

УДК 502.05, 502.5, 504.05, 556

## ШЛЕЙФ НЕФТЯНЫХ МЕТАБОЛИТОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ: ФОРМИРОВАНИЕ, ЭВОЛЮЦИЯ, ТОКСИЧНОСТЬ

© 2018 г. В. С. Путилина<sup>1,\*</sup>, И. В. Галицкая<sup>1,\*\*</sup>, Т. И. Юганова<sup>1,\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>Институт геоэкологии им. Е. М. Сергеева РАН,  
Уланский пер., 13, стр.2, Москва, 101000, Россия

\*E-mail: vputilina@yandex.ru,

\*\*E-mail: galgeoenv@mail.ru,

\*\*\*E-mail: tigryu@gmail.com

Поступила в редакцию 20.01.2019 г.

Трансформация нефтяных углеводородов в подземных водах связана в основном с процессами биодegradации. На участках, где присутствует загрязнение в виде остаточной сырой нефти или нефтяного углеводородного топлива, в результате реакций биодegradации формируются продукты частичного окисления – метаболиты. Эти продукты трансформации более легко растворяются, чем исходные нефтяные углеводороды, благодаря своей высокой полярности и низкой летучести. При распределении в водной фазе метаболиты легко формируют шлейф загрязнения в подземных водах. Содержание метаболитов зависит от развития окислительно-восстановительных условий и присутствия конечных акцепторов электронов, а также от строения исходных углеводородных соединений. В статье рассмотрены условия образования метаболитов, их дegradация, миграция в подземные воды и формирование шлейфа, токсичность метаболитов. Приводится пример моделирования миграции метаболитов в насыщенной зоне.

**Ключевые слова:** нефтяные углеводороды, метаболиты, трансформация, акцепторы электронов, аэробные процессы, анаэробные процессы, миграция, токсичность.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019138-45>

### ВВЕДЕНИЕ

Существует множество экологических проблем, связанных с загрязнением почв, горных пород и подземных вод нефтью и нефтепродуктами, которые вызвали повышенный интерес к процессам трансформации углеводородов.

При загрязнении компонентов природной среды сырой нефтью или нефтяным топливом в результате реакций частичного окисления образуется множество новых соединений – метаболитов, которые более растворимы по сравнению с исходными нефтяными углеводородами (НУ) из-за своей полярности и соответствующей низкой летучести, так как содержат атомы азота, серы и кислорода. Метаболиты нефти с более высокими молекулярными массами и алифатическими структурами менее растворимы, чем с более низкими молекулярными массами и другими структурами.

При попадании в подземные воды метаболиты мигрируют от очага загрязнения по потоку, об-

разуя шлейф. Благодаря бoльшей растворимости в подземных водах преобладают метаболиты нефти, а не НУ [2, 8, 15, 19].

Основные процессы трансформации НУ связаны с их биодegradацией в присутствии тех или иных конечных акцепторов электронов, например, кислорода, железа, марганца, нитратов и  $\text{CH}_4$ . Акцепторы постепенно истощаются, что приводит к замедлению биодegradации загрязняющих веществ. В результате метаболиты нефти могут накапливаться в течение многих лет, что является причиной длительного сохранения в подземных водах шлейфов нефтяного происхождения.

Настоящая статья является аналитическим обзором современной литературы, касающейся проблемы глубокой дegradации нефтяного загрязнения и, как следствие, образования продуктов дegradации – метаболитов. Рассмотрены природа метаболитов, их миграция и потенциальная токсичность, формирование шлейфа нефтяного загрязнения.

## ЭВОЛЮЦИЯ ШЛЕЙФА МЕТАБОЛИТОВ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

### *Формирование метаболитов*

Биодеградация – основной процесс деструкции сырой нефти и важный природный процесс снижения загрязнения. Скорость биодеградации изменяется в зависимости от условий: микробной популяции, структуры углеводородов (УВ), геохимических и гидрогеологических условий подповерхностной среды. На участках, где происходит биодеградация, процесс трансформации обеспечивается большим сообществом различных микроорганизмов. Исследования микробных популяций показали, что за природное истощение и геохимическое поведение нефтяных углеводородов отвечают микробиально опосредованные реакции, находящиеся в прямой зависимости от наличия акцепторов электронов, таких как кислород, ионы марганца и железа, метан. Недостаток кислорода или других окислительно-восстановительных кофакторов, а также образование промежуточных токсичных продуктов для микроорганизмов могут ограничить степень расщепления УВ.

Временные изменения процесса биодеградации при переходе от аэробной к анаэробной зоне можно контролировать путем измерения концентраций растворенного органического углерода (DOC), растворенного кислорода (DO), восстановленных ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ) и железа ( $Fe^{2+}$ ), а также концентрации метана ( $CH_4$ ) в пробах, отобранных из скважин на уровне грунтовых вод. В процессе биодеградации содержание ионов  $Mn^{2+}$  увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Концентрация  $Fe^{2+}$  начинает расти после снижения содержания  $Mn^{2+}$  и достигает максимума. Концентрация метана начинает расти примерно в то же время, что и  $Fe^{2+}$ , и их содержание постепенно выравнивается. Таким образом, процессы биодеградации ограничивают миграцию и распространение шлейфа метаболитов в зависимости от последовательного расходования конечных акцепторов электронов, которое направлено от восстановления марганца к восстановлению железа и метаногенезу. Тенденции в изменении концентраций кислорода,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $CH_4$  указывают на состояние окислительно-восстановительных условий и направление процессов деградации органического вещества [1].

В конкретных окислительно-восстановительных условиях тот или иной микроорганизм может катализировать только несколько шагов деградации в отношении присутствующих типов углеводородов, в результате могут накапливаться промежуточные продукты разложения – метаболиты.

Возможно формирование многих тысяч таких индивидуальных полярных соединений [15]. Полярные соединения, найденные в подземных водах на участках нефтяного загрязнения, как правило, представляют собой кислородсодержащие метаболиты биодеградации углеводорода. Известно, что большая часть нелетучего растворенного органического углерода, связанного с хорошо изученными разлагающимися нефтяными шлейфами выбросов нефти, представляет собой органические кислоты.

Определена представительная молекулярная формула  $C_{19}H_{24}O_6$  для нелетучих растворенных органических кислот (т.е. полярных соединений) [12, 16]. В подземных водах на участках разлива сырой нефти могут также присутствовать молекулы полярных соединений с атомами серы или азота [13, 17, 19].

Диполи, выявленные в подземных водах на участках разлива топлива, как правило, представляют собой кислородсодержащие метаболиты: спирты, фенолы, кетоны, альдегиды и органические кислоты. Установлено [16], что метаболиты в шлейфах сырой нефти могут отличаться от метаболитов, присутствующих в шлейфах бензина.

Из-за присутствия в молекулах метаболитов сильно электроотрицательных атомов эти полярные соединения обладают большей растворимостью в воде, чем нефтяные углеводороды. Структурно они ограничены ароматическими углеводородами с 14-ю или меньшим количеством атомов углерода и алифатическими углеводородами с 6-ю или менее атомами углерода. Напротив, метаболиты нефти с более высокими молекулярными массами и алифатическими структурами остаются слабо растворимыми [9, 18].

Метаболиты обнаруживают в подземных водах до тех пор, пока в зоне нефтяного загрязнения существуют остаточные, продолжающие разлагаться углеводороды.

### *Деградация метаболитов*

Образующиеся метаболиты в свою очередь подвергаются деградации, механизм и интенсивность которой зависит от природы углеводородов. Так, алканы (алифатические углеводороды) деградируют в пределах или вблизи очага загрязнения при метаногенных условиях с локальным накоплением алифатических и алициклических органических кислот.

Например, после 30 лет деградации *n*-алканы и алкилированные боковые цепи алкилциклогексанов существенно деградировали, но развет-

вленные алканы не были затронуты в значительной степени [12].

Образующиеся толуол и *o*-ксилол деградируют вблизи источника, другие ароматические соединения, особенно бензол и этилбензол, как правило, растворяются, а затем мигрируют прежде, чем подвергнуться разложению в зоне восстановления железа [5].

Известный и изученный пример метаболитов нефти – нафтеновые кислоты – сложная смесь моноциклических и полициклических алканов, содержащих карбоксильную и метильные группы. Деградации подвержены соединения нафтеновых кислот с содержанием углерода в молекуле менее 17, тогда как более крупные соединения более устойчивы [14]. В ходе эксперимента по биодеградации было установлено, что разветвленные и циклические карбоновые кислоты с  $C_{20}$  или более появлялись в газовых хроматограммах как нераспознанные сложные смеси (unresolved complex mixture – UCM), которые были стойкими к дальнейшей биодеградации в течение всего эксперимента. Вначале образовывались значительные концентрации карбоновых кислот среднего молекулярного веса ( $C_{10}$ - $C_{20}$ ), но по мере протекания процесса биодеградации возрастали концентрации карбоновых кислот с большим молекулярным весом ( $C_{20}$  или выше) [17]. Полярные соединения в UCM сопротивляются деградации вследствие своей разветвленной и циклической природы, которая объясняет их устойчивость на некоторых участках в течение десятилетий. Молекулярный состав полярных соединений UCM в подземных водах варьирует в пространстве в зависимости от степени разложения.

На участке нефтяного загрязнения со временем образуется шлейф устойчивого нелетучего растворенного органического углерода (NVDOC) – нелетучие растворенные органические кислоты, которые распространяются ниже по потоку от очага загрязнения. Состав и концентрации NVDOC в шлейфе изменяются во времени и пространстве в результате процессов деградации [4, 15].

Формирующийся шлейф устойчивого NVDOC – это промежуточные продукты трансформации алкилароматических, нафтеноароматических и содержащих серу компонентов сырой нефти, включая, возможно, смолы и асфальтены с  $C_{18}$  или с большим количеством атомов углерода. Это полярные метаболиты биодеградации сырой нефти с предельной молекулярной формулой  $C_{19}H_{24}O_6$ . Соединения содержат функциональные группы с атомом кислорода и включают первичный и вторичный спирты, фенольные гидроксилы, эфиры, лактоны, кетоны, альдегиды, хиноны,

карбоновые кислоты и альфа-кето-карбоновые кислоты.

Часть шлейфа NVDOC представлена низкомолекулярными органическими кислотами (LMW) – сложной смесью алифатических, алициклических и ароматических кислот. Низкомолекулярные алифатические и алициклические кислоты деградируют вблизи очага загрязнения, но ароматические кислоты мигрируют к анаэробной части шлейфа. Ароматические кислоты включают алкил-замещенные бензойные кислоты, и прежде всего молекулярные структуры  $C_3$  и  $C_4$ .

Органические кислоты LMW формируются не только путем биодеградации родительских углеводородов, но также и при деградации более сложных кислот. Исследования органических кислот LMW показывают, что их молекулярный состав в пределах шлейфа находится в состоянии непрерывного изменения и варьирует в пространстве [4, 16]. Многочисленные исследования показали, что большая остаточная масса деградировавших соединений может поддерживать постоянные шлейфы метаболитов нефти, непрерывно их генерируя.

### *Вторичные шлейфы*

Вторичное загрязнение подземных вод метаболитами связано с их обеднением кислородом, снижением растворенного органического вещества (POB), Mn, Fe,  $CH_4$ , DIC,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , pH и с увеличением количества растворенного неорганического углерода. Расчет баланса массы показывает, что большая часть углерода во вторичном шлейфе связана с *n*-алканами, ароматической нерастворимой фракцией  $C>18$ , смолами и асфальтенами, которые формируют NVDOC с репрезентативной формулой  $C_{19}H_{24}O_6$ . Небольшая часть углерода связана с ВТЕХ (бензол, толуол, этилбензол, ксилолы) [12]. В период вторичного загрязнения количество биодоступного железа (III) снижается из-за того, что восстановленное железо Fe(II) связывается в осадочные формы (>99%) в основном с карбонатами. Таким образом, тормозится процесс формирования шлейфа Fe(III), и процесс биодеградации замедляется. Со временем Fe(II) в осадочном виде становится источником для “возрождающегося” шлейфа железа (III), в результате формируется вторичное загрязнение [12]. Присутствие акцептора электронов, такого как оксиды Fe(III), оказывает значительное влияние на перенос углеводородов вниз по потоку и за пределы источника сырой нефти. Изучение изменений в распределении этого акцептора электронов, как в шлейфе, так и в водовмещающих породах дает представление об эволюции биогеохимических зон, обеспечивающих сохранность и продвижение шлейфа. Из-за локально измененных геохимических ус-

ловий доминируют процессы разложения нефти с вторичным эффектом увеличения подвижности металлов, например, мышьяка, ранее адсорбированного на гидроксидах железа.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ШЛЕЙФА МЕТАБОЛИТОВ

Исследования, которые проводились на участках разлива нефти, позволили получить данные за длительный период времени и использовать их при моделировании процессов растворения, миграции и трансформации углеводородов. Это обеспечило более глубокое понимание процессов, влияющих на долгосрочную судьбу шлейфов загрязненных подземных вод [1, 2, 6, 7, 15].

В [7] рассмотрены результаты моделирования растворения, биodeградации и миграции соединений ВТЕХ в насыщенной зоне. Цель этого исследования – оценить специфичные для компонентов ВТЕХ скорости природной анаэробной биodeградации, скорости растворения, удаление ВТЕХ из нефтяного тела путем растворения, удаление ВТЕХ из шлейфа грунтовых вод путем аэробной и анаэробной биodeградации, а также влияние биodeградации на растворение. Были оценены концентрации ВТЕХ в нефти и концентрации ВТЕХ и растворенного кислорода (DO) в подземных водах. Скорость анаэробного биоразложения для толуола и *o*-ксилола (0.2 и 0.03 сут<sup>-1</sup> соответственно) была выше, чем скорость растворения (0.007 сут<sup>-1</sup>), что ограничивало распространение шлейфа. Тем не менее, скорость анаэробной биodeградации для бензола, этилбензола и *m,p*-ксилола (0.0007 сут<sup>-1</sup>, 0.0007 сут<sup>-1</sup> и 0.002 сут<sup>-1</sup> соответственно) была ниже, чем скорость растворения, что привело к формированию шлейфов, которые распространялись в аэробную зону водоносного горизонта.

Для определения массового баланса ВТЕХ в шлейфе загрязнения в грунтовых водах была использована откалиброванная модель. Анаэробная биodeградация привела к удалению 77% общего количества ВТЕХ, которые растворялись в водной фазе, а аэробная биodeградация – к удалению 17%. Однако расчетная анаэробная биodeградация отдельных растворенных углеводородных соединений варьировала от 51% для этилбензола до максимума 98% для толуола. Соединения, которые подверглись меньшей анаэробной деградации, мигрировали вниз по потоку до окислительной зоны водоносного горизонта и, следовательно, подвергались большей аэробной деградации. Эти результаты хорошо согласуются с прогнозами массового баланса, подтверждающими значение анаэробной биodeградации при природном истощении нефтяного загрязнения

и иллюстрирующими ее специфичность для разных типов углеводородных соединений.

Результаты моделирования показали, что в начале исследований 3% всех летучих углеводородов, диффундирующих вверх от плавающей нефти, подверглись биологическому разложению на нижней границе зоны аэрации. Со временем этот показатель увеличился до 52%, причем метаногенез обусловил примерно половину удаления. Таким образом, на ранних стадиях эволюции шлейфа улетучивание является основным механизмом удаления углеводородов, но на поздних стадиях доминирующей становится биodeградация, поскольку концентрации летучих углеводородов в нефти снижаются, а популяции микроорганизмов растут [3].

Создание и применение моделей – важное дополнение к анализу *in situ* на участке разлива нефти, подтверждающее или опровергающее концептуальные представления, выработанные на основе натуральных и экспериментальных наблюдений. Моделирование все более сложных процессов позволило совершенствовать количественную оценку скорости биodeградации и удаления нефтяной массы.

### ПОТЕНЦИАЛ ТОКСИЧНОСТИ МЕТАБОЛИТОВ

Продукты окисления нефтепродуктов относятся к наименее изученным компонентам нефтяных разливов. Частично это связано с ограничениями, присущими традиционной газовой хроматографии (GC), где эти соединения образуют нераспознаваемую сложную смесь (UCM). Исследователи, которые пытались использовать GC для выявления или идентификации индивидуальных соединений, присутствующих в UCM части анализов экстрагированных соединений ТРН, сообщают, что существуют тысячи совместно элюирующихся соединений, и только некоторые из них могут быть найдены в библиотеках масс-спектров [11]. Примерно 750 соединений можно было сопоставить с известными стандартами, но это составило лишь 23% общей хроматограммы. Некоторые из этих соединений были идентифицированы как спирты, органические кислоты [4], альдегиды, кетоны и сложные эфиры [2, 18]. Но были идентифицированы и сложные структуры с несколькими молекулами кислорода, которые трудно вписать в группу перечисленных соединений [10].

Текущие нормативные показатели для мониторинга на объектах, загрязненных нефтью, обычно включают концентрации бензола, толуола, этилбензола и ксилола, полициклических ароматических углеводородов и общих нефтяных

углеводородов, определенных как органические соединения бензинового диапазона (GRO,  $C_6$ – $C_{12}$ ), дизельного диапазона (DRO,  $C_{10}$ – $C_{28}$ ) или диапазона масел ( $C_{20}$ – $C_{35}$ ). Нормативы не включают данные о концентрациях или свойствах отдельных соединений, которые формируются как продукты трансформации. Тем не менее, в местах проведения исследований, где и остаточное загрязнение, общая концентрация продуктов трансформации может превышать концентрации ВТЕХ на один–два порядка [9, 12]. В дополнение к возможным опасениям относительно токсичности эти шлейфы метаболитов расходуют электроноакцепторную способность водоносного горизонта, что приводит к замедлению биодеградации загрязняющих веществ.

Исследования токсичности продуктов окисления нефти для млекопитающих и водных организмов дают представление о некоторых соединениях, которые могут вызывать наибольшую озабоченность с точки зрения охраны окружающей среды и здоровья человека. Например, образование карбоновых кислот при конечном окислении *n*-алкильных цепей алкилциклогексанов приводит к метаболитам, которые попадают в классификацию нафтеновых кислот. Нафтеновые кислоты менее  $C_{17}$  подвержены биодеградации, тогда как крупные соединения более устойчивы [14].

Нафтеновые кислоты обладают острой и хронической токсичностью для водных разновидностей и являются первичным токсикантом в воде прудов. Эти соединения растворимы и имеют низкую изменчивость, относительно устойчивы, а сорбция к органическому веществу ограничена их полярностью. Установлено хроническое воздействие на крыс экологически значимых концентраций нафтеновых кислот, действие которых негативно сказывалось на функции печени. В прошлом озабоченность по поводу токсичности в местах, загрязненных нефтью, была вызвана бензолом, для которого стандарт токсичности для водных организмов в США составляет 46 мкг/л [2].

Токсичность в водной среде была объяснена наличием полярных метаболитов, полученных из нефти [11]. В результате многолетних исследований природы и токсичности метаболитов нефти на участках разлива топлива [19] было показано что, метаболиты, идентифицированные в подземных водах вблизи участков деградирующих выбросов топлив, характеризуются низкой токсичностью для человека и, как ожидается, не создадут значимого риска для здоровья населения. Представлена сводка ранжирования токсичности для человека пяти классов соединений,

относящихся к полярным метаболитам. Токсичность этих классов оценивалась от умеренной до низкой, причем наиболее высокой она была для алкилфенолов (результат трансформации нафтоароматических соединений), за которыми следовали кетоны, спирты, альдегиды и органические кислоты [18, 19].

Идентифицированные метаболиты истощались природным путем, с общей тенденцией к все более высокой доле органических кислот и эфиров и к более низкому профилю токсичности для человека. Жизненный цикл этих метаболитов согласовывался с представлением о природном истощении с низким риском, принятым многими регулирующими органами для участков выброса нефти.

Однако пока эти соединения в комбинации с их токсичностью не будут лучше изучены, необходимо помнить, что там, где присутствуют остаточные источники нефтяного загрязнения, они могут образовывать распространяющиеся шлейфы метаболитов, и мониторинг этих шлейфов будет оправданным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Происхождение и судьба продуктов частичного окисления нефтяных углеводородов зависят от процессов биодеградации в аэробных и анаэробных условиях. При микробальном окислении нефтяных углеводородов образуются различные метаболические промежуточные соединения, в том числе ароматические, алифатические и алициклические органические кислоты, фенолы и альдегиды – метаболиты, которые обладает более высокой растворимостью, чем исходные нефтяные углеводороды. Содержание метаболитов зависит от развития окислительно-восстановительных условий и присутствия конечных акцепторов электронов, а также от строения исходных углеводородных соединений. Биодеградация проходит в присутствии конечных акцепторов электронов, например, кислорода, железа, марганца, нитратов и  $CH_4$ . Акцепторы постепенно истощаются, что приводит к замедлению биодеградации загрязняющих веществ. В результате метаболиты нефти могут накапливаться в течение многих лет, и это является причиной длительного сохранения в подземных водах шлейфов нефтяного происхождения.

Наиболее эффективно деградация углеводородов проходит при восстановлении железа (III). Когда содержание Fe (III) истощается, преобладающим анаэробным процессом биодеградации становится метаногенез. Метаногенная биодеградация не столь эффективна при удалении углеводородных соединений, как восстановле-

ние железа, и в шлейфе загрязнения наблюдается повышение содержания углеводов, поэтому процесс биодegradации замедляется. Со временем условия в водоносном горизонте изменяются таким образом, что подземные воды содержат больше окисленных продуктов деградации углеводов и восстановленных форм железа, марганца и азота. Увеличение содержания восстановленного железа и изменение щелочных условий приводит образованию минеральных форм Fe(II) и накоплению его в осадках. При последующем изменении окислительно-восстановительных условий происходит окисление Fe(II), что становится толчком для возрождающегося процесса биодegradации с участием Fe (III). В результате формируется вторичное загрязнение.

Присутствие в системе акцептора электронов, такого как оксиды Fe(III), оказывает значительное влияние на миграцию углеводов от источника загрязнения сырой нефтью. Изучение изменений в распределении этого акцептора электронов в масштабе шлейфа дает представление о развитии биогеохимических зон и эволюции шлейфа метаболитов. Этот тип информации необходим для прогнозирования длительного воздействия разливов углеводов на химический состав водоносных горизонтов и для оценки потенциала миграции углеводов через водоносный горизонт.

**Источник финансирования.** Работа выполнена по теме НИР «Разработка теоретических и методических основ количественной оценки и прогноза дестабилизации природных гидрогеоэкологических систем в условиях нарастающих антропогенных воздействий» в рамках государственного задания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baedecker M.J., Cozzarelli I.M., Eganhouse R.P.* Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater // *Applied Geochemistry*. 1993. V. 8. №6. P. 569-586.
2. *Bekins B.A., Cozzarelli I.M., Erickson M.L., Steenson R.A., Thorn K.A.* Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites // *Groundwater*. 2016. V. 54. № 5. P. 681-691.
3. *Chaplin B.P., G.N. Delin, M.A. Lahvis, R. Baker.* Long term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude-oil-contaminated aquifer // *Bioremediation Journal*. 2002. V. 6. №3. P. 237-255.
4. *Cozzarelli I.M., Baedecker M.J., Eganhouse R.P., Goerlitz D.F.* The geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V. 58. №2. P. 863-877.
5. *Cozzarelli I.M., Bekins B.A., Baedecker M.J., Aiken G.R., Eganhouse R.P., Tuccillo M.E.* Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume // *J. of Contaminant Hydrology*. 2001. V. 53. №3-4. P. 369-385.
6. *Delin G.N., Essaid H.I., Cozzarelli I.M., Lahvis M.H., Bekins B.A.* Ground water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota: U.S. Geological Survey Fact Sheet 084-98. USGS, 1998. [http://pstrust.org/docs/usgs\\_doc1.pdf](http://pstrust.org/docs/usgs_doc1.pdf) (дата обращения 9.07.2018).
7. *Essaid H.I., Bekins B.A., Herkelrath W.N., Delin G.N.* Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding // *Groundwater*. 2011. V. 49. № 5. P. 706-726.
8. *Lewan M.D., Warden A., Dias R.F., Lowry Z.K., Hannah T.L., Lillis P.G., Kokaly R.F., Hoefen T.M., Swayze G.A., Mills C.T., Harris S.H., Plumlee G.S.* Asphaltene content and composition as a measure of Deepwater Horizon oil spill losses within the first 80 days // *Organic Geochemistry*. 2014. V. 75. P. 54-60.
9. *Lundegard P.D., Sweeney R.E.* Total petroleum hydrocarbons in groundwater – Evaluation of nondissolved and nonhydrocarbon fractions // *Environmental Forensics*. 2004. V. 5. №2. P. 85-95.
10. *Mao D., Lookman R., van de Weghe H., Weltens R., Vanermen G., de Brucker N., Diels L.* Combining HPLC-GC/MS, GC/MS, and selected ecotoxicity assays for detailed monitoring of petroleum hydrocarbon degradation in soil and leaching water // *Environmental Science & Technology*. 2009. V. 43. №20. P. 7651-7657.
11. *Melbye A.G., Brakstad O.G., Hokstad J.N., Gregersen I.K., Hansen B.H., Booth A.M., Rowland S.J., Tollefsen K.E.* Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil // *Environmental Toxicology & Chemistry*. 2009. V. 28. №9. P. 1815-1824.
12. *Ng G.-H.C., Bekins B.A., Cozzarelli I.M., Baedecker M.J., Bennett P.C., Amos R.T.* A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN // *J. of Contaminant Hydrology*. 2014. V. 164. P. 1-15.
13. *Royo F.* Degradation of alkanes by bacteria // *Environmental Microbiology*. 2009. V. 11. №10. P. 2477-2490.
14. *Scott A.C., Mackinnon M.D., Fedorak P.M.* Naphthenic acids in Athabasca oil sands tailings waters are less biodegradable than commercial naphthenic acids // *Environmental Science & Technology*. 2005. V. 39. №21. P. 8388-8394.
15. *Steenson R., Hellmann-Blumberg U., Elias D., Brown K., Fry N., Naugle A., Meillier L., Prowell C.* Petroleum

- um Metabolites. Literature Review and Assessment Framework: Technical Resource Document / San Francisco Bay Regional Water Quality Control Board. 2016. 56 p. [http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications\\_forms/documents/SF\\_WB\\_Petroleum\\_Metabolites.pdf](http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications_forms/documents/SF_WB_Petroleum_Metabolites.pdf) (дата обращения 9.07.2018)
16. Thorn K.A., Aiken G.R. Biodegradation of crude oil into nonvolatile organic acids in a contaminated aquifer near Bemidji, Minnesota // *Organic Geochemistry*. 1998. V. 29. №4. P. 909-931.
  17. Watson J.S., Jones D.M., Swannell R.P.J., van Duin A.C.T. Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes // *Organic Geochemistry*. 2002. V. 33. №10. P. 1153-1169.
  18. Zemo D.A., O'Reilly K.T., Mohler R.E., Tiwary A.K., Magaw R.I., Synowiec K.A. Nature and estimated human toxicity of polar metabolite mixtures in groundwater quantified as TPHd/DRO at biodegrading fuel release sites // *Groundwater Monitoring & Remediation*. 2013. V. 33. №4. P. 44-56.
  19. Zemo D.A., O'Reilly K.T., Mohler R.E., Magaw R.I., Devine C.E., Ahn S., Tiwary A.K. Life cycle of petroleum biodegradation metabolite plumes, and implications for risk management at fuel release sites // *Integrated Environmental Assessment and Management*. 2017. V. 13. № 4. P. 714-727.
  6. Delin, G.N., Essaid, H.I., Cozzarelli, I.M., Lahvis, M.H., Bekins, B.A. *Ground water contamination by crude oil near Bemidji, Minnesota: U.S. Geological Survey Fact Sheet 084-98*, USGS, 1998. [http://pstrust.org/docs/usgs\\_doc1.pdf](http://pstrust.org/docs/usgs_doc1.pdf). (accessed 9.07.2018)
  7. Essaid, H.I., Bekins, B.A., Herkelrath, W.N., Delin, G.N. Crude oil at the Bemidji site: 25 years of monitoring, modeling, and understanding. *Ground Water*, 2011, vol. 49, no. 5, pp. 706–726.
  8. Lewan, M.D., Warden, A., Dias, R.F., Lowry, Z.K., Hannah, T.L., Lillis, P.G., Kokaly, R.F., Hoefen, T.M., Swayze, G.A., Mills, C.T., Harris, S.H., Plumlee, G.S. Asphaltene content and composition as a measure of Deepwater Horizon oil spill losses within the first 80 days. *Organic Geochemistry*, 2014, vol. 75, pp. 54–60.
  9. Lundegard, P.D., Sweeney, R.E. Total petroleum hydrocarbons in groundwater – Evaluation of nondissolved and nonhydrocarbon fractions. *Environmental Forensics*, 2004, vol. 5, no. 2, pp. 85–95.
  10. Mao, D., Lookman, R., van de Weghe, H., Weltens, R., Vanermen, G., de Brucker, N., Diels, L. Combining HPLC-GC/MS, GC/MS/MS, and selected ecotoxicity assays for detailed monitoring of petroleum hydrocarbon degradation in soil and leaching water. *Environmental Science & Technology*, 2009, vol. 43, no. 20, pp. 7651–7657.
  11. Melbye, A.G., Brakstad, O.G., Hokstad, J.N., Gregersen, I.K., Hansen, B.H., Booth, A.M., Rowland, S.J., Tollefsen, K.E. Chemical and toxicological characterization of an unresolved complex mixture-rich biodegraded crude oil. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2009, vol. 28, no. 9, pp. 1815–1824.
  12. Ng, G.-H.C., Bekins, B.A., Cozzarelli, I.M., Baedecker, M.J., Bennett, P.C., Amos, R.T. A mass balance approach to investigating geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, vol. 164, pp. 1–15.
  13. Rojo, F. Degradation of alkanes by bacteria. *Environmental Microbiology*, 2009, vol. 11, no. 10, pp. 2477–2490.
  14. Scott, A.C., Mackinnon, M.D., Fedorak, P.M. Naphthenic acids in Athabasca oil sands tailings waters are less biodegradable than commercial naphthenic acids. *Environmental Science & Technology*, 2005, vol. 39, no. 21, pp. 8388–8394.
  15. Steenson, R., Hellmann-Blumberg, U., Elias, D., Brown, K., Fry, N., Naugle, A., Meillier, L., Prowell, C. *Petroleum Metabolites. Literature Review and Assessment Framework: Technical Resource Document*. San Francisco Bay Regional Water Quality Control Board, 2016, 56 p. [http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications\\_forms/documents/SF\\_WB\\_Petroleum\\_Metabolites.pdf](http://www.waterboards.ca.gov/sanfranciscobay/publications_forms/documents/SF_WB_Petroleum_Metabolites.pdf). (accessed 9.07.2018)

## REFERENCES

1. Baedecker, M.J., Cozzarelli, I.M., Eganhouse, R.P. Crude oil in a shallow sand and gravel aquifer – III. Biogeochemical reactions and mass balance modeling in anoxic groundwater. *Applied Geochemistry*, 1993, vol. 8, no. 6, pp. 569–586.
2. Bekins, B.A., Cozzarelli, I.M., Erickson, M.L., Steenson, R.A., Thorn, K.A. Crude oil metabolites in groundwater at two spill sites. *Groundwater*, 2016, vol. 54, no. 5, pp. 681–691.
3. Chaplin, B.P., Delin, G.N., Lahvis, M.A., Baker, R. Long term evolution of biodegradation and volatilization rates in a crude-oil-contaminated aquifer. *Bioremediation Journal*, 2002, vol. 6, no. 3, pp. 237–255.
4. Cozzarelli, I.M., Baedecker, M.J., Eganhouse, R.P., Goerlitz, D.F. The geochemical evolution of low-molecular-weight organic acids derived from the degradation of petroleum contaminants in groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, vol. 58, no. 2, pp. 863–877.
5. Cozzarelli, I.M., Bekins, B.A., Baedecker, M.J., Aiken, G.R., Eganhouse, R.P., Tuccillo, M.E. Progression of natural attenuation processes at a crude-oil spill site: I. Geochemical evolution of the plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2001, vol. 53, no. 3–4, pp. 369–385.

16. Thorn, K.A., Aiken, G.R. Biodegradation of crude oil into nonvolatile organic acids in a contaminated aquifer near Bemidji, Minnesota. *Organic Geochemistry*, 1998, vol. 29, no. 4, pp. 909–931.
17. Watson, J.S., Jones, D.M., Swannell, R.P.J., van Duin, A.C.T. Formation of carboxylic acids during aerobic biodegradation of crude oil and evidence of microbial oxidation of hopanes. *Organic Geochemistry*, 2002, vol. 33, no. 10, pp. 1153–1169.
18. Zemo, D.A., O'Reilly, K.T., Mohler, R.E., Tiwary, A.K., Magaw, R.I., Synowiec, K.A. Nature and estimated human toxicity of polar metabolite mixtures in groundwater quantified as TPHd/DRO at biodegrading fuel release sites. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 2013, vol. 33, no. 4, pp. 44–56.
19. Zemo, D.A., O'Reilly, K.T., Mohler, R.E., Magaw R.I., Devine C.E., Ahn S., Tiwary A.K. Life cycle of petroleum biodegradation metabolite plumes, and implications for risk management at fuel release sites. *Integrated Environmental Assessment & Management*, 2017, Volume 9999, Number 9999, pp. 1–14. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ieam.1848/epdf>. (accessed 9.07.2018)

## PLUME OF OIL METABOLITES IN GROUNDWATER: FORMATION, EVOLUTION, AND TOXICITY

V. S. Putilina<sup>1\*</sup>, I. V. Galitskaya<sup>1\*\*</sup>, T. I. Yuganova<sup>1\*\*\*</sup>

*Sergeev Institute of Environmental Geoscience, Russian Academy of Sciences*

*Ulanskii per. 13, str. 2, Moscow, 101000 Russia.*

*\*E-mail: vputilina@yandex.ru,*

*\*\*E-mail: galgeoenv@mail.ru,*

*\*\*\*E-mail: tigryu@gmail.com*

The transformation of oil hydrocarbons in groundwater is mainly related to the processes of biodegradation. At sites where residual crude oil or petroleum hydrocarbon fuel contaminants are present in the environment, biodegradation reactions result in the formation of partial oxidation products, i.e., metabolites. These transformation products are more soluble than the parent petroleum hydrocarbons, due to their greater polarity and corresponding low volatility. Transformation products from residual source zones are distributed in aqueous phase to form a plume of contamination in groundwater. The content of metabolites depends on the redox conditions and the presence of the terminal electron acceptors, as well as on the structure of the original hydrocarbon compounds. The article considers the conditions for formation of metabolites, their degradation, migration to groundwater and plume formation, toxicity of metabolites. Examples of modeling the migration of metabolites in the saturated zone are given.

**Key words:** *oil hydrocarbons, metabolites, transformation, electron acceptors, aerobic processes, anaerobic processes, migration, toxicity.*

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-78092019138-45>