**Геоэкологическая роль фенольных соединений в Тюменском нефтегазовом регионе**

Елин Е.С.

На территории нефтегазового региона севера Тюменской области фенолы представлены, как и повсеместно, двумя группами - биогенными и техногенными, отличающихся своим происхождением. Однако, специфика растительного покрова, совокупности геологических и почвенно-климатических условий, а также состояние техносферы региона обусловили особенности качественного и количественного состава фенолов в природной среде и оказали существенное влияние на их геобиоэкологическую роль.

Источником биогенных фенолов служит растительный и животный мир, при ведущей роли растительного. Техногенные фенолы являются продуктами: а) переработки органических природных ископаемых ( торфа, каменного угля, окисленного угля, торфа, сапропелей, нефтей и нефтепродуктов), растительного сырья и б) промышленного синтеза. Фенолы группы "а" являются относительно техногенными, или биогенно- техногенными, так как образуются в природных условиях при участии растительного и животного мира и лишь затем выделяются техногенным методом. Фенолы группы "б"-абсолютно техногенные. При этом биогенные и техногенные фенолы могут быть одной химической природы и, следовательно, способны выполнять одну и ту же геобиоэкологическую роль, или же отличаться друг от друга. Те фенольные соединения, которые не встречаются в природе, относятся к ксенобиотикам и представляют наибольшую опасность вследствие отсутствия в естественных условиях механизма обезвреживания этих веществ. Биогенные фенолы поступают в окружающую среду в результате процессов жизнедеятельности растительных и животных организмов, а также при постнатальном разложении растительных и животных остатков. На количество и состав продуцируемых фенолов оказывает существенное влияние видовая принадлежность, возраст, характер питание, пораженность вредителями и болезнями.

Растительные фенолы отличаются чрезвычайным многообразием. По-видимому, общее число растительных фенольных соединений приближается к трем тысячам. Среди них имеются мономерные фенолы (одно-, двух- и полиатомные, одно-, двух- и полиядерные, с насыщенными и ненасыщенными боковыми цепочками, карбо - и гетероциклами и разнообразными функциональными группами), олигомерные, содержащие остатки от двух до десяти мономерных фенолов, и полимерные, включающие десятки, сотни и тысячи остатков фенолов и других мономерных веществ (например, амино- и оксикарбоновых кислот, углеводов, гетероциклов и т.д.).

Среди полимеров находятся такие соединения как лигнины, дубильные вещества, меланины, а также гуминовые и фульвокислоты. Гуминовые кислоты и фульвокислоты имеют сложный генезис и обязаны своим происхождением согласно современным представлениям как растениям, так и микроорганизмам.

Часто фенольные вещества являются полифункциональными и, помимо, фенольного гидроксила содержат одну или несколько других функциональных групп. Среди них часто встречаются карбоксильные (СООН), амино- (NH2), нитро- (NO2), галоидные (CL, Br, I) и другие группы. Кроме того, достаточно широко распространены фенолы, содержащие три и более разных функциональных групп. Полифункциональность этих соединений приводит к высокой активности и многообразию химических превращений.

Фенольные вещества характеризуются многообразием биологической активности и многоплановостью биосферных функций. Среди биосферных функций фенолов важнейшая-физиологическая. Они регулируют прорастание семян, рост и развитие растений, окраску цветков и плодов, участвуют в репродукции[1,2] ,выполняют защитную роль при повреждении растений [3]. Исключительно велика роль фенолов в животном организме. Аминокислоты, содержащие фенольный гидроксил, входят в структуру белков. Витамины- витамин Е (токоферолы), витамин К и его аналоги, витамин Р, гормоны, коферменты, антиоксиданты, медиаторы, антибиотики, стероиды обеспечивают жизненные процессы. Природные флавоноиды-источники желчегонных, противо-воспалительных, антисклеротических, противоопухолевых [4] и других препаратов.

Вследствие доминирующего состояния в биоценозах севера Тюменской области низших растений-мохообразных и лишайников, имеющих химический состав отличающийся от состава высших растений, в частности характеризующийся преобладанием низкомолекулярных фенольных соединений, в природной среде этого региона широко распространены физически и химически мобильные вещества этого класса. Высокомолекулярные фенольные соединения, содержащиеся преимущественно в высших растениях, обычно нерастворимы в воде и обладают высокой устойчивостью к химическим, биохимическим и биологическим воздействиям. В рассматриваемом регионе они не имеют такого массового распространения, как в биоценозах более южных широт.

Однако следует иметь ввиду, что одни фенолы находятся на месте их образования - автохтонные, другие привносятся извне - аллохтонные, главным образом, с паводковыми и грунтовыми водами или с воздушными потоками. Поэтому в том или ином геобиоценозе могут находиться фенолы, которые по количеству и по составу являются не характерными для этой природной системы. Среди аллохтонных фенолов находятся как биогенные, так и техногенные. Донорами аллохтонных природных фенолов обычно являются геобиоценозы, обладающие повышенным содержанием фенольных веществ (болота, торфяные почвы). Наиболее активными донорами большого количества фенолов с ярко выраженной кислотной функцией являются верховые болота, так как растительность этих болот, главным образом мхи и лишайники, содержит большие количества подвижных низкомолекулярных фенолокислот, катехинов и флавонов.

Активными акцепторами аллофенолов являются пойменные и низинные почвы, которые очень широко распространены на территории нефтегазового региона. На поглощающую активность почв значительное влияние оказывает механический состав почвы и содержание в них органического вещества. Тяжелый механический состав повышает сорбционную активность почв. Почвы богатые органическим веществом , как правило, также более активные адсорбенты.

Таким образом, посредством, главным образом, водных, и в меньшей мере, воздушных потоков происходит перераспределение фенолов в природной среде, а также между биосферой и техносферой. Однако это процесс, как и другие природные процессы, стремясь к достижению равновесию никогда не достигает его.

Значительный интерес как источник загрязнения геобиоценозов, в том числе фенольного, представляет нефть. Было установлено присутствие в нефтях Западной Сибири фенола, крезолов, диметил (2,6-, 2,4-, 2,5-, 3,6-) фенолов , а также 2-этил-, 2-метил-6-этил-, 2,3-диметил-4-этил-, 2,3,6-триметил-2-изопропилфенолов [ 5]. Оказалось, что индивидуальный состав фенолов во всех исследованных нефтях одинаков, несмотря на различия нефтей в возрасте и различиях залегания, но групповой состав фенолов варьирует достаточно широко. Было обнаружено несколько нетривиальных классов многоатомных фенолов со следующими брутто-формулами: Сn H 2n-14 O 2, Сn H2n-16O3, Cn H2n-22O3 [6]. Эти соединения были отнесены к продуктам молекулярного сочетания алкилфенолов и алкилинданолов типа бисгидрофенилметанов с неконденсированными ароматическими ядрами. Распределение фенолов во фракциях нефти неоднородно. Обычно с повышением температуры кипения фракции количество фенолов возрастает, однако эта зависимость иногда не соблюдается. Фенолы вместе с карбоновыми кислотами содержатся в кислой фракции высоковязких нефтей.

В нефтях Тюменского Севера в более глубоко расположенных пластах количество фенола и крезолов возрастает, увеличивается с глубиной также концентрация пространственно затрудненных фенолов, среди последних обнаружены 2,4-, 2,5-, 2,6-диметилфенолы и 2,4,6-триметилфенол. В нефтях содержатся также нафтолы, оксибензофураны, инданолы, двухатомные моноядерные фенолы. Установлено также присутствие в нефтях тиофенолов, количество которых от общего содержания серусодержащих соединений может составлять от 50 до 96%, возрстая в тяжелых нафтеновых нефтях. Наличие в составе нефтей тяжелых металлов, в том числе активных комплексообразователей (Fe, Cu, Co, Mo, Cr, Hg, As и другие), создает предпосылки для образования комплексных соединений с фенолами.

Несмотря на низкое содержание фенолов в нефти, исчисляемое сотыми и даже тысячными долями процента, нефть не может быть исключена из списка фенольных загрязнителей окружающей среды, так как поступление их в среду может быть весьма значительным вследствие больших потерь при транспортировке и добыче нефти. Так, только потери нефти при транспортировке по трубопроводам в пределах Тюменской области ежегодно составляют 500 тыс. тонн. Принято считать, что потери нефти составляют около двух процентов добытой нефти. От добытой в Тюмеской области нефти эти потери составят132 млн. тонн. Количество фенолов в нефти, попавшей в природную среду ориентировочно составит от 0.132 ( исходя из минимального содержания фенолов в нефти 0.001) и 1.32 млн. тонн ( при содержании фенолов равном 0.01%).

Содержание фенолов в подсистемах биосферы Тюменского Севера неравномерно. Наибольшим динамизмом отличается содержание фенольных веществ в атмосфере. Для распределения в атмосфере характерно, прежде всего, присутствие летучих фенолов. Часть фенолов поступает с частицами пыли, особенно торфяной и почвенной, а также с пылью остатков мхов и лишайников. Воздушные миграционные потоки включают фенолы, поступающие с испарениями с водных поверхностей ( болот, эвтрофированных озер, морей). Фенолы выделяются в атмосферу древесными, травянистыми и низшими растениями. В дымовых газах бойлеров, работающих на нефти, угле и дровах идентифицированы фенол и хлорфенолы. Значительное загрязнение атмосферы фенолами происходит также при лесных пожарах. Установлено. что конденсаты дымовых газов содержат большое число производных фенолов [7]. Фенолы в атмосфере находятся в разных физических состояниях-пара, жидкости, твердого тела. В химическом отношении они представлены молекулами, межмолекулярными ассоциатами, ионами и свободными радикалами. Количественные соотношения между ними обусловлены атмосферными условиями-температурой, реакцией среды, интенсивностью солнечного облучения, концентрацией и активностью химических примесей.

Кроме первичных в атмосфере содержатся вторичные фенолы, которые образуется, главным образом, в результате окисления ароматических соединений. Так, полиароматические углеводороды взаимодействуя с озоном образуют гидрокси- и дигидроксипроизводные аренов, а также полиядерные хиноны. Превращение фенолов в атмосфере приводит к образованию разнообразных продуктов. Например, о-крезол в присутствии окислов азота (NO+NO2) образует в атмосфере следующие основные продукты в газовой фазе: пировиноградную кислоту, ацетальдегид, формальдегид, пероксиацетилнитрит, нитрокрезол; в твердой фазе-2-окси-3-нитротолуол, 2-окси-3,5-динитротолуол, а также изомеры оксинитрокрезола [8]. Фенолы выпадают с атмосферными осадками. Частично они поглощаются из воздуха растениями. Лишайники и другие растения Севера служат фитоиндикаторами загрязнения атмосферы, в том числе, фенолами. Фенольное загрязнение атмосферы оказывает отрицательное действие на живые организмы и на технические сооружения.

Установлено, что при комбинированном действии с некоторыми веществами фенолы обладают эффектом суммации. Из этих смесей наиболее важные: фенол + сернистый ангидрид (I), (I) + диоксид углерода (II), (II)+ диоксид азота. Эти смеси наиболее характерны как загрязнители для атмосферы городов нефтегазового региона севера Тюменской области.

Фенольные соединения присутствуют в реках, озерах, болотах, подземных водах нефтегазового региона. Отсутствуют данные, позволяющие достаточно полно охарактеризовать различные воды по количественному и качественному содержанию фенольных соединений. Часто фенолы определяются суммарно не только без индивидуальной дифференциации, но даже без групповой. Это серьезно препятствует решению ряда не только научных, но и важнейших практических задач.

В незагрязненных водах существует два главных процесса, приводящих к поступлению фенольных соединений, - прижизненное выделение (экскреция) водными растениями и животными, и микробиологическое разложение растительных остатков. Наиболее обогащены фенольными, как и другими органическими веществами, поверхностная пленка воды и донные осадки. Здесь же наиболее активно происходят разнообразные химические и биохимические превращения. Попадание нефти в водоемы приводит к изменению физико-химических форм и перераспределению естественного распределения фенолов в водной среде и скорости их превращений.

Большое количество природных фенолов присутствует в таежных и тундровых реках, а наибольшее содержание характерно для болотных вод. Большие и малые реки Тюменского Севера содержат значительные количества гумусовых кислот. Кроме гумусовых кислот, в воде присутствуют другие высокомолекулярные соединения фенольной природы - лигнин и дубильные вещества.

Содержание фенольных соединений в поверхностных водах по количеству и разнообразию значительно превосходит содержание их в подземных водах. Фенольные соединения в зависимости от особенностей состава, строения и концентрации оказывают определенное влияние на общие и специфические показатели воды. Фенолы способны изменить прозрачность и цветность воды, влиять на величину рН, на концентрацию растворенного кислорода, на перманганатную и бихроматную окисляемость, на биологическое потребление кислорода (БПК5), на химическое потребление кислорода (ХПК), а также на гидробиологические показатели-биомассу фитопланктона, на валовую первичную продукцию и на бактериологические - индекс сапрофитности и внутриводоемное продуцирование органического вещества.

Фенолокислоты способны угнетать рост и развитие синезеленых водорослей. Но в этих же концентрациях эти кислоты не ингибируют развитие зеленых, диатомовых и других водорослей. Таким образом, фенольные метаболиты могут быть регуляторами группировок фитопланктона.

Фенолы не только переводят металлы из растворенного в воде состояния, но и способствуют миграции элементов в гидросфере. Концентрация фенолов в воде некоторых таежных и тундровых рек Сибири составляет следующие величины (мг/л): Обь - 0.002, Енисей - 0.003, Лена - 0. 004, Индигирка - 0.04 [Siklomanov et al.,1993]. В значительной степени содержание фенолов в перечисленных реках обусловлено техногенным загрязнением. Обь загрязнена менее чем другие крупные реки Сибири. Ежегодный вынос фенолов в акваторий Белого моря составляет 52т/г. Почвенные фенолы существуют в нескольких формах: свободные, связанные и прочносвязанные с почвенной матрицей и не передвигающиеся в профиле почвы, Соотношение между ними определяется химической структурой фенолов и совокупностью почвенных условий. Определенная часть фенолов связана с почвенными липидами, другая -с углеводами, с другими органическими, а также минеральными веществами. В"чистых" почвах нефтегазового региона, не подверженных загрязнению техногенными фенолами, содержание фенолов не выходит за пределы ПДК. При загрязнении в результате разлива нефти, попадания сточных вод промышленных или коммунальных предприятий концентрация фенолов может в несколько раз превосходить ПДК. Разложение фенолов вследствие преобладания низких температур, слабого развития деятельности микроорганизмов и преобладания гумидных почв протекает заторможенно.

Связывание фенолами токсичных веществ - тяжелых металлов, пестицидов[9], радиоактивных элементов - другая важнейшая биосферная функция фенолов, в результате которой происходит снижение токсичности связанных веществ и в той или иной мере изменяется характер их поведения. В детоксицирующей роли почв, грунтовых вод, почвенных растворов определяющее место принадлежит фенольным соединениям. Превращения фенолов в природной среде находятся под влиянием ряда факторов: температуры, влажности, реакции среды (величин рН) и окислительно-восстановительного потенциала (Еh), минералогического состава, присутствия органических веществ (в том числе загрязнителей), плотности почвы, аэрации, каталитических свойств веществ и т.д.

**Список литературы**

1. Запрометов М. Н. Фенольные растения растений и их биогенез // Итоги науки и техники. Серия биологическая химия. ВИНИТИ, 1988, 27, с. 4-186

2. Минаева В.Г. Флавоноиды в онтогенезе растений и их практическое использование. Новосибирск. Наука. Сибирское отделение, 1978. 254 с.

3.Метлицкий Л. В. Место и роль фенольных соединений в явлении фитоиммунитета // Тезисы докладов по фенольным соединениям. Алма-Ата. 1970. с.104-105

4.Кабиев О.Н., Балмуханов С.Б. Природные фенолы - перспективный класс противоопухолевых и радиопотенцирующих соединений. М.: Медицина, 1975.190 с.

5.Гончаров И. В. Геохимия нефтей Западной Сибири. М.:Недра. 1987.с.85-90

6.Туров Ю. П., Шоботкин И.Г., Унгер Ф. Г. Анализ ысокомолекулярных нефтяных фенолов методом масс- спектрометрии // ПЕТРО-МАСС. Междунар. конф. стран-чл. СЭВ, Таллин,18-21 сент. 1988, Тез. докл.Таллин,1988, с.75

7. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия. 1985. 189с.

8. Grosjein D. Atmospheric reaction of orto cresol: gas phase аnd aerosol products // Atmos. Environ., 18984, 18, N8, p.1641-1652

9. Елин Е.С., Игнатова В.А. Межмолекулярные взаимодействия соединений, содержащих фосфорильную группу, с фенолами //Журнал общей химии, 1997, 67, в.7, с. 1163-1165