири: отчет о научном исследовании № 11.G34.31.0036 от «25» ноября 2010 г. (3 этап) / Тюм. гос. ун-т. Тюмень: ТюмГУ, 2012. 281 с.

14. Хренов В.Я. Почвы Тюменской области: словарь-справочник. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 156 с.
15. Каретин Л.Н. Почвы Тюменской области. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1990. 286 с.
16. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Часть 1 / Под ред. Л.В. Боевой. Ростов-на-Дону: НОК, 2009. 1044 с.
17. Скопинцев Б.А., Гончарова И.А. Использование значений отношений различных показателей органического вещества природных вод для его качественной оценки // Современные проблемы региональной и прикладной гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1987. С. 95-117.
18. Варшал Г.М. О состоянии минеральных компонентов в поверхностных водах // Проблемы аналитической химии. 1977. Т. 5. С. 94-107.
19. Хатчинсон Д. Лимнология. Географические, физические и химические характеристики озер. М.: Прогресс, 1969. 591 с.
20. Сафаров А.М. Оценка и технология снижения негативного воздействия крупных нефтехимических комплексов на окружающую среду (На примере Республики Башкортостан): дисс. ... д-ра техн. наук. Уфа. 2014. 457 с.
21. Биологический энциклопедический словарь / Под ред. М.С. Гилярова. М.: Сов. энциклопедия, 1986. 831 с.
22. Иерусалимский Н.Д. Основы физиологии микробов. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 242 с.
23. Метаболизм бактерий / Пер. с англ. и предисл.: В.А. Шорин; пер. с англ.: Е.Б. Кругляк [и др.]. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 496 с.
24. Работнова И.Л. Общая микробиология. М.: Высшая школа, 1966. 270 с.
25. Усачева Ю.Н. Функциональная активность и численность микроорганизмов в условиях нефтяного загрязнения почв // Вестник НГГУ. 2013. № 3. URL: http://vestnik.nggu.ru/pdf/2013/3/Vestnik_NVGU_2013-3-8.pdf
26. Руденко Е.Ю., Падерова К.М., Антропова Е.Д. [и др.]. Влияние нефтяного загрязнения на биологическую активность черноземной почвы // Проблемы региональной экологии. 2010. № 3. С. 74-79.
27. Руденко Е.Ю., Зимичев А.В. Влияние нефтяного загрязнения на черноземную почву // Проблемы региональной экологии. 2011. № 3. С. 74-78.
28. Безбородов А.М. Биохимические основы микробиологического синтеза. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. 304 с.

REFERENCES

1. Oborin, A.A., Khmurchik, V.T., Ilarionov, S.A., Makarova, M.Iu., Nazarov, A.V. *Neft-ezagriaznennye biotsenozy* [Oil-polluted Biocenosis]. Perm, 2008. 511 p. (in Russian).
2. Khumitaka, S. *Organicheskie veshchestva v vodnykh ekosistemakh* [Organic matter in aquatic ecosystems]. Leningrad, 1986. 199 p. (in Russian).
3. Lozovik, P.A., Musatova, M.V. Method of separation of organic matter in natural waters into autochthonous and allochthonous components via adsorption based on diethylaminoethyl cellulose. *Vestnik MGOU — Bulletin of the Moscow State Regional University*. Series: Natural Sciences. 2013. № 3. Pp. 63-68. (in Russian).
4. Moiseenko, T.I., Panicheva, L.P., Larin, S.I., Pologrudova, O.A., Volkova, L.A. Methods of researching chemical composition of water in small lakes in order to identify regional features of its formation. *Vestnik TiumGU — Herald of the Tyumen State University*. 2010. № 7. Pp. 175-190. (in Russian).
5. Moiseenko, T.I., Gashkina, N.A. *Formirovanie khimicheskogo sostava vod ozer v usloviakh izmenenii okruzhaiushchei sredy* [Formation of Chemical Composition of Lake Water in a Changing Environment]. Moscow, 2010. 268 p. (in Russian).

6. Efremova, T.A., Sabylina, A.V., Lozovik, P.A. Labile organic matter (carbohydrates, lipids and proteins) in Lake Onega. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN — Proceedings of the Karelian Research Center of RAS*. 2013. № 6. Pp. 96-104. (in Russian).
7. Bikbulatov, E.S. *Bioelementy i ikh transformatsiia v vodnykh ekosistemakh* [Bioelements and Their Transformation in Water Ecosystems]. Rybinsk, 2009. 289 p. (in Russian).
8. Perminova, I.V. *Analiz, klassifikatsiia i prognoz svoistv guminovykh kislot* (dokt. diss.) [Analysis, Classification and Prediction of the Properties of Humic Acids (Dr. Sci. (Chem.) Sci. Diss.)]. Moscow, 2000. 359 p. (in Russian).
9. Skopintsev, B.A. *Organicheskoe veshchestvo v prirodnykh vodakh* (Avtoref. dokt. diss.) [The organic matter in natural waters (Extended Abstract of Dr. Sci. Diss.)]. Moscow, 1949. (in Russian).
10. Skopintsev, B.A. The organic matter in natural waters (water humus) / In: *Trudy Gos. okeanograficheskogo instituta* [Research papers of the State Oceanographic Institute]. Leningrad, 1950. Vol. 17 (29). P. 290. (in Russian).
11. Maistrenko, Iu.G. *Organicheskoe veshchestvo vody i donnykh otlozhenii rek i vodoemov Ukrainy* [The organic matter of water and sediment of rivers and reservoirs in Ukraine]. Kiev, 1965. 120 p. (in Russian).
12. Henriksen, A., Kamari, I., Posch, M. et al. *Critical Loads of Acidity: Nordic Surface Waters*. AMBIO Publ., 1992. № 21. Pp. 356-363.
13. *Kachestvo vod v usloviakh antropogennykh nagruzok i izmeneniia klimata v regionakh Zapadnoi Sibiri: otchet o nauchnom issledovanii № 11.G34.31.0036 ot «25» noiabria 2010 g. (3 etap)* [The Quality of Water in the Conditions of Anthropogenic Impact and Climate Change in the Regions of Western Siberia: research report No. 11.G34.31.0036 of 25 November 2010 (Stage 3)]. Tyumen, 2012. 281 p. (in Russian).
14. Khrenov, V.Ia. *Pochvy Tiimenskoi oblasti: slovar'-spravochnik* [Soils of Tyumen Region: An Encyclopedia and a Manual]. Ekaterinburg, 2002. 156 p. (in Russian).
15. Karetin, L.N. *Pochvy Tiimenskoi oblasti* [Soils of Tyumen Region]. Novosibirsk, 1990. 286 p. (in Russian).
16. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu poverkhnostnykh vod sushy* [Guidelines for Chemical Analysis of Surface Waters]. Part 1. / Ed. by L.V. Boeva. Rostov-na-Donu, 2009. 1044 p. (in Russian).
17. Skopintsev, B.A., Goncharova, I.A. Using values of different indicators of organic matter in natural waters for its quality assessment / In: *Sovremennye problemy regional'noi i prikladnoi gidrokhimii* [Modern Problems of Regional and Applied Hydrochemistry]. Leningrad, 1987. Pp. 95-117. (in Russian).
18. Varshal, G.M. On the state of mineral components in the surface waters. *Problemy analiticheskoi khimii — Problems of Analytical Chemistry*. 1977. Vol. 5. Pp. 94-107. (in Russian).
19. Hutchinson, G.E. *Limnologii. Geograficheskie, fizicheskie i khimicheskii kharakteristiki ozer* [Limnology. Vol. I. Geography, Physics and Chemistry]. Moscow, 1969. 591 p. (in Russian).
20. Safarov, A.M. *Otsenka i tekhnologiya snizheniia negativnogo vozdeistviia krupnykh neftekhimicheskikh kompleksov na okruzhaiushchuiu sredu (Na primere Respubliki Bashkortostan)* (dokt. diss.) [Assessment and Reduce Technology of the Negative Impact of Large Petrochemical Complexes on the Environment (by the Example of the Republic of Bashkortostan) (Dr. Sci. (Techn). Diss.)]. Ufa, 2014, 457 p.
21. *Biologicheskii entsiklopedicheskii slovar'* [Biological Encyclopedia] / Ed. by M.S. Giliarov. Moscow, 1986. 831 p. (in Russian).
22. Ierusalimskii, N.D. *Osnovy fiziologii mikrobov* [Basics of Physiology of Microbes]. Moscow, 1963. 242 p. (in Russian).
23. *Metabolizm bakterii* [Metabolism of bacteria] / Preface by V.A. Shorin; translated by E.B. Krugliak et al. Moscow, 1963. 496 p. (in Russian).

24. Rabotnova, I.L. *Obshchaia mikrobiologiya* [General Microbiology]. Moscow, 1966. 270 p. (in Russian).
25. Usacheva, Iu.N. Functional activity and number of microorganisms in conditions of oil contamination of soils. *Vestnik NGGU /Bulletin of Nizhnevartovsk State University of Humanities*. 2013. № 3. URL: http://vestnik.nggu.ru/pdf/2013/3/Vestnik_NVGU_2013-3-8.pdf (in Russian).
26. Rudenko, E.Iu., Paderova, K.M., Antropova E.D. et al. The impact of oil pollution on the biological activity of chernozem. *Problemy regional'noi ekologii — Problems of Regional Ecology*. 2010. № 3. Pp. 74-79. (in Russian).
27. Rudenko, E.Iu., Zimichev, A.V. The impact of oil pollution on chernozem soil. *Problemy regional'noi ekologii — Problems of Regional Ecology*. 2011. № 3. Pp. 74-78. (in Russian).
28. Bezborodov, A.M. *Biokhimicheskie osnovy mikrobiologicheskogo sinteza* [Biochemical Basis of Microbiological Synthesis]. Moscow, 1984. 304 p. (in Russian).

Авторы публикации

Паничева Лариса Петровна — профессор кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета, доктор химических наук

Моисеенко Татьяна Ивановна — заместитель директора Института геохимии и аналитической химии РАН им. В.И. Вернадского (г. Москва), доктор биологических наук, член-корреспондент РАН

Кремлева Татьяна Анатольевна — доцент кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета, кандидат химических наук

Волкова Светлана Станиславовна — старший научный сотрудник кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета

Authors of the publication

Larisa P. Panicheva — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, Institute of Chemistry, Tyumen State University

Tatyana I. Moiseenko — Dr. Sci. (Biol.), Professor, Deputy Director of V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Moscow), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences

Tatyana A. Kremleva — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Organic and Ecological Chemistry, Institute of Chemistry, Tyumen State University

Svetlana S. Volkova — Senior Researcher, Department of Organic and Ecological Chemistry, Institute of Chemistry, Tyumen State University