

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

РГУ НЕФТИ И ГАЗА (НИУ) ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА

Факультет Химическая технология и экология
Кафедра Промышленная экология
Направление 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии
Программа 18.04.02.01 Промышленная экология и рациональное использование природных ресурсов

Оценка: _____ Рейтинг: _____

Подпись секретаря ГЭК:

(подпись) (фамилия, имя, отчество)

(дата)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Изучение ксенобиотиков в Арктике

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:

д.т.н., проф. Мазлова Е.А.

(должность, степень; фамилия, имя, отчество)

(подпись)

(дата)

КОНСУЛЬТАНТ ПО РАЗДЕЛУ:

(наименование раздела)

(должность, степень)

(фамилия, имя, отчество)

(подпись)

(дата)

ВЫПОЛНИЛ:

Студент группы ХЭМ-18-08
(номер группы)

Карнаева Анастасия Евгеньевна

(фамилия, имя, отчество)

(подпись)

(дата)

Москва, 20 20

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

РГУ НЕФТИ И ГАЗА (НИУ) ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА

Факультет Химическая технология и экология

Кафедра Промышленная экология

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПОЛНЕНИЕ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

ДАНО студенту

**Карнаевой Анастасии
Евгеньевне**

группы

ХЭМ-18-06

(фамилия, имя, отчество в дательном падеже)

(номер группы)

Тема ВКР:

Изучение ксенобиотиков в Арктике

Руководитель:

Мазлова Е.А., д.т.н., проф.

(фамилия И.О., должность, ученая степень)

Тема ВКР, руководитель и консультант(ы) (при наличии) закреплены приказом
№ 2518- от « 29 » ноября 20 19 года

у _____
Закрепление изменено приказом (при наличии):

№ _____ от « _____ » 20 _____ года

Раздел ВКР:

Глава 1

(наименование раздела)

Задание и исходные данные по разделу:

- 1 Изучение научных литературных источников
- 2 Изучение особенностей Арктической системы
- 3 Изучение ксенобиотиков

Раздел ВКР:

Глава 2. Объекты и методы исследования

(наименование раздела)

Задание и исходные данные по разделу:

- 1 Изучение методик для ГХ-МС анализа
- 2 Изучение методик для ИСП-МС анализа

Раздел ВКР:

Глава 3. Изучение углеводородного загрязнения

(наименование раздела)

Задание и исходные данные по разделу:

- 1 Методы определения углеводородов в образцах почв и растительного материала

-
- 2 Выполнить подготовку проб почв и растений
 - 3 Анализ на ГХ-МС
-

Раздел ВКР: Глава 4 Изучение полиметаллического загрязнения
(наименование раздела)

Консультант (при наличии): _____

(фамилия И.О., должность, ученая степень)

подпись

Задание и исходные данные по разделу:

- 1 Методы определения тяжелых металлов и металлоидов в образцах почв, воды и растительного материала
 - 2 Выполнить подготовку проб почв, воды и растений
 - 3 Анализ на ИСП-МС
-

Рекомендуемая литература:

- Проблемы экологического эксперимента (Планирование и анализ наблюдений) / Под ред. чл.-корр. РАН Г.С. Розенберга и д.б.н. Д.Б. Гелашвили; сост. и коммент. д.б.н. В.К. Шитикова. – Тольятти: СамНЦ РАН; "Кассандра", 2008. – 274 с.
2. Sigel H. (ed.). Metal Ions in Biological Systems: Volume 20: Concepts on Metal Ion Toxicity. – CRC Press, 1986. – Т. 20.
 3. EPA method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE)
 4. Accelerated Solvent Extraction (ASE®) Sample Preparation Techniques for Food and Animal Feed Samples, Dionex Technical Note 209
 5. Method 3050B (SW-846) Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
-

Задание выдал:



(подпись руководителя)

Мазлова Е.А.
(фамилия, имя, отчество)

Задание принял к исполнению:



(подпись студента)

Карнаева А.Е.
(фамилия, имя, отчество)

Оглавление

Глава 1	6
1.1 Особенности Арктических экосистем.....	6
1.2 Ксенобиотики	7
1.2.1 Классификация ксенобиотиков.....	8
1.2.2 Стойкие органические загрязнители	9
1.2.2.1 Пути миграции стойких органических загрязнителей в Арктику	10
1.2.3 Тяжелые металлы и металлоиды	12
1.2.3.1 Пути миграции тяжелых металлов	13
1.2.3.2 Токсические свойства некоторых элементов	14
1.3 Арктические регионы как предмет изучения	16
1.4 Методы изучения загрязненных территорий.....	20
1.4.1 Методы определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды.....	20
1.4.2 Определения концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды....	22
Выводы к Главе 1	24
Глава 2. Объекты и методы исследования.....	25
2.1 Объект исследования	25
2.2 Методы исследования углеводородного загрязнения	26
2.2.1 Образцы почвогрунтов	26
2.2.2 Растительный материал	28
2.3 Методы исследования полиметаллического загрязнения	30
2.3.1 Образцы почвогрунтов	30
2.3.2 Растительный материал	31
2.3.3 Водные образцы	31
Глава 3 Изучение углеводородного загрязнения	32
3.1 Почвогрунт.....	32
3.2 Растительный материал	40
Глава 4 Изучение полиметаллического загрязнения.....	44
4.1 Почвогрунт.....	44

4.2 Растительный материал	46
4.3 Водные объекты	49
Заключение	51
Список литературы	52

Глава 1

Целью данного исследования было изучение распространенности ксенобиотиков и их влияния на уязвимые отдаленные территории Российской Арктики. Проблема загрязнения Арктических регионов обсуждается уже не первый десяток лет, и становится очевидным, что Арктика, не имея значительных источников загрязнений, играет роль своеобразного сорбента химических веществ, которые были выпущены или синтезированы человеком в совершенно других частях земного шара. С 80-х годов ученые начали обращать внимание на возможность загрязнения арктических регионов и нанесения экологического ущерба этим экосистемам. Ученые обнаруживают различные ксенобиотики в таких компонентах окружающей среды как арктический воздух, поверхностные слои морской воды, взвешенные осадки [1,2], снег [3], рыба, морские млекопитающие, морские птицы [4,5], наземные животные [6] и даже у людей [7]. Таким образом ксенобиотики могут мигрировать из промышленных центров в регионы, где отсутствует какое-либо производство, и оказывать негативное воздействие на экосистему.

1.1 Особенности Арктических экосистем

Знание арктической экосистемы важно для понимания и прогнозирования воздействия загрязняющих веществ на севере. По сравнению с большинством других экосистем Арктика характеризуется относительно низкой воспроизводимостью, организмами, которые медленнее достигают половой зрелости и, как правило, более долгоживущими, более низким видовым разнообразием, более низкой продуктивностью. Относительно короткие пищевые цепи связаны с простыми отношениями хищника-жертвы. Арктические морские экосистемы, которые характерно известны своим низким видовым разнообразием и преобладанием морских млекопитающих и птиц, служат хорошими примерами коротких пищевых цепей (например, фитопланктон-зоопланктон-рыба-тюлень-полярный медведь или фитопланктон-зоопланктон-кит) [8]. Сочетание физических факторов, включая уменьшенное входящее солнечное излучение, большой диапазон по длине дневного света, ледяной покров, который препятствует проникновению энергии и низким температурам, влияет на разреженное распределение и количество биологических сообществ. Жизненные циклы или поведенческие характеристики арктической биоты уникальны приспособлены для использования коротких периодов максимальной солнечной энергии и доступной пищи, для колонизации необычных мест обитания, таких как нижняя часть плавающего морского льда и для выживания в катастрофически изменчивой окружающей среды [9,10]. Соответственно, даже не продолжительное воздействие на такую экосистему ведет к значительному ущербу, а порой и к ее разрушению.

На территории Арктической зоны РФ в XX веке активно началось освоение минеральных и топливно-энергетических ресурсов страны, развитие нефтегазового

комплекса и военной промышленности, что привело к увеличению антропогенной нагрузки на этот регион (строительство городов, наземных, водных и воздушных транспортных магистралей, аэродромов, хранилищ горюче-смазочных материалов (ГСМ), станций связи и др.) [11]. Загрязнение почвы углеводородами в основном происходит в результате аварий при производстве, транспортировке и хранении, таких как разрыв трубопроводов или резервуаров для хранения, а также дорожные и железнодорожные аварии. Особенность этой системы – низкая способность к самоочищению в отношении различных загрязняющих веществ, в том числе нефти и нефтепродуктов. Это обусловлено климатическими и географическими особенностями. Низкие температуры не позволяют легким фракциям нефти и нефтепродуктов, которые характеризуются наибольшей токсичностью, улетучиваться. Короткая продолжительность светового дня и длительный период полярной ночи также лимитируют скорость естественной деградации органических загрязнителей, а высокая обводненность грунтов, характерная для арктической зоны, обуславливает высокую миграционную способность загрязнителей в течение летнего периода года [12]. Поэтому защита и восстановления нарушенных арктических экосистем становятся актуальными и приобретают все большее значение в связи с активным промышленным развитием Крайнего Севера и Арктики.

1.2 Ксенобиотики

Рост промышленности во всех развитых странах мира приводит к постоянному увеличению частоты контактов человека с различными химическими соединениями, которые являются экотоксикантами, т.е. это экологически опасные факторы химической природы, которые способны долгое время сохраняться, мигрировать и накапливаться в ее биотических и абиотических компонентах. В концентрациях, превышающих естественный природный уровень, экотоксиканты оказывают токсическое воздействие, как на окружающую среду, так и на здоровье человека. Многие соединения, которые можно отнести к экотоксикантам, ранее не встречались в окружающей среде [13,14]. Такие вещества являются чужеродными для экосистемы и живых организмов и получили название ксенобиотиков [15]. В понятие ксенобиотики входит термин «супертоксиканты», к которым относят соединения, которые, разлагаясь на более ядовитые составляющие или соединяясь с другими веществами окружающей среды, а также опасны своими кумулятивными свойствами – они способны накапливаться в экологических системах. Ксенобиотики имеют уникальную биологическую активность, распространяются в окружающей среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и уже на уровне микропримесей оказывают негативное воздействие на живые организмы. Ксенобиотики даже в малых дозах обладают мощным

индуцирующим или ингибирующим ферменты эффектом, также способны оказывать мутагенное (вызывать наследственные изменения), тератогенное (нарушать эмбриональное развития с возникновением морфологических аномалий и пороков развития) и канцерогенное действия (образовывать злокачественные опухоли) [16].

Ксенобиотики могут быть низко- и высокомолекулярными, включают такие соединения как пестициды, промышленные яды, отходы производств, тяжелые металлы. Кроме поллютантов к ксенобиотикам относятся многие синтетические и природные лекарственные средства, пищевые добавки, косметические составы и прочие. Основную опасность представляют высокотоксичные хлор- и фторорганические соединения, полиароматические углеводороды, нитрозо- и нафтамины. [17].

Поступление ксенобиотических веществ связано только с хозяйственно-промышленной деятельностью человека. Так были исследованы остатки древних людей на наличие диоксионов, по результатам анализов в тканях не удалось обнаружить даже следовых концентраций [18,19]. К основным источникам поступления ксенобиотиков в окружающую среду можно отнести:

- 1 Несовершенные производственные технологии в нефтехимической, химической, горнодобывающей, металлургической и других отраслях промышленности.
- 2 Использование продукции, где ксенобиотики содержатся изначально (полимеры, красители, полихлорбифенилы (ПХБ) и т.д.).
- 3 Использование в сельском хозяйстве пестицидов.
- 4 Сжигание топлива, ТКО и несовершенные системы очистки от газовых выбросов.

1.2.1 Классификация ксенобиотиков

Для ксенобиотических веществ нужна своя классификация, основанная на механизмах воздействия на живые организмы. Одна из таких классификаций приведена на рисунке 1.4. Ксенобиотики согласно данной классификации подразделяются на 4 блока. К первому блоку можно отнести вещества, которые имеют как ингибирующее действие, так и острое токсическое действие (природные токсины, ФОС, промышленные яды). Для них хорошо развита система аналитического контроля. Для веществ из второго блока (синтетические вещества) наоборот, отсутствует мониторинг. К третьему блоку относят бензотрацены, дибензофураны, диоксины, нитрозоамины и тд, к четвертому относят тяжелые металлы и их оксиды, ПАУ и полихлорфенолы. Для веществ из третьего блока необходимо контролировать

следовые количества, причем совместно с другими загрязнителями. Также к этому блоку относят и радионуклиды, которые в малых дозах могут обладать мутагенными и канцерогенными свойствами. Эта классификация охватывает различные классы загрязнителей и является более информативной [17].



Рисунок 1.1 – Качественная классификация экотоксикантов

1.2.2 Стойкие органические загрязнители

Особо чувствительна Арктика к стойким органическим загрязнителям (СОЗ), т.к. они проявляют такие свойства как устойчивость к биологическому и химическому разложению в природных условиях (время полураспада варьируется в пределах 2,5-45 лет), липофильные свойства, способность к трансграничному переносу, кумуляции в объектах окружающей среды и концентрированию по трофическим цепям питания [20,21]. Стойкие органические загрязнители это группа органических соединений, к которой относят пестициды, диоксины, фураны и ПХБ [22]. Многие СОЗ использовались или используются в качестве пестицидов или гербицидов, а некоторые в промышленных процессах. Диоксины образуются в качестве побочного продукта при производстве гербицидов хлорфенольного ряда (прежде всего, производных 2,4-дихлорфеноксиуксусной и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислот, а также их эфиров). Диоксины также образуются как нежелательные примеси в результате различных химических реакций при высоких температурах и в присутствии хлора. Основные причины эмиссии диоксинов в биосферу, прежде всего, использование высокотемпературных технологий хлорирования и переработки хлорорганических веществ и, особенно, сжигание отходов производства [23]. Также в природе СОЗ могут возникать в результате вулканической активности и пожаров, но большинство из них специально синтезированы человеком или являются побочными продуктами реакций [24].

Для уменьшения влияния СОЗ на окружающую среду и здоровье человека была создана Стокгольмской конвенции по стойким органическим загрязнителям в 2001 г., в

которой обсуждалось ограничение использования и запрета их производства. По результатам этой конвенции было выделено 12 веществ, которые являются самыми опасными (табл.1.1). Подписавшиеся стороны согласились запретить 9 из 12 химических веществ, ограничить использование ДДТ для борьбы с малярией и сократить непреднамеренное производство диоксинов и фуранов.

Таблица 1.1 – Стойкие органические загрязнители, «Грязная десятка» [24]

№	СОЗ	Использование	Источник воздействия на человека
1	Альдрин	Инсектицид	Животный жир
2	Хлордан	Инсектицид	Воздушное загрязнение
3	ДДТ	Инсектицид	Пища
4	Дильдрин	Пестицид	Пища
5	Эндрин	Инсектицид	Пища
6	Гептахлор	Пестицид	Пища
7	Гексахлорбензол	Фунгицид	Пища
8	Мирекс	Инсектицид	Животное мясо, рыба, дичь
9	ПХБ	Электротехническая продукция	Пища
10	ПХДД	Продукты неполного сгорания	Животный жир, воздушное загрязнение
11	ПХДФ	Продукты неполного сгорания	Продукты животного происхождения
12	Токсафен	Инсектицид	Пища

Через некоторое время этот список был дополнен еще 9 веществами, которые обладают способностью нарушать эндокринную систему человека.

1.2.2.1 Пути миграции стойких органических загрязнителей в Арктику

Большинство СОЗ способны циркулировать между атмосферой, водой и почвой при обычной температуре окружающей среды. Основные пути транспорта СОЗ в арктические регионы – перенос с воздушными массами, через океанские течения и поверхностный сток, проходящий через большой арктический дренажный бассейн [25].

Аэроперенос СОЗ привлекает к себе внимание различных научных групп уже долгое время и многими научными группами считается основным и самым важным способом миграции, особенно изучается перенос ПХБ с воздушными массам [26,27,28,29,30] Положительные температуры благоприятствуют испарению загрязнителей с поверхности почвы, тогда, как минусовые температуры способствуют большей адсорбции СОЗ на частицах в воздухе и осаждению их из атмосферы на поверхность почвы и воды. Считается,

что СОЗ могут мигрировать в высокие широты серией относительно коротких прыжков (эффект «прыгающего кузнечика»), в соответствии с сезонными изменениями температур: зимой осаждаются, летом испаряются и перемещаются по направлению к высоким широтам [31,32]. Изменение климата может способствовать поступлению СОЗ в атмосферный воздух как в результате увеличения количества и интенсивности первичных источников (например, использование ДДТ против малярийных комаров в районах, где раньше они не наблюдались), так и в результате вторичного испарения из почв при повышении температуры. Значение имеют также периодичность экстремальных событий, изменения распространения и скорости ветров, количество осадков, таяние многолетней мерзлоты, ледников и полярных снегов, а также биотический транспорт при изменениях в путях миграций животных и птиц и при их проникновении на территории, где они раньше не встречались [33].

Благодаря своим физико-химическим свойствам СОЗ могут перемещаться на многие сотни километров от места их образования в газовой фазе или на поверхности частиц. Как правило перенос происходит за счет горизонтального переноса воздушных масс в атмосфере. Некоторые пути аэропереноса СОЗ на большие расстояния в Арктическом регионе показаны на рис. 1.2. Таким образом, локальное применение СОЗ в промышленности приводит к проблеме мирового масштаба.

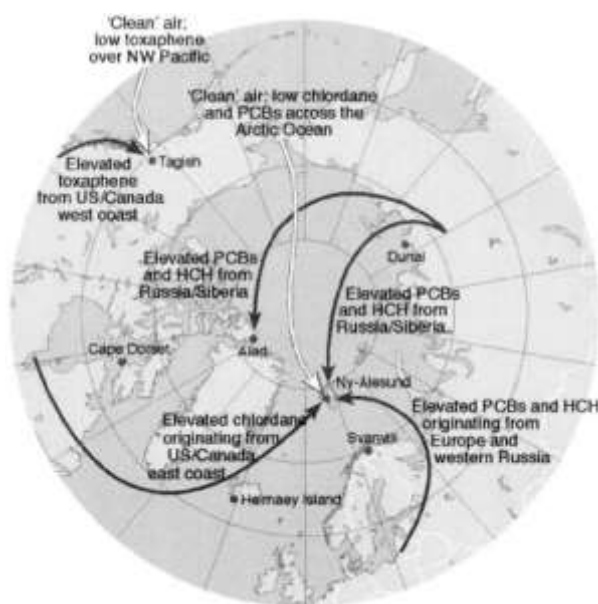


Рисунок 1.2 - Перенос на большие расстояния стойких органических загрязнителей в арктических регионах [34]

Хотя аэроперенос и является самым быстрым способом распространения СОЗ, по пути идет осаждение загрязнителей на почву. А дальше СОЗ с поверхностными водами может попасть через реки в океаны, например, в Тихий океан СОЗ может попасть из рек Азии, а в

Северный Ледовитый океан из рек России, на северной Америки и Северной Европы). Таким образом, СОЗ попадают в морские экосистемы.

1.2.3 Тяжелые металлы и металлоиды

Тяжелые металлы присутствуют повсеместно в литосфере, гидросфере и атмосфере. Некоторые элементы присутствуют в следовых количествах, а развитие добычи полезных ископаемых и промышленности приводит к увеличению их концентрации. Такие металлы, которые даже в небольших концентрациях опасны для здоровья человека, называют потенциально опасными. К ним относят следующий ряд металлов: Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Hg, Pb, U, Pu.

Загрязнение окружающей среды ТМ связано, в основном, с промышленной деятельностью человека: автотранспорт, котельные, мусоросжигающие установки и сельскохозяйственное производство, добыча полезных ископаемых. В сельскохозяйственном производстве загрязнение почвы ТМ связано с использованием удобрений и пестицидов [35,36]. Свинец широко используется в производстве аккумуляторов, оболочек электрических кабелей, медицинской техники, хрустала, оптического стекла, красок, многочисленных сплавов и т.д., не говоря уже о производстве, связанном с его получением. Наиболее крупными поставщиками ТМ является автотранспорт, ТЭЦ, котельные и другие энергетические объекты, работающие на сжигании топлива. Уголь, мазут, дизельное топливо, бензин содержат повышенное количество ТМ (ванадий, никель, бериллий, свинец, ртуть, мышьяк и др.), которые при высокотемпературных процессах сжигания топлива образуют газообразные соединения, в меньшей степени - твердые аэрозоли и формирует в приземной атмосфере, затем на поверхности земли обширные поля загрязнения. Доля энергетики в суммарной антропогенной эмиссии металлов весьма значительна. Для ванадия, никеля, кобальта, сурьмы она составляет более 75% от общего поступления от всех антропогенных источников. Вокруг металлургических заводов также образуются обширные аномальные зоны ТМ в различных природных средах. Выброс огромного количества ТМ в высокие слои атмосферы представляют в этих случаях опасность для соседних районов в связи с трансграничными переносами. Высокие концентрации ТМ в водные системы поступают вместе с промышленными и другими сточными водами, что нередко приводит к резкому нарушению экологической обстановки. Особо опасны отвалы горнодобывающих предприятий, ведущих добычу сульфидных руд. Сильно обогащены ТМ подземные воды, залегающие под газонефтяными залежами. Поэтому во многих районах газо- и нефтедобычи наблюдается загрязнение металлами вышележащих водоносных горизонтов, почв и приземной атмосферы вследствие поступления глубинных вод по околотрубным пространствам скважин и другим участкам техногенного нарушения экранов над

месторождениями нефти и газа [39]. Сжигание мусора сопровождается поступлением в биосферу целого ряда тяжелых металлов: кадмия, ртути, свинца, хрома и др.

Кроме антропогенных источников загрязнения среды обитания тяжелыми металлами существуют и другие, естественные, например, вулканические извержения [37]. Увеличение концентрации металлов-токсикантов в поверхностных водах может происходить в результате кислотных дождей, приводящих к растворению минералов и пород, омываемых этими озерами. Все эти источники загрязнения вызывают в биосфере или ее составляющих (воздухе, воде, почвах, живых организмах) увеличение содержания металлов-загрязнителей по сравнению с естественным, так называемым фоновым уровнем.

1.2.3.1 Пути миграции тяжелых металлов

Глобальный перенос следовых количеств потенциально опасных металлов идет через атмосферу и большие реки, несущие воды в океаны, соответственно земля, ложа рек и океаны накапливают в себе тяжелые металлы. На рисунке 1.3 приводится схема переноса металлов в окружающей среде.

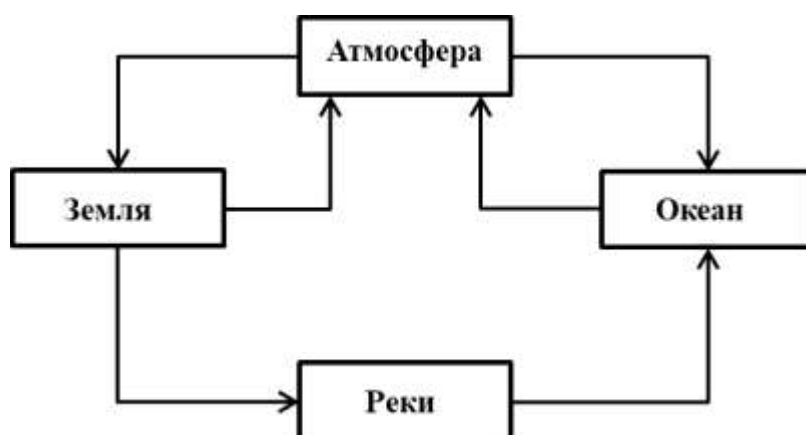


Рисунок 1.3 – Схема переноса металлов окружающей среды [38]

Тяжелые металлы при избыточном попадании в объекты окружающей среды ведут себя как токсиканты и экотоксиканты. При этом к токсикантам относятся элементы и соединения, оказывающие вредное воздействие на отдельный организм или группу организмов, а экотоксикантами являются элементы или соединения, негативным образом воздействующие не только на отдельные организмы, но и на экосистему в целом. Особо опасными для человека и животных считаются кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром. Из них ртуть, свинец и кадмий наиболее токсичны [39].

Важнейшим показателем токсичности ТМ для экосистемы эта форма, в которой находится ТМ в воде или почве. В воде ТМ могут аккумулироваться за счет адсорбции донными отложениями, а также связываться в комплексы с растворенными органическими

веществами. При этом общая концентрация токсиканта в воде не меняется, а также считается, что наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, в то время как связанные в комплексы ТМ опасны в меньшей мере либо даже почти безвредны. Загрязнения донных отложений русел рек проходит двумя направлениями – осаждением коллоидных комплексов, содержащих загрязняющее вещество [40] или осаждением растворенных форм из толщи воды [41]. В последствии накопленные загрязнения могут переходить в толщу воды и далее распространяться потоком на огромные расстояния.

ТМ в почве могут также находиться в малоподвижной и подвижной растворимой форме. В химических соединениях с другими элементами и органической частью ТМ в валовой форме малоподвижны. На основе сопоставления концентраций элементов в почвах и растениях и выявления их корреляционных связей установлено, что более достоверную информацию о загрязнении несут их подвижные формы, способные адекватно отражать реакцию микрофлоры почвы и растениеводческой продукции на избыток элементов в среде обитания. К подвижным формам относятся кислоторастворимые ТМ и ацетатно-аммонийные растворимые (для кобальта - аммонийно-натриевые), составляющие небольшую часть от валовых. Таким образом, степень негативного действия ТМ на растения определяется не столько валовым их количеством, сколько содержанием мобильных соединений, находящихся в почве. Формы же соединений металлов и процессы их трансформации в большей мере обусловлены свойствами почв: типом и концентрацией анионов в почвенном растворе, формами гумусовых веществ, способных образовывать с катионами металлов разные по растворимости соединения, и сорбционными процессами на поверхности твердой фазы почвы, а также свойствами самих металлов [42].

1.2.3.2 Токсические свойства некоторых элементов

1. Хром. Техногенным источником хрома в почвах могут являться лакокрасочные материалы, используемые для благоустройства территории и при производстве различной продукции, бывшей в эксплуатации на объекте. Присутствие хрома в растениях, тканях живых организмов позволяет считать хром микроэлементом. Его роль заключается в поддержании нормального уровня глюкозы в организме [43]. Наиболее ядовиты соединения Cr^{6+} , соединения Cr^{3+} являются менее токсичными, в организме Cr^{6+} частично восстанавливается до Cr^{3+} . Соединения хрома вызывают местное раздражение кожи и слизистых, приводя к их изъязвлению. Общетоксическое действие выражается в поражении печени, почек, ЖКТ, сердечно-сосудистой системы. Хром изменяет активность ферментов, угнетает тканевое дыхание. Хром обладает сродством к легочной ткани, но накапливается также в печени, поджелудочной железе и костном мозге [44].

2. Мышьяк. Повышенное содержание мышьяка, как глобального загрязнителя, в арктических почвах принято связывать с его высокой миграционной способностью в атмосфере и его вымыванием с осадками [45]. Мышьяк – биофильный элемент, постоянно содержащийся в растениях и животных. Известно, что мышьяк принимает участие в процессах выработки иммунных тел и протекания защитных реакций у человека. Кроме того, мышьяк принимает участие в нуклеиновом обмене, т. е. имеет прямое отношение к синтезу белка, и необходим для синтеза гемоглобина, хотя и не входит в его состав. Мышьяк в больших дозах является высокотоксичным кумулятивным протоплазматическим ядом, поражающим нервную систему. Смертельная доза для человека составляет 60 – 200 мг. Мышьяк блокирует SH-группы в ферментах, контролирует тканевое дыхание, деление клеток, другие жизненно важные функции. Хроническое отравление приводит к потере аппетита, сопровождаемой желудочно-кишечным расстройством, и к потере веса. Также отравление мышьяком может вызвать рак легких и кожи, умственные расстройства. Канцерогенность неорганических соединений мышьяка доказана для кожи и легких человека [46]. Выделение мышьяка из организма происходит медленно, чем и обусловлена возможность его кумуляции [47].

Об отравлении мышьяком растений свидетельствуют такие признаки, как увядание листьев, фиолетовая окраска, обесцвечивание корнеплодов и клеточный плазмоз. Однако наиболее распространенные симптомы интоксикации – это замедление темпов роста растений и снижение их урожайности. У водорослей мышьяк аккумулируется в клеточном белке и убивает их; или же он накапливается в телах животных, занимающих в пищевой пирамиде более высокое положение [46].

3. Ванадий. Ванадий выполняет несколько биологических функций: фиксация азота, окислительно-восстановительный катализ в превращениях эфиров, метаболизм железа. Обладает сосудосуживающим действием, вызывает окисление клеток печени [48]. Токсичность соединений ванадия обычно увеличивается по мере увеличения валентности, и пятивалентные соединения являются наиболее токсичными. После экспериментального воздействия на грызунов наибольшие количества ванадия обнаружены в костной ткани, почках, печени и селезенке. Уровни содержания ванадия в тканях мозга значительно ниже, чем в другие ткани, что указывает на ограниченный транспорт через гематоэнцефалический барьер [49].

4. Молибден. В малых количествах молибден необходим для нормального развития растительных и животных организмов. Молибден входит в состав фермента ксантиноксидазы [50]. Избыточное содержание молибдена в организме (верхняя пороговая концентрация – 4 мг/кг) делает возможным проявление подагры, нарушений центральной-нервной системы, эндемической атаксии у человека и молибденового токсикоза у животных [51, 52].

Молибден потребляется растениями в незначительных количествах, однако функции, которые он выполняет, весьма важны. Доказано, что он играет большую роль в фиксации азота клубеньковыми бактериями и микроорганизмами, поскольку повышает активность ферментов, катализирующих восстановление и ассимиляцию нитратов у растений. Элемент важен для синтеза белков, ускоряет цветение. Отмечается положительное влияние молибдена на синтез хлорофилла. Данных о токсичности молибдена для растений не имеется [52].

5. Медь. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов. Медь участвует в процессе фотосинтеза и влияет на усвоение азота растениями [50]. Медь содержится в организме главным образом в виде комплексных соединений и играет важную роль в процессах кроветворения. До 90% меди откладывается в печени, выделение происходит через ЖКТ [53].

При концентрациях меди порядка 0,1 мг/дм³ происходит ингибирование роста водных растений, полуметальная доза для беспозвоночных составляет ЛД₅₀ = 0,5 мг/ дм³ [54]. Хронический избыток меди ведет к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина, нарушению тканей в печени, почках и мозге [48].

1.3 Арктические регионы как предмет изучения

Когда стало понятно, что площадь негативного воздействия не ограничивается местом производства или применения того или иного вещества, ученые из различных стран стали уделять намного больше внимания проблеме трансграничного переноса СО₂ и начали изучать возможные пути миграции. Большое внимание уделяет этой проблеме Канада, так было изучено перераспределение ПХБ на короткие расстояния в районе прекращающей свою работу Линии дальнего раннего предупреждения, охватывающей канадскую Арктику [55]. Было показано, что имеется загрязнение не только фоновых образцов почв, но и образцов, отобранных на дальнем расстоянии от радиолокационных станций. Другая группа ученых провела огромную работу по мониторингу в течение 5 лет состояния канадской Арктики и не только данного региона (рис.1.4) [56].

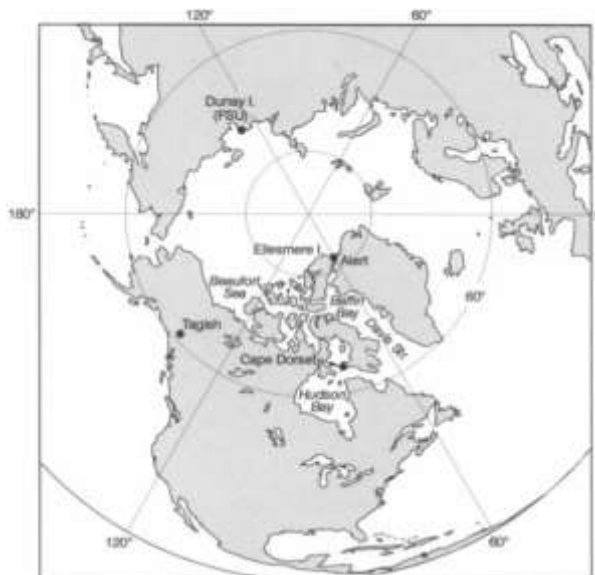


Рисунок 1.4 – Местоположения пунктов мониторинга воздуха в Алерте, Кейп-Дорсет, Тагиш и Дунай, Россия [56]

Была проведена работа по исследованию путей миграции тяжелых металлов (ртуть и кадмий), накоплению органических загрязнителей, ими были обнаружены пестициды, которые указываются как биоразлагаемые, осуществляли попытки моделирования реакции арктических регионов на те или иные воздействия от загрязнителей.

Таким образом, западный мир обеспокоен состоянием этих регионов, продолжают работы по мониторингу, анализируются данные, полученные за большие периоды времени наблюдений за распределением стойких органических загрязнителей. Изучение временного распределения СОЗ в арктическом воздухе просто необходимо для понимания трансграничного переноса загрязняющих веществ на большие расстояния в отдаленные регионы и оценки эффективности национальных и международных инициатив по контролю над химическими веществами, таких как Стокгольмская конвенция (СК) о СОЗ. С 1990-х годов проводится долгосрочный мониторинг (более 20 лет) СОЗ в воздухе в рамках Арктической программы мониторинга и оценки (АМАР) на четырех арктических станциях: Алерт (Канада), Исландия, Цепелин (Шпицберген) и Паллас (Финляндия) (рис.1.5) [57].

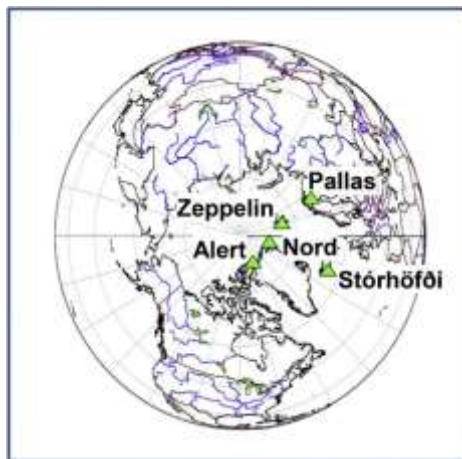


Рисунок 1.5 – Карта станции АМАР с многолетними наблюдениями за СОЗ в воздухе

Большинство СОЗ, перечисленные для контроля в СК, например, полихлорированные дифенилы (ПХД), дихлордифенилтрихлорэтаны (ДДТ) и хлорданы медленно уменьшаются в арктическом воздухе, отражая сокращение количества первичных выбросов в течение последних двух десятилетий и возрастающую важность вторичных выбросов. Небольшая скорость очищения также указывает на их стойкость и медленную деградацию в арктической среде, так что они все еще обнаруживаются после того, как многие десятилетия были запрещены во многих странах. Некоторые СОЗ, например, гексахлорбензол (ГХБ) и более легкие ПХД показали тенденцию к концентрированию в определенных местах, что могло быть связано с потеплением в регионе или продолжающимися первичными выбросами в источнике. Полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) не снижаются в воздухе на канадской станции, но снижаются в европейском арктическом воздухе, что может быть связано с влиянием местных источников в Алерт и гораздо более долгим историческим использованием ПБДЭ в Северной Америке.

Российские ученые группы также занимаются проблемой загрязнения арктических регионов. С 2008 г. проводится постоянный отбор проб атмосферного воздуха для последующего количественного определения в них полихлорированных бифенилов (ПХБ), некоторых хлорорганических пестицидов (ХОП) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на станции Валькаркай (Чукотский АО) [58]. Целью этих исследований является получение объективных данных по загрязнению атмосферного воздуха СОЗ в Российской Арктике, их сравнение с результатами аналогичных исследований в глобальной Арктике, проводимых в рамках программ мониторинга Канады, Норвегии, Финляндии.

В целом результаты обобщения и анализа данных наблюдений СОЗ в атмосферном воздухе на Чукотке показали, что уровни загрязнения являются фоновыми, характерными для районов, удаленных от прямых источников СОЗ. Тем не менее массовая концентрация

конгенеров ПХБ на станции Валькаркай - одна из самых высоких, наблюдаемых на станциях мониторинга глобальной Арктики.

В последнее время изучаются особенности распределения СО₃ между атмосферой и почвой на территориях Дальнего Востока при различных условиях, в основном климатических [59]. Такого рода исследования является первым этапом в получении долговременных рядов наблюдения концентраций СО₃ в атмосферном воздухе методом пассивного пробоотбора и в изучении изменений по сезонам года. Продолжение исследований позволит изучить факторы, влияющие на распределение СО₃ в окружающей среде, и прогнозировать их поведение при изменении климата в умеренном и арктическом климатических поясах.

Так же исследуются не только пробы атмосферного воздуха, но и пробы воды и донных отложений. Группа ученых изучала накопление поступающих поллютантов в донных отложениях озера Биенда-стемме, расположенного на западном берегу залива Гренфьорд (о. Западный Шпицберген), а также в донных отложениях конечного приемного водоема – залива Гренфьорд [60]. Данная работа также посвящена анализу распространения СО₃ в водных объектах Арктического региона.

Таким образом, можно заключить, что в нашей стране ведутся работы по мониторингу состояния арктических регионов, анализ путей распространения и накопления СО₃, а также анализ факторов, которые влияют на эти пути, но эти исследования не обладают большими масштабами или длительным периодом наблюдений. Особенный интерес вызван именно исследованием влияния СО₃ и других ксенобиотических веществ на организмы северных народов, людей, проживающих в арктических регионах, а также организмы животного мира [61,62,63].

1.4 Методы изучения загрязненных территорий

1.4.1 Методы определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды

В связи с бурным развитием нефте- и газодобывающей промышленности, увеличением объемов добываемой нефти можно наблюдать постоянные протечки, утечки или аварии, которые приводят к нефтяному загрязнению почв. Для рекультивации таких территорий требуется определять уровень загрязнения, от которого зависит выбор технологии. Территории с «историческим» нефтепродуктовым загрязнением требуют не только определения уровня загрязнений, но и его источник.

Определение нефтепродуктов (НП) в объектах окружающей среды можно проводить различными методами. К ним можно отнести как камеральные так и полевые исследования. Полевые исследования более быстрые, но позволяют получить приблизительный результат и требуют наличие специального оборудования, в то время как камеральные исследования позволяют получить точную информацию, но с затратой времени на транспортировку образцов и сам анализ.

Гравиметрический метод. Основан на экстракции НП из почвенных или водных образцов малополярными растворителями и с последующим выпариванием экстрагента. Далее сухой остаток взвешивается для определения суммы НП. Достоинством этого метода заключается в том, что исключается необходимость использования стандартных образцов такого же качественного и количественного состава, как и исследуемая проба. Также не требуется предварительная градуировка средств измерений [64]. Но с другой стороны требует большого расхода растворителей, есть возможность потери НП с температурой кипения ниже 100 °С, а также при невысоких концентрациях загрязнения требуется большие объемы образцов для анализа.

Флуориметрический метод. Этот метод основан на экстракции нефтепродуктов гексаном, очистке полученного экстракта с последующим измерением интенсивности его флуоресценции, возникающей в результате оптического возбуждения. Метод отличается высокой чувствительностью (нижняя граница диапазона измерений 0,005 мг/литр), экспрессностью, малыми объемами анализируемой пробы (100 см³). С помощью флуориметрического метода также можно определяются не только нефтепродукты.

УФ-спектрофотометрический метод. Для определения НП применяется редко, что вызвано бесструктурностью спектров поглощения НП [64].

ИК-спектроскопия. Для мониторинга нефтяных УВ наиболее распространен метод ИК-спектрометрии, который позволяет определять сумму алифатических УВ и ПАУ. При этом измеряют содержание как нефтяных УВ антропогенного происхождения, так и продуцируемых морскими организмами [65]. Методика анализа состоит из следующих этапов: экстракции НП из пробы растворителем (CCl₄ или хладон), очистке полученного экстракта от полярных соединений оксидом алюминия методом колоночной хроматографии и последующей регистрации ИК-спектра в области 2700–3200 см⁻¹, обусловленного валентными колебаниями СН₃- и СН₂-групп алифатических и алициклических соединений и боковых цепей ароматических углеводородов, а также связей СН ароматических соединений.

К основным преимуществам метода ИК-спектроскопии можно отнести меньшие потери легких фракций, чем при определении НП другими способами, а также слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы. Нижняя граница диапазона измерения – 0,05 мг/литр [64]. Высокое содержание полярных соединений в образцах может усложнять процесс анализа. Основной недостаток метода – его неэкологичность, обусловленная применяемыми высокотоксичными растворителями.

Газовая хроматография. Один из самых перспективных методов анализа, который позволяет не только получить суммарную концентрацию НП, но и качественный состав загрязнителей. В свое очередь это дает возможность определить тип и марку пролитого топлива. К недостаткам этого метода можно отнести дороговизну оборудования, необходимость спектрально чистых растворителей и сложная пробоподготовка.

Методы зондирования. Методы активного (лидары, лазеры) и пассивного (тепловизионные системы, многоспектральные сканеры, тепловизоры, СВЧ-радиометрия и др.) зондирования, которые позволяют обнаруживать (а в некоторых случаях измерять толщину) пленки нефти на поверхности воды и почвы. Эти методы незаменимы в экомониторинге в случае аварий на танкерах и нефтепроводах для быстрого реагирования, особенно в труднодоступных районах, но малопригодны для целей идентификации и количественного определения загрязнения.

Методы биотестирования. Для экспрессной оценки интегральной загрязненности почв нефтепродуктами достаточно чувствительны биотесты, основанные на контроле процессов подавления активности почвенных ферментов (уреаз). Такие способы не только позволяют оценить степень загрязнения почвы, но и прогнозировать ее способность к самоочищению [64].

1.4.2 Определения концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды

Для мониторинга или определения уровня загрязнения тяжелыми металлами обычно определяют концентрации подвижных форм элементов в почве или воде. Для любого рассмотренного ниже метода перед анализом необходимо перевести металлы в раствор, который далее будет анализироваться, что делать невозможным полевые исследования.

Атомно-абсорбционный метод. Это метод количественного элементного анализа, основанный на измерении селективного поглощения (абсорбции) оптического излучения определенной длины волны нейтральными атомами определяемого элемента. Это один из самых точных и производительных физико-химических методов анализа жидких проб различного происхождения [66].

Электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия обладает высокой экспрессностью и точностью, низким пределом обнаружения, возможностью определения нескольких элементов из одного раствора по единой методике. Метод используется для массового определения низких уровней концентрации металлов в различных типах образцов [67]. Определение элементов методом ААС основано на поглощении света соответствующей длины волны атомами исследуемого элемента в низкотемпературной плазме. Атомизация вещества в графитовой печи достигается нагреванием до температуры 2600-2700°C с током 400 А в атмосфере инертного газа (аргона).

Рентгено-флуоресцентный метод. Является современным спектроскопическим методом исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементного анализа. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия (Be) до урана (U). Метод основан на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением. При взаимодействии с высокоэнергетичными фотонами атомы вещества переходят в возбуждённое состояние, что проявляется в виде перехода электронов с нижних орбиталей на более высокие энергетические уровни вплоть до ионизации атома. В возбуждённом состоянии атом пребывает крайне малое время, порядка одной микросекунды, после чего возвращается в спокойное положение (основное состояние). При этом электроны с внешних оболочек заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии либо испускается в виде фотона, либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек. При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определённого значения

Атомно-эмиссионный метод. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) или атомно-эмиссионный спектральный анализ — совокупность методов элементного анализа, основанных на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе.

Обычно эмиссионные спектры регистрируют в наиболее удобной оптической области длин волн от ~200 до ~1000 нм.

АЭС способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги, плазму лазерной искры, индуктивно-связанную плазму, тлеющий разряд и др. Этот метод является самым распространённым экспрессным высокочувствительным методом идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства, поисках и переработке полезных ископаемых, в биологических, медицинских и экологических исследованиях и т.д. Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Метод основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. ИСП-МС также позволяет проводить изотопный анализ выбранного иона. Плазма — это газ, содержащий существенные концентрации ионов и электронов, что делает его электропроводным. Плазма, используемая в электрохимическом анализе, практически электронейтральна из-за того, что положительный ионный заряд компенсируется отрицательным зарядом свободных электронов. В такой плазме положительно заряженные ионы преимущественно однозарядны, а число отрицательно заряженных очень невелико, и таким образом, в любом объёме плазмы число ионов и электронов примерно одинаково. Ионы из плазмы через серию конусов попадают в масс-спектрометр, обычно квадрупольный. Ионы разделяются на основании отношения массы к заряду, и детектор получает сигнал, пропорциональный концентрации частиц с таким соотношением.

Концентрация может быть определена путём градуировки с использованием элементных стандартов. ИСП-МС также позволяет количественно определять изотопный состав. ИСП-МС позволяет определять элементы с атомной массой от 7 до 250, то есть от Li до U. Однако некоторые массы не определяются, например, 40, из-за присутствия в образце

большого количества аргона. Обычный ИСП-МС прибор способен определить содержание от нанограммов на литр до 10-100 миллиграмм на литр.

В отличие от атомно-абсорбционной спектроскопии, определяющей одновременно только один элемент, ИСП-МС может определять все элементы одновременно, что позволяет значительно ускорить процесс измерения.

Выводы к Главе 1

Для изучения и установления механизмов распространения и накопления ксенобиотиков в экосистеме, необходим комплексный подход. В качестве объектов исследования необходимо брать почву, водные объекты, как поверхностные, так и подземные, донные отложения и растительный покров. Также важно изучать места «хронического» или «исторического» загрязнения нефтью и нефтепродуктами как результат развития нефтегазовой отрасли и открытия новых месторождений на Крайнем Севере.

Таким образом, изучение распространения загрязняющих веществ в Арктическом регионе РФ позволяет получить необходимую информацию для ликвидации накопленного экологического ущерба в крайне жестких климатических и географических условиях. В свою очередь, это позволит разрабатывать технологии восстановления таких земель, так как стандартные подходы к рекультивации не могут быть применены в арктических условиях.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Объект исследования

Объектом исследования стали образцы почво-грунтов, вод, донных отложений и растений, отобранных на территории нефункционирующей ТРПС «Кама» во время летних экспедиций в 2018-2019гг [68]. Станция расположен поблизости к п. Мыс Каменный (Карское море, Обская губа, юго-восточный Ямал) и представляет собой комплекс металлоконструкций, хозяйственно-бытовых построек и площадок хранения горюче-смазочных материалов (ГСМ).

В качестве мест заложения экспериментов были выбраны два участка на территории объекта (рис. 2.1). Отбор проб почв, поверхностных и грунтовых вод производились в соответствии с требованиями [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75].




1, 2 – номера участков;  – точка отбора проб поверхностной воды

Рисунок 2.1 – Схема расположения испытательных участков

Так как на обследуемой территории были обнаружены бочки и цистерны ГСМ, то основным предположением стало загрязнение объектов окружающей среды топливными нефтепродуктами, например, дизельным топливом или мазутами. Для изучения возможной

вертикальной миграции загрязнителей на Участке №1 были отобраны пробы почвогрунтов, в месте заложения почвенного разреза (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Характеристика заложенного почвенного разреза

Описание местности и профиля	Глубина замеров, см	Почвогрунт	
		pH	Температура, °C
Разрез в месте нефтяного загрязнения. Растительность отсутствует. Характерный запах нефтепродуктов, поверхность темнее нижних слоев	10 – 20	6,4	12,2
	65 (выше уровня грунтовых вод)	6,4	0,0

Для сравнения полученных концентраций тяжелых металлов в почве, был отобран фоновый образец, т.е. тот, на котором нет объективно никаких источников загрязнения. Отбор пробы происходил на возвышенности на расстоянии от станции (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 – Схема отбора фоновой пробы почвы

Для изучения миграции загрязнителей в системе почва – растения были отобраны образцы почвогрунтов и произрастающем на нем высшем растении пушицы – *Eriophorum scheuchzeri*.

2.2 Методы исследования углеводородного загрязнения

2.2.1 Образцы почвогрунтов

Пробоподготовка осуществлялась согласно рекомендациям методики EPA method 3545 [76] с использованием экстрактора Thermo Scientific Dionex ASE 150. В таблице 2.2 представлены параметры экстракции.

Таблица 2.2 – Параметры экстракции органических соединений

Параметр экстракции	Значение параметра
Растворитель	дихлорметан (для ВЭЖХ) : ацетон (ОСЧ) = 1:1 (об.)
Объем растворителя на промывку, %	60
Время цикла экстракции, мин.	5
Количество циклов экстракции	1
Время продувки, с	100
Давление	10,3
Температура, °С	170
Объем экстракционной ячейки	10
Соотношение масса навески пробы : масса диатомита	4 : 2

Компонентный анализ органических соединений проводили методом хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) по полному ионному току на тандемном газовом хроматографе масс-спектрометре фирмы Shimadzu GCMS-TQ8040. Параметры анализа приведены в таблице 2.3. Количественный ГХ-МС анализ проводился методом внутреннего стандарта (*n*-декан) и методом стандартной добавки (*n*-гексадекан).

Идентификация индивидуальных компонентов осуществлялась с использованием встроенной библиотеки масс-спектров NIST'17 от Национального Института Стандартов и Технологий США).

Таблица 2.3 – Параметры ГХ-МС анализа

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Объем ввода	1,0 мкл	Начальная температура	30°C
Температура ввода	250°C	Параметры нагрева	Градиент: (30 – 100)°C – 7°C/мин. (100 – 250)°C – 5°C/мин. 250°C – изотермическое удерживание 10 мин.
Деление потока	50,0 : 50,0	Время анализа	50 мин.
Инертный газ-носитель	Гелий	Тип ионизации	Электронный удар
Скорость потока газа-носителя	1,13 мл/мин.	Температура ионного источника	200°C
Колонка	SH-Rtx-5MS, длина 30 м, толщина 0,25 мкм, диаметр 0,25 мм	Диапазон детектирования масс, m/z	50 – 600 а.е.м.

2.2.2 Растительный материал

Подготовка образцов растительного материала (*Eriophorum scheuchzeri*) заключалась в следующем: навеску надземных побегов и корней отбирали, промывали дистиллированной водой и подсушивали при 50°C. Экстракция органической части проводилась методом ускоренной экстракции (ASE) согласно методике EPA-Method-3545A «Pressurized Fluid Extraction» (PFE) и техническим рекомендациям Dionex Technical Note 209 [77]. Условия экстракции см. 2.2.1.

Полученные экстракты упаривали досуха на автоматическом выпаривателе TurboVar® LV Biotage и растворяли в 5 мл смеси дихлорметана с ацетоном (1:1). На первичный ГХ-МС анализ отбирали по 1 мл полученной смеси. Параметры анализа приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Параметры ГХ-МС анализа

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Объем ввода	1,0 мкл	Начальная температура	30°C
Температура ввода	250°C	Параметры нагрева	Градиент: (30 – 100)°C – 7°C/мин. (100 – 250)°C – 4°C/мин. 250°C – изотермическое удерживание 5 мин.
Деление потока	50,0 : 50,0	Время анализа	52,5 мин.
Инертный газ-носитель	Гелий	Тип ионизации	Электронный удар
Скорость потока газа-носителя	1,13 мл/мин.	Температура ионного источника	200°C
Колонка	SH-Rtx-5MS, длина 30 м, толщина 0,25 мкм, диаметр 0,25 мм	Диапазон детектирования масс, m/z	50 – 600 а.е.м.

Для очистки оставшегося объема от природной полярной органики экстракты снова упаривали досуха и растворяли в 5 мл уже чистого дихлорметана. Очистку проводили с помощью колоночной хроматографии, в качестве загрузки слой оксида алюминия (II степень активности по Брокману, «ХромЛаб»). В качестве промывочного реагента брали дихлорметан. Полученные очищенные экстракты доводили до 10мл в мерной колбе. Для анализа на ГХ-МС отбирали по 1 мл полученных растворов. Параметры анализа приведены в таблице 2.5.

Идентификация индивидуальных компонентов осуществлялась с использованием встроенной библиотеки масс-спектров NIST'17 от Национального Института Стандартов и Технологий США).

Таблица 2.4 – Параметры ГХ-МС анализа

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Объем ввода	1,0 мкл	Начальная температура	40°C
Температура ввода	250°C	Параметры нагрева	Градиент: (40 – 105)°C – 5°C/мин. (105 – 160)°C – 10°C/мин. (160 – 250)°C – 5°C/мин. 250°C – изотермическое удерживание 7 мин.
Деление потока	50,0 : 50,0	Время анализа	43,5 мин.
Инертный газ-носитель	гелий	Тип ионизации	Электронный удар
Скорость потока газа-носителя	1,13 мл/мин.	Температура ионного источника	200°C
Колонка	SH-Rtx-5MS, длина 30 м, толщина 0,25 мкм, диаметр 0,25 мм	Диапазон детектирования масс, m/z	50 – 600 а.е.м.

2.3 Методы исследования полиметаллического загрязнения

2.3.1 Образцы почвогрунтов

Для анализа твердых образцов на содержание тяжелых металлов предварительно проводили окисление органических веществ мокрым озолением согласно стандартной методике Method 3050B (SW-846) Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils [78]. Этот способ обработки позволяет получить только подвижные формы элементов, не является методом полного озоления.

Для анализа брали по 1 г сухой почвы и озоляли с повторяющимся добавлением при нагревании концентрированной азотной кислоты до прекращения выделения бурового газа, для дополнительного окисления добавляли пероксида водорода. Для удерживания в смеси серебра и ртути добавляли соляную кислоту. Обработка одного образца занимала 5 – 6 часов. Полученные растворы перед анализом разбавлялись в 10 – 15 раз в зависимости от полученного объема дистиллированной водой.

Содержание кислоторастворимых форм тяжелых металлов и мышьяка выполняли атомноэмиссионным методом с атомизацией в индуктивно-связанной аргоновой плазме на приборе ICP-MS Agilent 7500. Для построения калибровочных кривых использовали стандартный раствор для 30 элементов (ICP multi-element standard solution VI, Merck, Germany).

2.3.2 Растительный материал

Перед пробоподготовкой образцы пушицы промывали в дистиллированной воде. Далее полученные образцы озоляли согласно 2.3.1.

2.3.3 Водные образцы

Определение тяжёлых металлов в образцах воды также включало предварительную стадию окисления органических веществ добавлением по 5 мл концентрированной азотной и соляной кислот к 90 мл аликвоте пробы воды и последующим нагревом (без кипячения) в течение 30 мин. для интенсификации окислительных реакций. Полученные растворы анализировали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500.

Глава 3 Изучение углеводородного загрязнения

3.1 Почвогрунт

Так как на обследуемой территории были обнаружены бочки и цистерны ГСМ, то основным предположением стало загрязнение объектов окружающей среды топливными нефтепродуктами, например, дизельным топливом или мазутами. Для проверки данного предположения нами был проведен качественный анализ органических экстрактов, полученных из проб почвогрунтов, отобранных на Участках №1 и №2. На рисунке 3.1.1 представлены хроматограмма по полному ионному току органической составляющей анализируемых экстрактов, полученных из образцов почвогрунта [79].

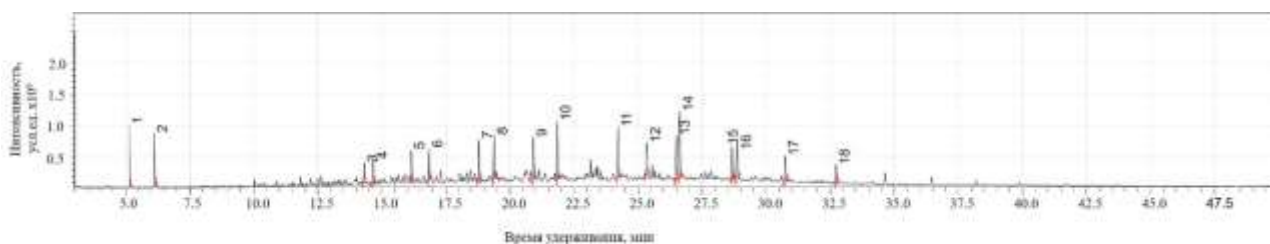


Рисунок 3.1.1 – Хроматограмма по полному ионному току образца 1.3

Первые два пика после анализа зарегистрированных масс-спектров во время их выхода показал, что эти компоненты образовались, скорее всего, из растворителя при конденсации ацетона. На рисунках 3.1.2 и 3.1.3 приведены полученные масс-спектры и масс-спектры из библиотеки NIST, с чем сравнивались экспериментальные данные.

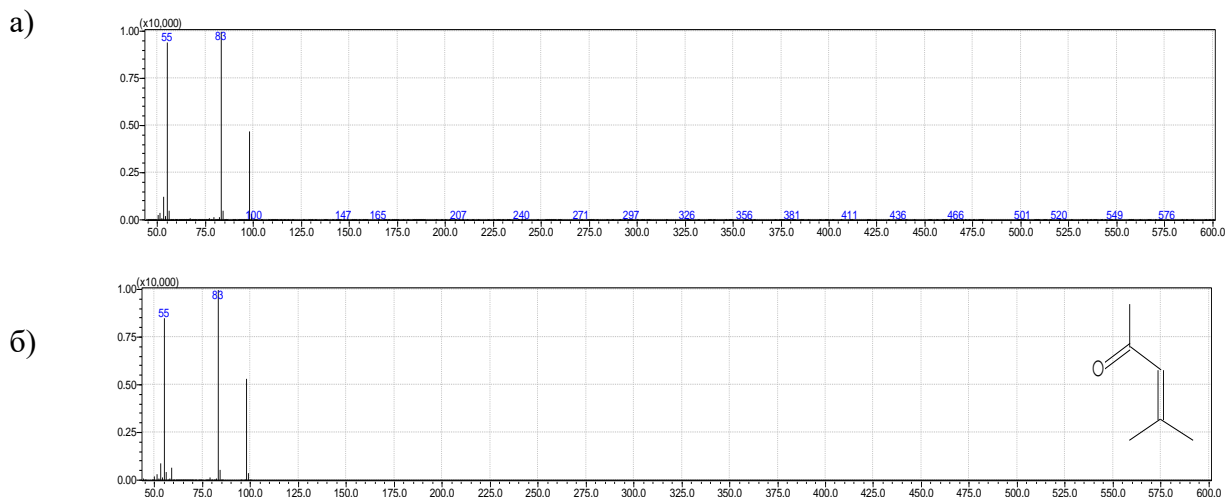
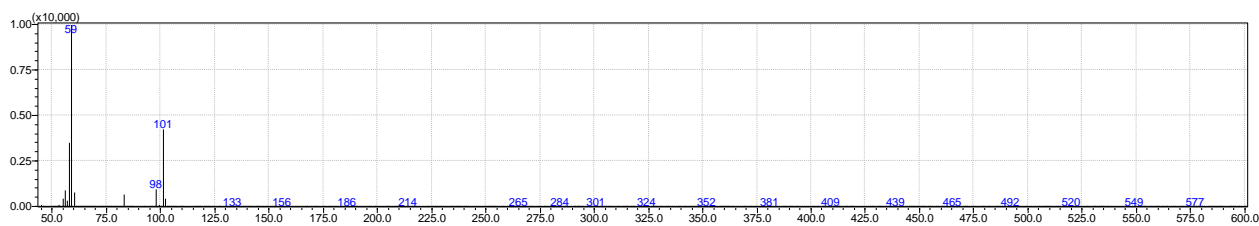


Рисунок 3.1.2 – Масс-спектр пика 1, зарегистрированный в ходе эксперимента (а) и масс-спектр, предложенный библиотекой как наиболее вероятный со структурной формулой (б)

а)



б)

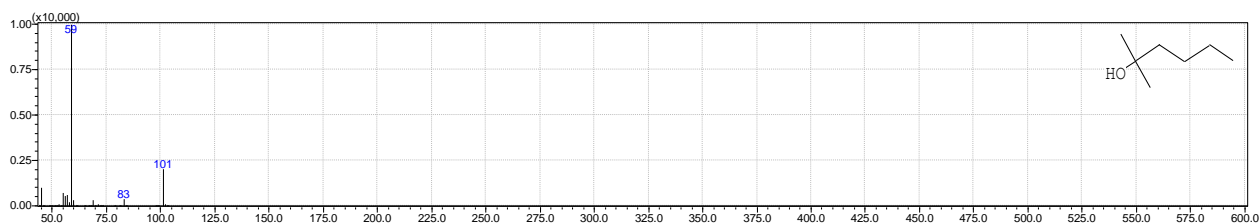


Рисунок 3.1.3 – Масс-спектр пика 2, зарегистрированный в ходе эксперимента (а) и масс-спектр, предложенный библиотекой как наиболее вероятный со структурной формулой (б)

Поэтому в дальнейшем эти вещества не рассматривались и не учитывались при качественном анализе экстрактов (рис. 3.1.4). Полученное распределение *n*-алканов C₁₂ – C₂₀ в образцах пробы с участка №1 и №2, указывает на загрязнение дизельным топливом согласно литературным данным [80,81,82]. Отсутствие легких фракций углеводородов может объясняться испарением, выветриванием легких углеводородов (УВ). Исследуемые пробы представлены преимущественно УВ средних молекулярных масс [83], что также может быть обусловлено протеканием естественных процессов деградации и трансформации органических веществ под действием физических, химических и биологических факторов воздействия.

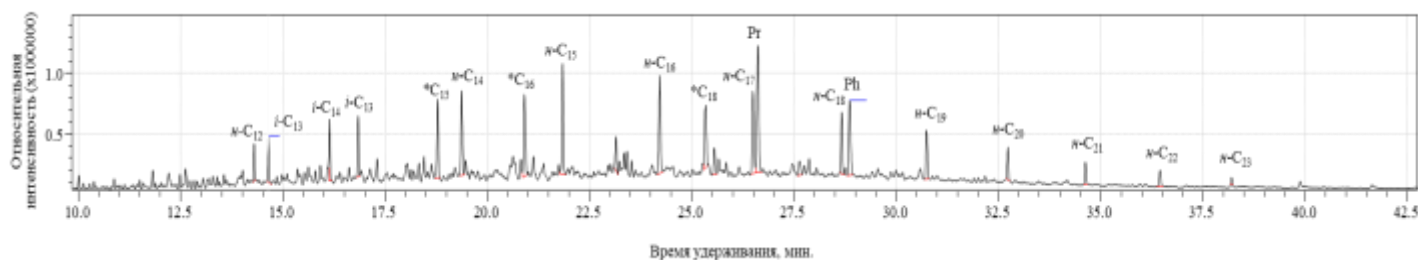


Рисунок 3.1.4 – Хроматограмма по полному ионному току образца 1.3

n-C_n – *n*-алканы; *i*-C_n – *изо*-алканы; *C_n – изопреноидные УВ; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан);
с-C_n – алкилцикланы; *а*-C_n – алкиларены

Идентифицированы метилалканы и регулярные изопреноидные алканы (изопрены), включая пристан и фитан (табл.3.1.1), являющиеся продуктами распада фитола – изопреноидного спирта в составе хлорофилла растений [84,85]. Кроме того, данные изопрены используются в мировой практике в качестве биомаркеров топлив и нефтей [86, 87, 88].

Таблица 3.1.1 – Характеристика компонентного состава органического вещества исследуемых образцов почвогрунтов

Название	Время удерживания, мин.	Молекулярная масса, г/моль	Брутто-формула	Рег. номер CAS*
1	2	3	4	5
Участок №1, образец 1.3				
4,6-диметилдодекан	16,143	198,39	C ₁₄ H ₃₀	61141-72-8
2,6,11-триметилдодекан	18,787	212,41	C ₁₅ H ₃₂	31295-56-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,378	198,39	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,913	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,842	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,217	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,339	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,499	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,615	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
<i>n</i> -октадекан	28,668	254,5	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,865	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,740	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5

Соотношение легких и более тяжелых изопреноидов варьируется в зависимости от типа нефти. Светлые дистиллятные топлива с более легким углеводородным сырьем имеют соответственно большую долю легких изопреноидов по сравнению с более тяжелыми. Более тяжелые дистиллятные виды топлива имеют соответственно меньшую долю легких по сравнению с более тяжелыми изопреноидами. Было рассчитано отношение (R) лёгких и более тяжёлых изопреновых углеводородов как [89]:

$$R = \frac{\sum_{n=13}^{16} S(C_n)}{\sum_{n=18}^{20} S(C_n)}$$

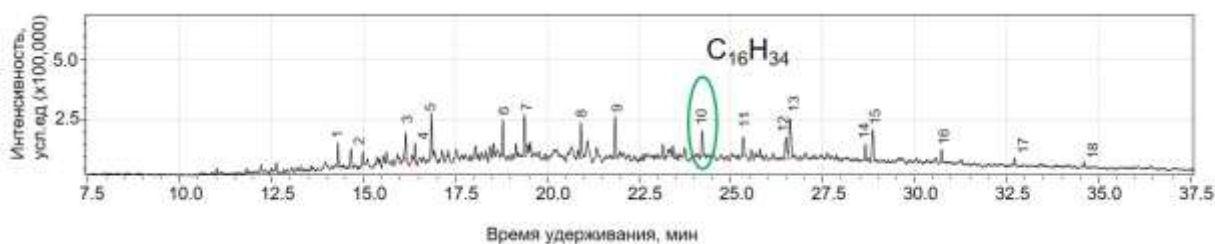
где $\sum_{n=13}^{16} S(C_n)$ = арифметическая сумма площадей (или высот) пиков для легких изопреноидов для указанного образца.

$\sum_{n=18}^{20} S(C_n)$ = арифметическая сумма площадей (или высот) пиков для тяжелых изопреноидов для указанного образца.

Оценили отношение R примерно в 1, что типично для дистиллятных топлив среднего диапазона, таких как дизельное топливо.

Грубый количественный ГХ-МС анализ проводили методом внутреннего стандарта (декан) и методом стандартной добавки (рис.3.1.5). Удалось установить, что концентрация неполярных органических загрязнителей на уровне 120 г/кг, что указывает на значительное загрязнение углеводородами. Результаты, полученные авторами при исследовании этих же объектов [79], но другими методами, подтверждают эти значения.

а)



б)

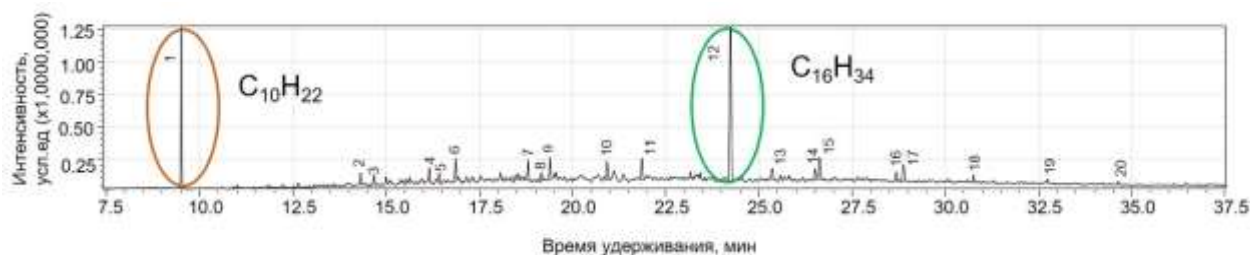
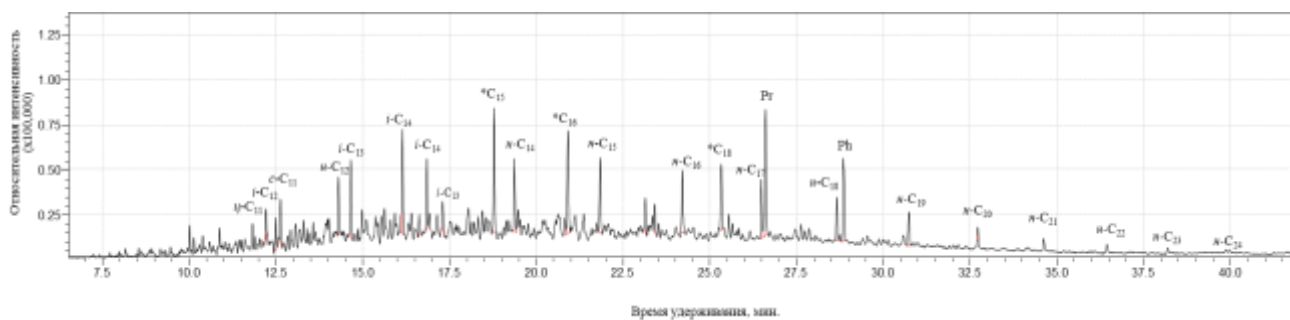


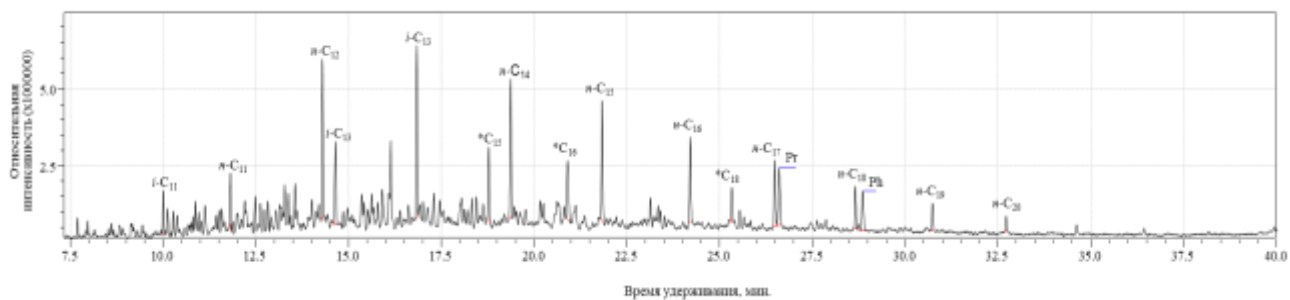
Рисунок 3.1.5– Хроматограммы по полному ионному току органической составляющей исследуемого образца почвогрунта 2.6 (а) и органической составляющей исследуемого образца почвогрунта 2.6 с добавлением стандартов (б)

Для изучения вертикальной миграции загрязнителей через почвенный профиль были изучены органические экстракты образцов, полученных при заложении разреза до уровня вечной мерзлоты. Полученные хроматограммы представлены на рис. 3.1.6, а полный качественный анализ в таблице 3.1.2.

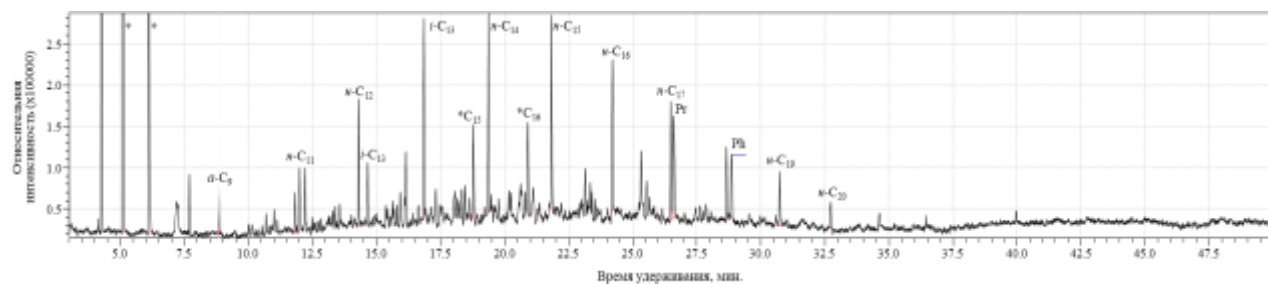
а)



б)



в)



n-C_n – *n*-алканы; *i*-C_n – *изо*-алканы; *C_n – изопреноидные УВ; Pr – 2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан); Ph – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан); *ц*-C_n – алкилцикланы; *а*-C_n – алкиларены; * – продукты конденсации

Рисунок 3.1.6 – Хроматограммы по полному ионному току органической составляющей исследуемых почвогрунтов а) участок №1, разрез, глубина 0 – 20 см; б) разрез, глубина 20 – 40 см; в) разрез, глубина 40 – 70 см

Таблица 3.1.2 – Характеристика компонентного состава органического вещества исследуемых образцов почвогрунтов

Название	Время удерживания, мин.	Молекулярная масса, г/моль	Брутто-формула	Рег. номер CAS*
1	2	3	4	5
Разрез (0 – 20 см)				

Продолжение таблицы 3.1.2

1	2	3	4	5
2-метилдекагидронафталин	12,208	152,28	C ₁₁ H ₂₀	2958-76-1
3,7-диметилдекан	12,491	170,33	C ₁₂ H ₂₆	17312-54-8
1-метилдекагидронафталин	12,628	152,28	C ₁₁ H ₂₀	2958-75-0
<i>n</i> -додекан	14,302	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,654	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,6-диметилдодекан	16,146	198,39	C ₁₄ H ₃₀	61141-72-8
3-метил-5-пропилнонан	16,846	184,36	C ₁₃ H ₂₈	31081-18-2
3,5-диметилдодекан	17,306	198,39	C ₁₄ H ₃₀	107770-99-0
2,6,10-триметилдодекан	18,788	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,375	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,911	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,842	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,215	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,331	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,488	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,611	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
<i>n</i> -октадекан	28,663	254,5	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,857	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,738	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,723	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
Разрез (20 – 40 см)				
продукты конденсации	5,116	–	–	–
	6,092	–	–	–
4-метилдекан	10,008	156,313	C ₁₁ H ₂₄	2847-72-5
<i>n</i> -ундекан	11,82	156,313	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4

Продолжение таблицы 3.1.2

1	2	3	4	5
<i>n</i> -додекан	14,296	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,646	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,7-диметилундекан	16,838	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-32-5
2,6,10-триметилдодекан	18,779	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,37	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,903	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,834	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629 - 62-9
<i>n</i> -гексадекан	24,207	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
2,6,10-триметилпентадекан	25,323	254,5	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0
<i>n</i> -гептадекан	26,481	240,5	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,605	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
7,9-диметилгексадекан	28,652	254,5	C ₁₈ H ₃₈	21164-95-4
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,852	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,73	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,714	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8
Разрез (40 – 70 см)				
продукты конденсации	5,12	–	–	–
	6,096	–	–	–
<i>n</i> -ундекан	11,824	156,313	C ₁₁ H ₂₄	1120-21-4
<i>n</i> -додекан	14,302	170,33	C ₁₂ H ₂₆	112-40-3
2,6-диметилундекан	14,651	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-23-4
4,7-диметилундекан	16,846	184,36	C ₁₃ H ₂₈	17301-32-5
2,6,11-триметилдодекан	18,789	212,41	C ₁₅ H ₃₂	31295-56-4
<i>n</i> -тетрадекан	19,376	198,38	C ₁₄ H ₃₀	629-59-4
2,6,10-триметилтридекан	20,913	226,44	C ₁₆ H ₃₄	3891-99-4
<i>n</i> -пентадекан	21,843	212,41	C ₁₅ H ₃₂	629-62-9

Продолжение таблицы 3.1.2

1	2	3	4	5
<i>n</i> -гексадекан	24,216	226,44	C ₁₆ H ₃₄	544-76-3
<i>n</i> -гептадекан	26,49	240	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7
2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)	26,613	268,5	C ₁₉ H ₄₀	1921-70-6
2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)	28,86	282,5	C ₂₀ H ₄₂	638-36-8
<i>n</i> -нонадекан	30,737	268,5	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5
<i>n</i> -эйкозан	32,725	282,5	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8

Выявлено присутствие 2,6,11-триметилдодекана – изопрена нерегулярной структуры – в экстракте пробы, взятой на месте заложения почвенного разреза с глубины 40 – 70 см. Этот УВ может быть отнесен к фоновым органическим веществам, так как данное соединение в меньшей степени характерно для нефтяных УВ [90]. Интересно отметить, присутствие полициклических УВ – метилдекалинов – в пробе, отобранной на глубине 0 – 20 см по месту почвенного разреза, которые рассматриваются исследователями как характерные компоненты авиационного и ракетного керосинов [91]. Однако низкая относительная интенсивность хроматографических пиков, соответствующих данным веществам, не позволяет утверждать, что источником нефтяного загрязнения являлись именно керосины [Ошибка! Закладка не определена.].

Кроме того, следует отметить уменьшение относительной интенсивности пиков органических веществ и изменение их качественного состава, заключающегося в снижении количества разветвленных УВ, с увеличением глубины отбора проб в месте заложения почвенного разреза. Также мы можем наблюдать существенное снижение концентрации нефтепродуктов вглубь по профилю почвенного разреза до уровня вечной мерзлоты (рис.3.1.7).

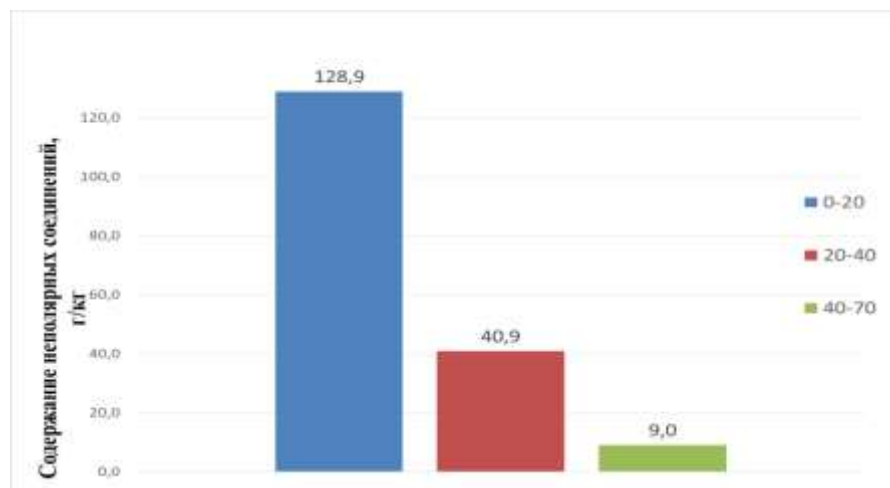


Рисунок 3.1.7 – Снижение концентрации неполярных УВ в почвенном профиле (глубина 0 – 70 см)

Данная закономерность может объясняться хроматографическим эффектом разделения самой почвы и удержания веществ в зависимости от их молекулярной массы и строения в процессе вертикальной миграции загрязнителей через толщу почвогрунта.

3.2 Растительный материал

Исследование возможной миграции углеводородных загрязнителей, а именно полиароматических углеводородов, в системе почва – растение в условиях Арктического климата является крайне важным в понимании и оценке уровня воздействия на окружающую среду, а также ее способность к самоочищению и самовосстановлению [92, 93].

Основные проблемы при анализе образцов растений связаны со сложностью растительной матрицы. Состав растительной ткани зависит от конкретного вида растения и его возраста, но в любом случае включает в себя большое число пигментов, эфирных масел, жирных кислот и спиртов (рис.3.2.1). Эти компоненты неминуемо выделяются из растений вместе с исследуемыми УВ в процессе экстракции, мешают дальнейшему обнаружению и исследованию. Полученные результаты в ходе первичного ГХ-МС анализа представлены на рисунке 3.2.2.



Рисунок 3.2.1 – Экстракты, полученные после упаривания, где 1', 1'' – две параллели экстрактов из наземной части растений, 2', 2'' – две параллели экстрактов из корней

а)



б)



Рисунок 3.2.2 – Хроматограммы неочищенных экстрактов по ПИТ

а) наземной части растения; б) корневой части

Удалось зарегистрировать лишь два вещества, относящихся к парафиновым УВ в экстракте наземной части (*n*-генийкозан и *n*-трикозан) и одно вещество в экстракте корневой части (*n*-трикозан). Полученные хроматограммы обладают сложной структурой, сигналы, характерные для спиртов, сложных эфиров жирных кислот и кислот перекрывают возможные сигналы ПАУ. Так как растения имеют сложную матрицу, важной задачей являлось устранение мешающего влияния компонентов растений, поэтому изучаемые экстракты очищали на оксиде алюминия (рисунок 3.2.3).



Рисунок 3.2.3 – Экстракты после очистки на оксиде алюминия

Используемые методы для пробоподготовки и очистки экстрактов применялись многими авторами для определения полиароматических углеводородов в растительных образцах [94,95]. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, т.к. ПАУ по различным исследованиям поступает в растения через почву и там накапливаются [96,0]. Полученные таким образом результаты представлены на рисунке 3.2.4. Так как изначально экстракция органической части корней проводилась из небольшого количества образца, очистка на оксиде алюминия убрала почти все нас соединения.

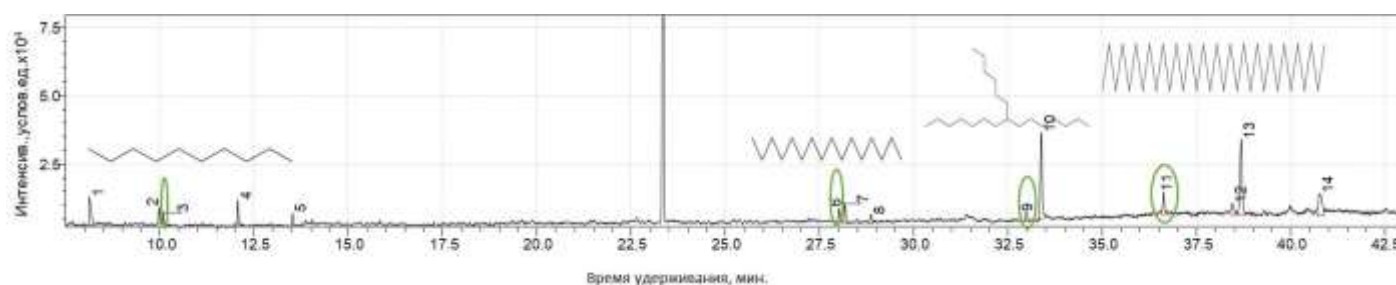


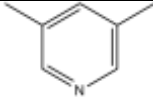
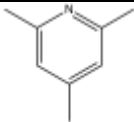

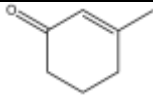
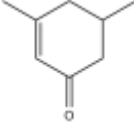

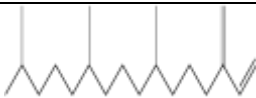

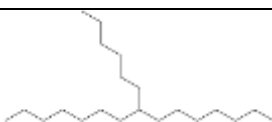

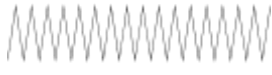


Рисунок 3.2.4 – Хроматограмма по ПИТ экстракта наземной части растений после очистки

На данном этапе работы не удалось обнаружить следы ПАУ в исследуемых образцах, что может объясняться недостаточной чувствительностью аппаратуры к имеющимся концентрациям [94]. Одной из причин этого можно выделить отсутствие необходимого количества образцов для анализа.

Полный качественный компонентный анализ органической части экстракта наземной части растений представлен в таблице 3.2.1. Предложенный нами метод очищения экстрактов, полученных из растительного материала, позволил нам удалить все кислоты и большую часть спиртов и эфиров. Удалось зарегистрировать больше веществ, относящихся к алканам. Тем не менее опираясь на полученные результаты сложно сделать вывод о способности пушицы *Eriophorum scheuchzeri* биоаккумулировать в себе органические загрязнители. Необходимо

анализировать экстракты, полученные из образцов большей массы, а также подбирать подходящий способ очистки полученных экстрактов.

Таблица 3.2.1 – Качественная идентификация органической части экстракта наземной части растений после очистки

№	Время удерживания	Вещество	Структурная формула
1	8,137	3,5-диметилпиридин	
2	9,972	2,4,6-триметилпиридин	
3	10,089	н-декан	
4	12,066	3-метил-2-циклогексен-1-он	
5	13,518	3,5-диметил-2-циклогексен-1-он	
6	23,341	н-гексадекан	
7	28,005	неофитадиен	
8	28,163	6,10,14-триметил-2-пентадеканон	
9	32,981	8-гексил-пентадекан	
10	33,375	фитол	
11	36,62	тетратриаконтан	
12	38,681	бис-(2-этилгексил)эфир гексадекановой кислоты	
13	40,76	1-гептакозанол	

Глава 4 Изучение полиметаллического загрязнения

4.1 Почвогрунт

Результаты анализа на валовое содержание кислоторастворимых форм металлов и металлоидов представлены в табл.4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Валовое содержание металлов и металлоидов (As), мг/кг, в 0 – 20 см слое почв

Элемент	ПДК (ГН 2.1.7.2041-06) [97]	ОДК (ГН 2.1.7.2511-09) [98]	ПДК (МУ 2.1.7.73 0-99) [99]	Фоновый образец	Участок №1	Участок №2
1	2	3	4	5	6	7
V	150*	н/у	150*	6.6±0.2	27.6±0.7	20.18±0.53
Cr	н/у	н/у	6	8.1±0.2	21.1±0.1	15.78±0.03
Mn	н/у	н/у	1500*	101	177	113
Fe	н/у	н/у	н/у	н/у	12040	5922
Co	н/у	н/у	н/у	н/у	7.77±0.31	4.40±0.03
Ni	н/у	80	4	4.8±0.1	18.0	10.3±0.0
Cu	н/у	132	3	н/у	15.1	11.4±1.8
Zn	н/у	220	23	н/у	29.4±1.5	27.2±1.4
As	2	10	32	н/у	3.63±0.61	2.54±0.43
Mo	н/у	н/у	н/у	н/у	2.08±0.30	1.70±0.06
Ag	н/у	н/у	н/у	н/у	0.39±0.11	0.35±0.09
Cd	н/у	2	н/у	0.021±0.004	0.14±0.03	0.14±0.03
Ba	н/у	н/у	н/у	н/у	86.8±0.2	166

Продолжение таблицы 4.1.1

1	2	3	4	5	6	7
Pb	32	130	32	4.5±0.5	9.10±0.96	12.6±1.33
Bi	н/у	н/у	н/у	н/у	3.98±1.11	3.89±1.08
U	н/у	н/у	н/у	0.30±0.09	0.70±0.4	0.63±0.19
Примечание: *Mn + V = 1000 + 100 н/у – не установлено						

По результатам анализа на содержание тяжелых металлов образцов почвы можно отметить, что имеется превышение концентраций хрома и мышьяка по российским нормативам в 2,6 – 3,5 раз и в 1,3 – 1,8 раз соответственно. Так же наблюдается высокое содержание железа и марганца в образцах почв. Повышенное содержание железа в пробах почв, по всей видимости, является региональной особенностью и обусловлено химическими свойствами тундровых глеевых почв, для которых характерно высокое содержание Fe₂O₃ (10 – 13%) [100]. Данное распределение металлов также определяет высокий уровень содержания марганца, характерного компонента глеевых почв. По литературным данным концентрации марганца в арктических почвах колеблются в пределах от 103 – 1790 мг/кг [101]. Таким образом, высокие уровни концентраций этих элементов в результатах анализа не свидетельствуют о техногенном загрязнении.

Напротив, источники загрязнения хромом и мышьяком имеют техногенный характер. В исследуемых образцах не было обнаружено превышающих нормативы концентрации ванадия, кадмия и никеля, но на территории станции концентрации этих элементов превышают фоновые значения в 2.9 – 4.3, 6.7 и 2.1 – 3.8 раз соответственно. С уверенностью говорить об антропогенном источнике этих превышений сложно. Возможная причина повышенных концентрация ванадия (20.2 – 27.6 мг/кг) может быть объяснена тем, что этот элемент используется как легирующий компонент при производстве стали, а на территории станции присутствует большое количество металлоконструкций. Отмечается также высокое содержание ванадия в нефти и нефтепродуктах, а также в остатках сгорания от нефтяного топлива [102]. Повышенные концентрации Cd территории станции может быть связана с возможным сжиганием угля на станции [103]. В окружающую среду никель может попадать

из никелевых сплавов и объектов из нержавеющей стали [104]. Источником хрома в почвах могли быть технические сооружения, здания, покрытые лакокрасочными материалами, используемыми для благоустройства территории. Повышенное содержание мышьяка, как глобального загрязнителя, в арктических почвах принято связывать с его высокой миграционной способностью в атмосфере [105]. Изучаемая территория находится на пути у воздушных потоков, приходящих из промышленных центров РФ, затрагивающих добычу нефти, нефте- и газопереработку, а также черную металлургию и машиностроение [106], что делает возможным загрязнение за счет аэропереноса. Некоторые авторы предполагают, что завышенные концентрации мышьяка возможно следует отнести к региональным особенностям почвообразующих пород, так как по этому арктическому региону концентрация этого элемента более высокая, чем в почвах того же типа [101]. Но присутствие локальных антропогенных источников тяжелых металлов (поселок недалеко от станции) и возможность атмосферного переноса загрязнителей указывает на возможность техногенного загрязнения данной территории мышьяком.

Также хотелось бы отметить полученные концентрации молибдена в почвах (1.7 – 3.6 мг/кг), т.к. содержание Мо не регламентируется российскими нормативами. По литературным данным считается, что нормальный диапазон содержания этого элемента в почвах варьируется в пределах от 1 до 2 мг/кг [107], в то время как концентрация в 1.5 мг/кг считается потенциально опасной и оказывающих угнетающее воздействие на сельскохозяйственные культуры [108].

4.2 Растительный материал

В ходе экспедиционного этапа исследования были отобраны пробы почвы и произрастающего на этом участке высшего растения пушицы *Eriophorum scheuchzeri* для изучения миграции элементов. В таблице 4.2.1 представлены полученные данные о накоплении тяжелых металлов биомассой растений.

Таблица 4.2.1 – Накопление тяжелых металлов и металлоидов (As) биомассой высшего растения *Eriophorum scheuchzeri*

Элемент	Содержание в растении, мг/кг	Содержание в почве, мг/кг	Коэффициент накопления, K_n
1	2	3	4
V	0.33±0.13	2.4±0.8	0.1
Cr	0.95±0.16	6.0±0.1	0.2

Продолжение таблицы 4.2.1

1	2	3	4
Mn	29±0.2	18±0.3	1.6
Fe	343±10	294±8	1.2
Co	0.02±0.01	0.07±0.02	0.2
Ni	0.69±0.25	0.97±0.35	0.7
Cu	1.8±0.1	3.9±0.3	0.5
Zn	7.4±1.0	18±2	0.4
As	1.1±0.2	2.2±0.4	0.5
Mo	72±11	3.5±0.5	20.6
Ag	0.79±0.15	0.90±0.18	0.9
Cd	0.12±0.02	0.07±0.01	1.7
Ba	14±0.3	6.0±0.2	2.4
Pb	1.7±0.5	4.0±1.2	0.4
Bi	3.7±1.0	3.8±1.0	1.0
U	0.15±0.05	0.30±0.09	0.5

Полученные результаты изучения миграции тяжелых металлов в системе почва – растения свидетельствуют о накоплении в корнях и стеблях растения *Eriophorum scheuchzeri* таких тяжелых металлов, как марганец, железо, молибден, кадмий, барий и висмут (рис.4.2.1, 4.2.2).

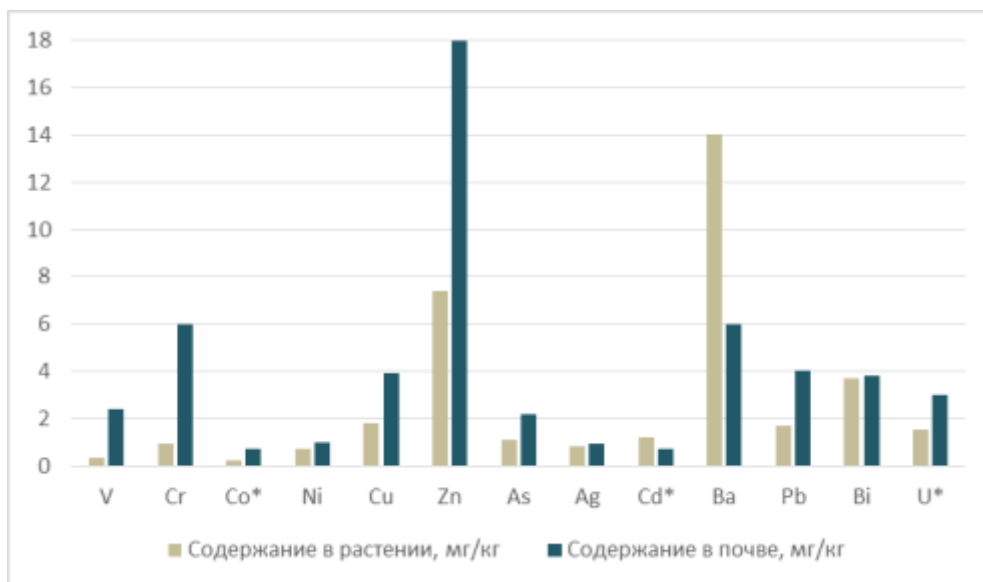


Рисунок 4.2.1 – Распределение элементов между пушицей и почвой, * – увеличенные в 10 раз концентрации

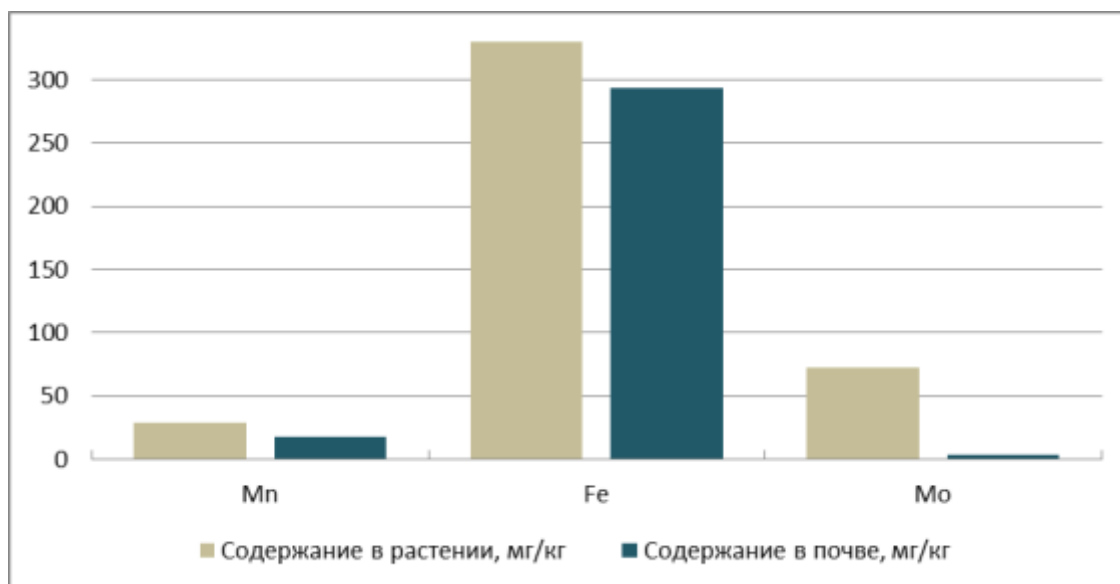


Рисунок 4.2.2 – Распределение элементов между пушицей и почвой

Растение проявляет устойчивость к высоким концентрациям железа и марганца, сорбирует молибден из почв в большом количестве. Мо входит в состав важных ферментов, участвующих в клеточных процессах, обходим как микроэлемент растениям в пределах 0.1 – 1 мкг/кг. Способность накапливать в себе Мо пушицей дает возможность использовать ее как фиторемидиант для загрязненных почв. Эти свойства делают возможным самозаращение участков «исторического» нефтяного загрязнения. Заселение участков происходит с периферии преимущественно *Eriophorum scheuchzeri*, а затем и мохово-лишайниковыми видами.

4.3 Водные объекты

Результаты лабораторного исследования проб поверхностных вод, отобранных в озере в низине с территории тропосферной станции и грунтовых вод, отобранных на участке №1, представлены в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1 – Концентрации, мг/л, тяжелых металлов и мышьяка в пробах поверхностных и подземных вод на территории ТРПС «Кама»

Элемент	ПДК _{р.х.} [109]	ПДК _{к.б.} [110]	Проба воды в озере	Подземные (грунтовые) воды, участок №1
1	2	3	4	5
V	0.001	0.1	0.04±0.001	0.02±0.0005
Cr	0.05	0.05	0.12±0.0003	0.04±0.0001
Mn	0.01	0.1	0.01±0.0002	3.6±0.2
Fe	0.1	0.3	0.25±0.04	7.4±0.4
Co	0.01	0.1	0.0001±0.00003	0.02±0.001
Ni	0.01	0.02	0.002±0.0006	0.01±0.00002
Cu	0.001	1.0	0.004±0.0002	0.01±0.0005
Zn	0.01	1.0	0.006±0.002	0.01±0.002
As	0.05	0.01	0.02±0.001	0.01±0.001
Mo	0.001	0.25	0.002±0.0001	0.001±0.00003
Ag	н/у	0.05	0.0006±0.0002	0.01±0.0004
Cd	0.005	0.001	0.0002±0.00003	0.0002±0.00004
Ba	0.74	0.7	0.02±0.0003	0.05±0.001
Pb	0.006	0.01	0.003±0.001	–
Bi	н/у	0.1	0.005±0.002	–
U	0.001	0.1	0.0003±0.0001	–

Установлены превышения уровней ПДК_{р.х.} для ванадия (37,6 ПДК), хрома (2,3 ПДК), железа (2,5 ПДК), меди (3,6 ПДК) и молибдена (1,9 ПДК) и уровней ПДК_{к.б.} для хрома (2,3 ПДК) и мышьяка (1,9 ПДК) в пробе поверхностных вод озера. Оценка кратности превышения ПДК_{к.б.} для пробы грунтовых вод показала превышения установленных допустимых концентраций для марганца (36 ПДК), железа (25 ПДК) и мышьяка (1,2 ПДК) (рис.4.3.1).

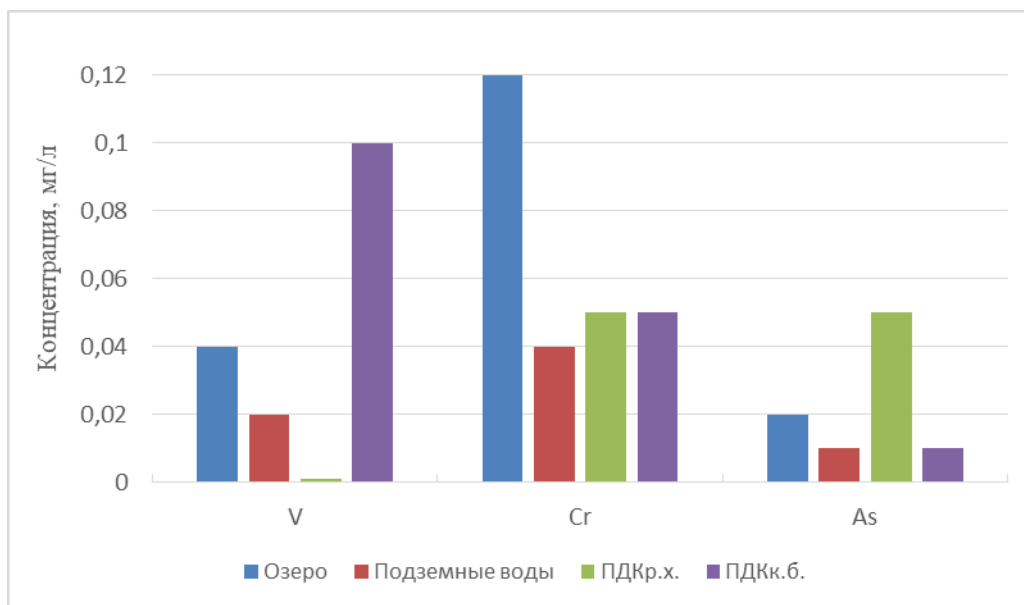


Рисунок 4.3.1 – Превышение ПДК для V, Cr и As в пробах воды в озере и в грунтовых водах

Повышенное содержание железа и марганца в грунтовых водах объясняется особенностями пород, через которые проходит русло, а повышенное содержание мышьяка можно объяснить миграцией этого элемента через почвы.

Повышенное содержание в озере V, Cr и As может объясняться миграцией этих элементов с территории станции с осадками (дожди, снег). Таким образом загрязнители вымываются, распространяются и накапливаются за пределами территории станции.

Заключение

В ходе данной работы было изучено распространение ксенобиотиков, а именно тяжелых металлов, загрязнения нефтепродуктами, в условиях арктического климата на территории тропосферной станции «Кама», п-ов Ямал. Для комплексного анализа были исследованы образцы почвогрунтов, воды и высшего растения *Eriophorum scheuchzeri*.

Было выяснено в результате ГХ-МС-анализа и подтверждено математическими расчетами, что причиной «исторического» нефтяного загрязнения был пролив дизельного топлива. Уровень загрязнения на сегодняшний день составляет около 12% масс. Миграция углеводородного загрязнения ограничивается уровнем вечной мерзлоты, но наличие грунтовых вод делает возможным распространение загрязнения на большие расстояния.

Результаты по загрязнению территории металлами и металлоидами свидетельствуют о повышенных концентрациях железа и марганца в связи со спецификой химических свойств тундровых глеевых почв и наличием загрязнений мышьяком и хромом, связанных с антропогенными факторами. Содержание V, Ni и Cd в исследуемых почвах превышает фоновые значения в 2.9 – 4.3, 6.7 и 2.1 – 3.8 раз соответственно. Содержание молибдена в почве превышает средние значения по содержанию этого элемента. Изучена миграционная активность загрязняющих веществ через почву к растениям и водным объектам. В грунтовых водах обнаружены значительные концентрации железа и марганца, что обуславливается составом пород, через которые проходят воды, а также повышенное содержание мышьяка. В озере обнаружена повышенная концентрация Cr (0.12 мг/л), что указывает на то, что хром может мигрировать с территории в низинное озеро и накапливаться там. Высшее растение *Eriophorum scheuchzeri* рекомендовано для использования в фиторекультивации по причине его толерантности к нефтяному загрязнению и высоким концентрациям Mn, Fe, и высокой способности к аккумуляции Mo (фактор накопления 20.6).

Таким образом впервые проведено комплексное исследование территории с «историческим» загрязнением. Установлены уровни нефтяного и полиметаллического загрязнения и определены их источники.

Список литературы

- 1 Hargrave, B.T., W.P. Vass, P.E. Erickson, B.R. Fowler. Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean // *Tellus*, 1988. - 40B. - P. 480-493.
- 2 Hargrave, B.T., B. von Bodungen, R.J. Conover, A.J. Fraser, G. Phillips, W.P. Vass. Seasonal changes in sedimentation of particulate matter and lipid content of zooplankton collected by sediment trap in the Arctic Ocean off Axel Heiberg Island // *Polar Biol.*, 1989. – 9. - P. 467-475.
- 3 Gregor, D.J., W. Gummer. Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and PCB in Canadian arctic snow// *Environ. Sci. Technol.*, 1989. - 23 (5). P. 561-565.
- 4 Muir, D.C., R. Wagemann, B.T. Hargrave, D.J. Thomas, D.B. Peakall, R.J. Norstrom. Arctic Ecosystem Contamination// *Sci. Total Environ.*, 1992. – 122. – P.75-134.
- 5 Lockhart, W.L., R. Wagemann, B. Tracey, D. Sutherland and D.J. Thomas.. Presence and implications of chemical contaminants in the freshwaters of the Canadian arctic. *Sci. Total Environ.*, 1992. – 122. – P. 165-245.
- 6 Thomas, D.J., B. Tracey, H. Marshall and R.J. Norstrom. Arctic terrestrial ecosystem contamination// *Sci. Total Environ.*, 1992. - 122. – P. 135-164.
- 7 Kinloch, D., H. Kuhnlein and D.C. Muir. Inuit food and diet: a preliminary assessment of benefits and risks// *Sci. Total Environ.*, 1992. - 122. – P. 245-276.
- 8 Chapin III F. S. et al. (ed.). Arctic ecosystems in a changing climate: an ecophysiological perspective. – Academic Press, 2012.
- 9 L.A. Barrie, D. Gregor, B. Hargrave, R. Lake, D. Muir, R. Shearer, B. Tracey and T. Bidleman. Arctic contaminants: sources, occurrence and pathways// *Sci. Total Environ.*, 1992. - 122. – P. 1-74
- 10 Cornelissen J. H. C. et al. Global change and arctic ecosystems: is lichen decline a function of increases in vascular plant biomass? // *Journal of Ecology*. – 2001. – Т. 89. – №. 6. – С. 984-994.
- 11 Соколов, Ю.И. Арктика: к проблеме накопленного экологического ущерба / Ю.И. Соколов // *Арктика: экология и экономика*. – 2013 – №2 (10). – С. 18 – 27
- 12 Margesin R., Schinner F. Biological decontamination of oil spills in cold environments // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 1999. – Т. 74. – №. 5. – С. 381-389.
- 13 Самыкина Л. Н. Биогенные и абиогенные ксенобиотики: механизм и эффективность влияния на биологические объекты разного уровня организации. – 1998.

-
- 14 Зуев Н. П. и др. Основные ксенобиотики при загрязнении водной среды, современные средства их мониторинга и коррекции //Иновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. – 2019. – С. 25-31.
- 15 Неяскина О. В., Лукаткин А. С. Ксенобиотики в системе почва-растения и их влияние на физиолого-биохимические процессы в живых системах. – 2008.
- 16 Куценко С.А. Основы токсикологии//М.: Фолиант, 2004. — 570 с.
- 17 Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов//М: Химия,1996. 319 с.
- 18 Schechter A., Decin A., Weerasinghe N.C.F. et al.// Chemosphere. 1988. V.17, № 4. P. 627-631.
- 19 Ligon W.V., Dorn S.B., May R.J., Allison M.J. // Envir. Sci. Technol. 1989. V.23, № 10. P. 1286-1290.
- 20 Zhu C. et al. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic //Chemosphere. – 2015. – Т. 126. – С. 40-46.
- 21 Dushenko W. T., Grundy S. L., Reimer K. J. Vascular plants as sensitive indicators of lead and PCB transport from local sources in the Canadian Arctic //Science of the total environment. – 1996. – Т. 188. – №. 1. – С. 29-38.
- 22 Rachida El Morabet Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences // Elsevier, 2018.
- ²³ Юдин А. Г., Шульц Л. А. Условия образования и полной деструкции диоксинов и фуранов при сжигании галогеносодержащих отходов //Экология и промышленность России. – 2009. – №. 9. – С. 9-9.
- 24 Philippa D.Darbre Endocrine Disruption and Human Health, Chapter 1 // Elsevier, 2015
- 25 Li Y. F., Macdonald R. W. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review //Science of the total environment. – 2005. – Т. 342. – №. 1-3. – С. 87-106.
- 26 Hung H. et al. Are PCBs in the Canadian Arctic atmosphere declining? Evidence from 5 years of monitoring //Environmental science & technology. – 2001. – Т. 35. – №. 7. – С. 1303-1311.

-
- 27 Hung H. et al. Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) //Environmental Pollution. – 2016. – Т. 217. – С. 52-61.
- 28 Hargrave B. T. et al. Atmospheric transport of organochlorines to the Arctic Ocean //Tellus B: Chemical and Physical Meteorology. – 1988. – Т. 40. – №. 5. – С. 480-493.
- 29 Choi S. D. et al. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides at the Korean Arctic and Antarctic research stations: implications for long-range transport and local pollution //Environmental science & technology. – 2008. – Т. 42. – №. 19. – С. 7125-7131.
- 30 Lockhart W. L. et al. Presence and implications of chemical contaminants in the freshwaters of the Canadian Arctic //Science of the Total Environment. – 1992. – Т. 122. – №. 1-2. – С. 165-243.
- 31 Wania F., Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants // Environ.Sci.Technol., 1996. - V. 30. - P. 390A-396A.
- 32 Mackay D. Shiu W.Y., Ma K.-C., Lee S.C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Second edition. Taylor & Francis Group, 2006. – P. 4181.
- 33 Climate change and POPs: predicting the impacts. Report of UNEP/AMAP expert group. Secretariat of the Stockholm Convention, Geneva, 2011. – P. 62.
- 34 Daniel A. Vallero Paradigms Lost. CHAPTER 7 Environmental Swords of Damocles // Elsevier, 2006.
- 35 Егорова О. С. и др. Тяжелые металлы и мусоросжигание как источник их поступления в окружающую среду //Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 21.
- 36 Лицуков С. Д. Накопление тяжелых металлов растениями фасоли на черноземе типичном //Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2015. – №. 4.
- 37 Будников Г. К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем //Соросовский образовательный журнал. – 1998. – Т. 4. – №. 5. – С. 23-29.
- 38 Buat-Menard P.E. Changing metal cycles and human health //Springer-Verlag, Berlin, 1984. – P. 43.
- 39 Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы) //Астраханский вестник экологического образования. – 2013. – №. 1 (23).

-
- 40 Kimball B. A., Callender E., Axtmann E. V. Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA //Applied Geochemistry. – 1995. – Т. 10. – №. 3. – С. 285-306.
- 41 Kim J. J., Kim S. J. Seasonal factors controlling mineral precipitation in the acid mine drainage at Donghae coal mine, Korea //Science of the Total Environment. – 2004. – Т. 325. – №. 1-3. – С. 181-191.
- 42 Соколова О. Я. и др. Влияние техногенного воздействия на содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах //Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – №. 2-2.
- 43 Матвеевко, Т.И. Основы токсикологии: курс лекций / Т.И. Матвеевко. – Хабаровск: Издательство ТОГУ, 2006. – 142 с.
- 44 Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. Том III. Неорганические и элементарорганические соединения / под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И.Д. Гадаскиной. – изд. 7-е, пер. и доп. – Л.: «Химия», 1977. – 608 с.
- 45 Тяжелые металлы. [Электронный ресурс] / Российская Федерация - Поддержка Национального плана действий по защите арктической морской среды [Офиц. сайт]. – URL: http://archive.iwlearn.net/npa-arctic.iwlearn.org/Documents/da_full/section_4.3.2.pdf (дата обращения: 25.11.2019).
- 46 Иваненко, Н.В. Экологическая токсикология: учебное пособие / Н.В. Иваненко. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2006. – 108 с.
- 47 Крамаренко, В.Ф. Токсикологическая химия / В.Ф. Крамаренко. – Киев: Выща шк. Головное изд-во, 1989. – 447 с.
- 48 Бингам, Ф.Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Ф.Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенберг и др.; под ред. Х. Зигеля, А. Зигель. – М.: Мир, 1993 – 368 с.
- 49 Klaassen, C.D. Casarett and Doull's toxicology. The basis science of poisons / PhD. C.D. Klaassen. – 7th. ed. – New York: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2008. – 1309 с.
- 50 Гусева, Т.В. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы / Т.В. Гусева, Я.П. Молчанова, Е.А. Зайка, В.Н. Виниченко, Е.М. Аверочкин. – М.: "Эколайн", 2000. – 87 с.

51 Зотова, О.А. Экоотоксикология: учебное пособие / О.А. Зотова; под ред. Проф. Ю.И. Житина. – Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2005 – 185 с.

52 Дабахов, М.В. Экоотоксикология и проблемы нормирования [Нижегородская гос. с.-х. академия] / М.В. Дабахов, Е.В. Дабахова, В.И. Титова. – Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005. – 165 с.

53 Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. Том III. Неорганические и элементарорганические соединения / под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и докт. биол. наук проф. И.Д. Гадаскиной. – изд. 7-е, пер. и доп. – Л.: «Химия», 1977. – 608 с.

54 Исидоров, В.А. Введение в химическую экоотоксикологию: учеб. пособие / В.А. Исидоров. – Спб.: Химиздат, 1999. – 144 с.

55 Douglas A. Bright, William T. Dushenko, Stephen L. Grundy, Kenneth J. Reimer. Evidence for short-range transport of polychlorinated biphenyls in the Canadian Arctic using congener signatures of PCBs in soils// The Science of the Total Environment, 1995. - 160/161. – P. 251-263.

56 R.W.Macdonalda,U, L.A. Barrie1,b T.F.Bidlemanb, M.L. Diamondc, D.J. Gregord and all. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways// The Science of the Total Environment, 2000. - 254. – P. 93 – 234.

57 Hayley Hung, Athanasios A. Katsoyiannis, Eva Brorstrom-Lunden, Kristin Olafsdottir, Wenche Aas, Knut Breivik, Pernilla Bohlin-Nizzetto, Arni Sigurdsson, Hannele Hakola, Rossana Bossi, Henrik Skov, Ed Sverko, Enzo Barresi, Phil Fellin, Simon Wilson. Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)// Environmental Pollution, 2016. – P. 1-10.

58 Коноплев А. В., Волкова Е. Ф., Кочетков А. И., Первунина Р. И., Самсонов Д. П. Мониторинг стойких органических загрязнителей в атмосферном воздухе как элемент выполнения стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях// Химическая физика, 2012. - т. 31, № 10. - С. 38-45.

59 Мамонтова Е. А., Тарасова Е. Н., Мамонтов А. А., Кузьмин М. И., Борисов Б. З., Бульбан А. П., Юрченко С. Г., Лепская Е. В., Левшина С. И., Трегубов О. Д. Стойкие органические загрязнители в атмосферном воздухе некоторых территорий Сибири и Дальнего Востока России// География и природные ресурсы, 2012. - № 4. - С. 40–4.

60 Лалетин Н.А. Миграция стойких органических загрязнителей в пресноводных объектах о. Западный Шпицберген (оз. Биенда-стемме и руч. Васстак)// Вода: химия и экология, 2013 г. - №2. - С. 109–11.

61 Дударев А.А. Персистентные полихлорированные углеводороды и тяжелые металлы в арктической биосфере: основные закономерности экспозиции и репродуктивное здоровье коренных жителей// Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера», 2009. – С. 186-202.

62 Макаров Д.А., Комаров А.А., Овчаренко В.В., Небера Е.А, Кожушкевич А.И., Калантаенко А.М., Афанасьева Е.Л., Демидова С.В. Загрязнение диоксинами и токсичными элементами субпродуктов северных оленей в регионах крайнего севера России// Сельскохозяйственная биология, 2018. - Т. 53, 2. - С. 364-373.

63 Дударев А. А., Одланд Й. О. Здоровье человека в связи с загрязнением Арктики - результаты и перспективы международных исследований под эгидой АМАП// Экология человека, 2017. - №9. – С.3-14.

64 Леоненко И. И. и др. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) //Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5. – №. 2. – С. 58-72.

65 Немировская И. А. и др. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа //ЖАХ. – 1997. – Т. 52. – №. 4. – С. 392.

66 Бровка А. В., Тихомирова О. В., Гончарук Е. П. Использование атомно-абсорбционной спектроскопии для определения концентрации тяжелых металлов в объектах окружающей среды, пищевых продуктах и продовольственном сырье //Здоровье. Медицинская экология. Наука. – 2016. – №. 3 (66).

67 Андросова Н. В., Усанова Ю. С. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в почвах с использованием электротермического атомизатора //Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. – 2007. – №. 7.

68 Куликова О.А. Экологические аспекты применения ПАВ для восстановления нарушенных арктических земель: дис. ... канд. техн. наук. РГУ нефти и газа, Москва 2019.

69 ГОСТ 17.4.4.02-84 Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 9 с.

-
- 70 ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб. М.: Стандартиформ, 2008. 11 с.
- 71 ГОСТ Р 53123-2008 (ИСО 10381-5:2005) Качество почвы. Отбор проб. Часть 5. Руководство по изучению городских и промышленных участков на предмет загрязнения почвы. М.: Стандартиформ, 2009. 40 с.
- 72 ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартиформ, 2013. 38 с.
- 73 ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков». М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. 14 с.
- 74 Р (Рекомендации) 52.24.353-2012 Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Ростов-на-Дону: Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2012. 40 с.
- 75 ISO 5667-11:2009 Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод.
- 76 EPA method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE) [Electronic resource] // United States Environmental Protection Agency [Official site]. – URL: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3545a.pdf> (assessed: 19.06.2016).
- 77 Accelerated Solvent Extraction (ASE®) Sample Preparation Techniques for Food and Animal Feed Samples, Dionex Technical Note 209
- 78 Method 3050B (SW-846) Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils.
- 79 Куликова О. А. и др. Идентификация источника нефтяного загрязнения арктических почвогрунтов и их рекультивация IN-SITU методами //Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2019. – №. 6. – С. 27-33.
- 80 Liang, F. The compositional analysis of diesel fuel and diesel emissions with GC/MS / F. Liang, M. Lu, Tim Keener, Z. Liu // Proceedings of the Air and Waste Management Association's Annual Meeting and Exhibition. – 2004. – PP. 2267 – 2277.
- 81 Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics. Fingerprinting and Source Identification [2nd Edition] / Edited by S.A. Stout, Zh. Wang. – Elsevier Inc., 2016. – PP. 131 – 254.
- 82 Praew Suppajariyawat, Ana Flavia Belchior de Andrade, Mathieu Elie, Mark Baron, Jose Gonzalez-Rodriguez The Use Of Chemical Composition And Additives To Classify Petrol And

Diesel Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry And Chemometric Analysis: A Uk Study // *Open Chemistry*, 2019. – V.17, 1. – P. 183–197.

83 Wu, Q. Testing Method of Degrading Heavy Oil Pollution by Microorganisms / Q. Wu, L. Zhao, Аю Ма // *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. – №111 – 2018. – PP. 1 – 7.

84 Пошибаева, А.Р. Биомасса бактерий как источник углеводов нефти: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13/Пошибаева Александра Романовна. – М., 2015. – 124 с.

85 Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – С. 208.

86 Лифшиц, С.Х. Трансформация нефтезагрязнения и формирование адаптивной реакции растений в модельном эксперименте с мерзлотной почвой Якутии / С.Х. Лифшиц, О.Н. Чалая, М.М. Шашурин, Ю.С. Глянцева и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011 – № 19. – С. 169 – 178.

87 Гируц, М.В. Дифференциация нефтей и конденсатов по распределению насыщенных углеводородов. Сообщение 1. Типы нефтей, определяемые газожидкостной хроматографией / М.В. Гируц, Г.Н. Гордадзе // *Нефтехимия*. – 2013 – Т. 53, № 4. – С. 243 – 253.

88 Акылбеков, Н.И. Исследование состава и свойств нефти Приаралья / Н.И. Акылбеков, М.Б. Омирзакова, Н.О. Аппвзов // *Булатовские чтения. Сборник статей*. – 2018. – С. 46 – 50.

89 M. Wade. The use of isoprenoid ratios to calculate percentage mixing of different distillate fuels released to the environment. // *Environmental Forensics*. 2005. V. 6. № 2. P. 187-196.

90 Одинцова, Т.А. Геохимические маркеры битумоидов вод нефтяных месторождений / Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин // *Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика*. – 2015 – № 2 (12). – С. 1 – 17.

91 Болотник, Т.А. Новые подходы к определению ракетных керосинов в объектах окружающей среды и растениях методов газовой хромато-масс-спектрометрии: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02/Болотник Тимофей Александрович. – М., 2017. – 160 с.

92 Meudec A., Dussauze J., Deslandes E., Poupart N. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments. // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 474-481.

93 Liste H.-H., Alexander M. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil// *Chemosphere*, 2000. V.40 (1). P.11–14.

94 Li F., Zeng X., Yang J. et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. // *Mar. Pollut. Bull.* 2014. V. 85. P. 590-596.

95 Capuano F., Cavalchi B., Martinelli G. et al. Environmental prospection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads//*Chemosphere*, 2005. 58(11). P. 1563–1569.

96 Meudec A., Dussauze J., Deslandes E., Poupart N. Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments. // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 474-481.

97 Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно-допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы. ГН 2.1.7.2041-06, ГН 2.1.7.2042-06: Сборник. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006.

98 Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве: Гигиенические нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.

99 МУ 2.1.7.730-99 Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 1999.

100 Атлас почв РФ [Электронный ресурс] // Электронная версия Национального атласа почв Российской Федерации [Официальный сайт]. – URL: <https://soilatlas.ru/arkticheskie-pochvy-arktотundrovye-pochvy> (дата обращения: 21.02.2019).

101 Tomashunas V.M., Abakumov E.V. The content of heavy metals in soils of the Yamal peninsula and the Bely island // *Gigiena i sanitaria*, 2015. – V. 93(6). – P. 26-31

102 Sigel A., Sigel H. (ed.). *Metal Ions in Biological Systems: Volume 31: Vanadium and its role for life.* – CRC Press, 1995.

103 Sigel H. (ed.). *Metal Ions in Biological Systems: Volume 20: Concepts on Metal Ion Toxicity.* – CRC Press, 1986. – Т. 20.

104 Sigel H., Sigel A. (ed.). *Metal Ions in Biological Systems: Volume 23: Nickel and its Role in Biology.* – CRC Press, 1988. – Т. 23..

105 Тяжелые металлы. [Электронный ресурс] / Российская Федерация - Поддержка Национального плана действий по защите арктической морской среды [Официальный сайт]. – URL:

http://archive.iwlearn.net/npa-arctic.iwlearn.org/Documents/da_full/section_4.3.2.pdf (дата обращения: 25.11.2019).

106 Электронный ресурс <https://earth.nullschool.net/ru/#current/wind/surface/level/orthographic>

107 Barceloux D. G., Barceloux D. Molybdenum //Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. – 1999. – Т. 37. – №. 2. – С. 231-237.

108 Neunhäuserer C., Berreck M., Insam H. Remediation of soils contaminated with molybdenum using soil amendments and phytoremediation //Water, air, and soil pollution. – 2001. – Т. 128. – №. 1-2. – С. 85-96.

109 Приказ Минсельхоза России №552 Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 12 октября 2018 года). Официальный интернет-портал правовой информации www.pravo.gov.ru, 16.01.2017, № 0001201701160006.

110 ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования // Российская газета. – 2003 – № 119/1 (специальный выпуск).