

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ДЕТОКСИКАЦИИ
И БИОВОССТАНОВЛЕНИЮ НЕФТЕЗАГРЯЗНЁННЫХ ЗЕМЕЛЬ**© 2018 В.В. Заболотских^{1,2}, С.Н. Танких¹, А.В. Васильев^{1,2}¹ Самарский государственный технический университет² Самарский научный центр РАН

Статья поступила в редакцию 14.12.2018

Авторами статьи на основе теоретического анализа существующих технологий детоксикации и восстановления нефтезагрязнённых земель разработаны биосорбционные комплексы и технологические подходы их применения. В статье приводятся экспериментально обоснованные технологические решения применения биосорбционных смесей БСС для детоксикации и биовосстановления нефтезагрязнённых почв и предложены приёмы их внесения на этапе биологической рекультивации земель.

Ключевые слова: детоксикация, биовосстановление, почвы, нефтезагрязнённые земли.

Работа выполнена по заданию №5.7468.2017/БЧ Министерства образования и науки РФ на выполнение НИР "Разработка научных основ и обобщенной теории мониторинга, оценки рисков и снижения воздействия токсикологических загрязнений на биосферу"

В последние десятилетия в промышленно развитых странах всё более серьезной становится проблема загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами. Высокая аварийность на предприятиях нефтедобывающего комплекса сопровождается залповыми выбросами в окружающую среду нефти и нефтепродуктов. Но наиболее крупные выбросы нефти происходят в результате прорывов трубопроводов. Подчитано, что в среднем при одном прорыве нефтепровода выбрасывается 2 т нефти, приводящей в непригодность 1000 м² земли [12, 19].

В результате деятельности российской нефтяной промышленности на землю ежегодно попадает свыше 30 миллионов баррелей нефти — это в семь раз больше, чем вылилось во время бедствия на Deepwater Horizon в 2010 году [12]. Для Самарской области характерны те же проблемы, что и для любого региона России с развитой нефтехимической промышленностью.

Заболотских Влада Валентиновна, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Химическая технология и промышленная экология» СамГТУ, научный сотрудник отдела инженерной экологии экологического мониторинга Самарского научного центра РАН.

Танких Светлана Николаевна, аспирант кафедры «Химическая технология и промышленная экология» E-mail: tankih.svetlanka@yandex.ru

Васильев Андрей Витальевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология и промышленная экология» СамГТУ, начальник отдела инженерной экологии и экологического мониторинга Самарского научного центра РАН. E-mail: vasilyev.av@samgtu.ru

Ежегодно в регионе происходит более 60 крупных аварий и около 20 тысяч значительных разливов нефти. Аварии причиняют огромный ущерб окружающей среде и всему живому. С каждым годом увеличивается количество прорывов трубопроводов, образуются значительные скопления нефтяных отходов в результате деятельности предприятий нефтедобычи и переработки нефти. Согласно государственной статистической отчетности по форме 2 – ТП (отходы) от 3455 предприятий Самарской области за 2006 год было образовано 4147228,024 тонн отходов, из них масла и отработанные жидкие нефтепродукты составляют 773,737 тонн (2 класс опасности) [13].

Всё это приводит к нарастающему негативному воздействию нефтяных загрязнений на окружающую среду [11, 13, 15, 16].

Как известно, нефть это многокомпонентная смесь, состоящая из различных углеводородов с различной степенью токсичности. Загрязнение нефтью и нефтепродуктами почв приводит к гибели биоценозов почв и деградации почвы [1, 19, 20, 26].

Анализ теоретических источников российских и зарубежных авторов показал, что перспективными для решения экологических проблем, связанных с загрязнением окружающей среды нефтяными углеводородами является биологические технологии трансформации нефтепродуктов микроорганизмами биодеструкторами. Среди которых наибольшее внимание привлекают технологии биовосстановления (биоремедиации) нефтезагрязнённых почв [14].

Само понятие ремедиации (от англ. remediation - излечение, исправление, реа-

билитация) – означает удаление загрязнений и восстановление мультифункциональности природных сред способами, безопасными для экосистем и человека [14]. Биорекультивация нефтезагрязненных почв – это многостадийный биотехнологический процесс, включающий физико-химические методы детоксикации загрязнителя, применение органических и минеральных добавок, использование биопрепаратов (Бельков В.В., 1995).

Для биоремедиации загрязнённых земель используют главным образом эволюционно сложившиеся функции микроорганизмов: их роль в биогеохимическом круговороте веществ в природе, в процессах самоочищения экосистем, деградации техногенных загрязнений, в образовании почвенного гумуса, минерализации ежегодно образующейся массы органических веществ, природных биополимеров и др. [1, 12]

В отличие от большинства физических или химических методов (например, сжигания, остекловывания, экстракции) биологические способы позволяют полностью минерализовать органические загрязнения, процессы протекают в более мягких условиях и отличаются универсальностью или селективностью [14]. Кроме того, биотехнологические методы восстановления почв становятся самыми распространёнными в силу относительно малых затрат при их осуществлении [1, 2, 8, 11, 12, 16, 19, 24].

При биоремедиации, биовосстановлении используются природные механизмы, живые объекты и поэтому это наиболее экологически чистый способ, при котором биологический материал включается в трофические цепи питания, природный круговорот веществ без образования отходов [1, 2, 7, 8].

Биоразложение (детоксикация) загрязнений микроорганизмами деструкторами завершается их полной минерализацией или частичным разложением как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Чтобы ускорить биоразложение прибегают к различным приёмам стимулирования микроорганизмов и созданию оптимальных условий для их жизнедеятельности.

В ряде работ отечественных и зарубежных авторов исследовались условия эффективной биоремедиации нефтезагрязнённых почв. По мнению исследователей, почва представляет собой систему, в которой всегда присутствуют несколько аборигенных (местных) биодеструкторов углеводов (Schlegel, 1992, Zhao et al., 2017), которые активируются как только появляются надлежащие условия (кислород, растительность).

Так в работе (Gabriela Menta Alvimn, Patrícia Proscório Pontes, 2018) при оценке биоремедиации глинистых кислых почв, загрязнённых дизельным топливом, было выявлено, что добав-

ление 5% опилок было наиболее полезным для микробной активности микроорганизмов биодеструкторов загрязнений почвы. Наилучший результат в удалении из почвы дизельного топлива был получен в экспериментах при комбинации 5% опилок и аэрации (24,79 мгО₂ кг⁻¹сухих почв в день⁻¹) [22].

В ряде экспериментов была исследована возможность увеличения скорости биодegradации (Harmsen, 2001, 2004). Все способы оптимизации процесса биоремедиации (биореактор, повышение температуры и принудительная аэрация, добавление активных грибов, использование бактерий деструкторов, использование сельскохозяйственных отходов и осадка сточных вод, дополнительная растительность и др.) положительно влияли на скорость деградации наиболее биодоступной фракции углеводов [16-27].

В результате ряда исследований выяснилось, что нефтяные углеводороды НУ, в том числе и ПАУ (полиароматические углеводороды) являются биоразлагаемыми, но скорость их разложения существенно различается (Sims and Overcash, 1983). Выделено несколько типов микроорганизмов, способных биодegradировать НУ и ПАУ (Juhász and Naidu, 2000, Kuppusamy et al., 2017). Ghosal et al. (2016) выявили и описали большое количество нефтеразлагающих микроорганизмов в сочетании с надлежащими условиями, необходимыми для деградации нефтяных загрязнений, среди которых регулирование концентрации кислорода, pH, температуры, доступность питательных веществ и улучшение биодоступности. В ряде экспериментов обнаружено, что одновременное применение всех микроорганизмов и надлежащих условий может привести к усиленному биоразложению нефтяных углеводов (Zhao et al., 2017).

На протяжении последних десятилетий проводились многочисленные исследования, связанные с биотрансформацией, биодegradацией и биоремедиацией нефтяных углеводов (УВ), и вопросами использования нефтедеградирующих организмов для очистки окружающей среды. Результатом научных трудов в этой области стали различные разработки по биоремедиации нефти, в том числе активные штаммы-нефтедеструкторы и их консорциумы, на основе которых в России и за рубежом производятся коммерческие биопрепараты для ликвидации углеводородных загрязнений. Это и «Путидойл», и «Деворойл», «Бамил», «Петро Трит», «Сойлекс», «Фаерзайн» и т.д. Помимо жизнеспособных клеток микробов они содержат различные добавки во всевозможных сочетаниях [9, 14, 17, 25, 27].

Научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой подобных биопрепаратов,

в настоящее время работают по четырем направлениям [16]:

1) Выделение активных штаммов-биодеструкторов из аборигенной микрофлоры нефтеносных районов, сочетание нескольких штаммов в одной композиции для расширения условий применения, доказательство непатогенности подобных препаратов, - в этом направлении идет работа в России, некоторых странах ЕС (Чехии и Великобритании);

2) Создание препаратов на основе генетически модифицированных микроорганизмов, что позволяет расширить диапазон (США и Япония);

3) Использование вместо живых культур нефтедеструкторов их активных ферментных систем, и/или обработка загрязнений биогенными веществами (пребиотиками, биосурфактантами), активизирующими аборигенную микрофлору;

4) Разработка методов комплексного биологического воздействия на нефтяные загрязнения, когда нефтесодержащий отход вначале подвергают обработке различными биологически активными веществами, упрощая и ускоряя вторую стадию, - воздействия биопрепарата, что значительно сокращает общие сроки утилизации отходов.

Получены результаты [18] эффективного применения для биоремедиации почв биопродуктов, полученных из отработанного активного ила БОС (ПДН – 1 (продукт деструкции нефтепродуктов) с использованием депонированного коллекционного термофильного штамма архебактерий - прокариотических микроорганизмов типа *Bacillus* sp. ВКПМ В – 5061. Исследования показали, что данный продукт способен очищать почву от пролитых нефтепродуктов (патент РФ № 2195435 от 27 декабря 2002 года). Применение рекультивации с использованием продукта ПДН -1 с добавлением семян многолетних трав позволило не только добиться деструкции (снижения концентрации) нефтепродуктов, но и восстановления травяного покрова в течение года [18].

Для технологического восстановления нефтезагрязнённых земель необходимо понимание общих закономерностей трансформации нефти в почве (Ю.И. Пиковский, 1993). Нефть, как многокомпонентная система, состоящая из различных углеводородов и других токсичных веществ деградирует в почве очень медленно, процессы окисления одних структур ингибируются другими структурами, трансформация отдельных соединений идет по пути приобретения форм, трудноокисляемых в дальнейшем. В аэрируемой среде на земной поверхности нефть окисляется гораздо быстрее.

Основной механизм окисления углеводородов (УВ) разных классов в аэробной среде

следующий: внедрение кислорода в молекулу, замена связей с малой энергией разрыва (ОС, С-Н) связями с большой энергией, следовательно, процесс протекает самопроизвольно. Главный абиотический фактор трансформации - ультрафиолетовое излучение. Фотохимические процессы могут разлагать даже наиболее стойкие полициклические углеводороды за несколько часов [12, 19].

Конечными продуктами метаболизма нефти в почве являются: углекислота, которая может связываться в карбонаты, кислородные соединения (спирты, кислоты, альдегиды, кетоны), которые частично входят в почвенный гумус, частично растворяются в воде и удаляются из почвенного профиля. Твердые нерастворимые продукты метаболизма — результат дальнейшего уплотнения высокомолекулярных продуктов или связывания их в органо-минеральные комплексы [17, 19].

Выделяются несколько этапов преобразования нефти в природных системах. *Первый этап* - физико-химическое разрушение, дегазация, выветривание, вымывание и ультрафиолетовая деструкция [12]. Микробиологические процессы на начальном этапе подавлены. Но постепенно численность и активность микроорганизмов возрастают. В зависимости от почвенно-климатических условий и состава нефти этот период продолжается от нескольких месяцев до 1,5 лет. *Второй этап* - биодеструкция углеводородов нефти, где ведущую роль играют бактерии родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, дрожжи *Candida*, микроскопические грибы *Aspergillus* и др. Происходит разрушение углеродных связей, возрастают концентрации наиболее устойчивых высокомолекулярных соединений. Длительность этапа 3-4 года, и он возрастает с увеличением количества пролитой нефти [19]. *Третий этап* соответствует деградации полиаренов. В этот период, несмотря на общее уменьшение концентрации токсикантов в единице объема загрязненного почвенного тела, экологическая опасность остаточных концентраций нефти остается высокой. Конечные продукты, возникающие при разрушении нефти — оксикериты и гуминокериты. Таким образом, естественная деградация нефтяных углеводородов в природных условиях включает последовательное разложение компонентов и происходит в достаточно длительный период времени, необходима активная рекультивация, создание условий для активизации естественных биодеструкторов, что сокращает скорость рекультивации и восстановления земель на порядки..

Состав работ первого уровня рекультивации направлен на активизацию почвенных микроорганизмов по деструкции углеводородов. Сюда входят рыхление почвы, внесение извести, гип-

са, высоких доз органических и минеральных удобрений с последующей заправкой, создание мульчирующей поверхности из высокопитательных смесей, посев нефтотолерантных растений повышенными нормами, а также возможно применение составных мелиорантов: NPK+навоз; NPK+известь; NPK+известь+навоз [1, 2, 7, 8, 10, 11, 12, 16, 24].

Наибольшую эффективность в удалении из почвы нефти и нефтепродуктов проявили технологии с периодическим циклом: увлажнение – дренаж – аэрация. Скорость деструкции нефти можно увеличить при создании в почве нейтральной реакции, внесении воды, азота и фосфора (соотношение C:N:P должно быть 100:10:10), CaO [8,10].

Большое внимание уделяют использованию растений для очистки почв, загрязненных углеводородами (нефтью и нефтепродуктами), рассматривая три наиболее перспективных метода очистки загрязнений с помощью растений: фитодегградация, фитоиспарение, ризодеградация [7, 24].

Весьма перспективным является посев устойчивых к нефти растений, а также использование эффективных штаммов нефтеокисляющих бактерий, водорослей. Внесение зеленой массы сидератов (донника, клевера, рапса) в загрязненную нефтью почву активизирует процессы микробиологического разложения нефти, способствует восстановлению численности почвенных микроорганизмов, стимулирует деятельность почвенных оксидоредуктаз, принимающих участие в деструкции нефти. Сидераты обладают высокой эффективностью действия на биологическую активность почв, обогащая ее органическим веществом, азотистыми соединениями и другими элементами питания [8,10].

В рекультивационные работы второго уровня входят замена загрязненного слоя путем удаления последнего, создание рекультивационного слоя способом смешивания замазученных и чистых слоев почвы; внесение органоминеральных и бактериальных активаторов (керамзитовые окатыши, навоз, биодеструкторы); устройство под загрязненным слоем поглотительно-экранирующих слоев из минеральных грунтов и извести. Почвы с высоким уровнем загрязнения направляют на переработку с целью добычи извлекаемой части нефтепродуктов, после чего их рекультивируют в стационарных или полевых условиях. Отличие этого подхода в том, что биостимуляция образцов естественной микрофлоры загрязненной почвы проводится сначала в лабораторных или промышленных условиях (в биореакторах или ферментерах). При этом обеспечивается преимущественный и избирательный рост тех микроорганизмов, которые способны наиболее эффективно утилизировать данный

загрязнитель. «Активизированную» микрофлору вносят в загрязненный объект одновременно с необходимыми добавками, повышающими эффективность утилизации загрязнителя (Логинов О.Н. и др., 2004).

Существующие два пути интенсификации биодегградации ксенобиотиков в окружающей среде – стимуляция естественной микрофлоры и интродукция активных штаммов, не только не противоречат, но и дополняют друг друга (Коронелли Т.В., 1996).

Наиболее эффективным и доступным методом быстрого сбора нефти при аварийных разливах является сорбция. Сорбенты образуют при контакте с нефтью агломераты. Сбор и удаление нефти и нефтепродуктов с поверхности почв с помощью сорбентов осуществляют несколькими способами: методом простого расстилания (типа «промокашки»), нанесением формованных или дисперсных сорбентов, а также с помощью специальных валков с нанесением на рабочую поверхность сорбирующего материала. Для производства сорбентов используется различное сырье. В России существуют собственные технологии производства сорбентов нефтепродуктов из местного сырья и отходов.

В мире производят как однокомпонентные сорбенты, так и многокомпонентные сорбенты, состоящие из природного сырья (торфа или его смеси с сапропелем) и модификаторов (солей двухвалентных металлов гуминовых кислот). Особую группу составляют биосорбенты [5, 6]. В последнее время широкое применение находят природные сорбенты. Использование в качестве компонентов биосорбционных смесей природных сорбентов и мелиорантов почвы (доломитовая мука, минеральные компоненты), а также материальных носителей биодеструкторов – соломы, сосновых опилок для локализация загрязнения и подготовки почвы к очистке. Достоинствами предлагаемых сорбентов является то, что они являются органической частью существующих экосистем и в наибольшей степени соответствуют экологическим требованиям. Природные сорбенты способствуют созданию благоприятных условий для достижения требуемого состояния почв экономически рациональными способами. Доломит улучшает физические, физико-химические и биологические свойства почвы. Увеличивает количество усвояемых форм азота, фосфора, калия, молибдена, повышает эффективность использования вносимых органических и минеральных удобрений, улучшает условия питания растений. Обогащает почву кальцием, который способствует росту растения, улучшает состояние корневой системы. Обогащает почву магнием, который входит в состав хлорофилла и участвует в фотосинтезе.

Их широкое распространение в природе,

низкая стоимость и простая технология применения наряду с высокими сорбционными свойствами делают перспективным их использование для очистки земель от нефтепродуктов. Однако, ведущий фактор детоксикации загрязняющих веществ – биоразложение углеводородов. Применение сорбентов особенно эффективно с биологическими активаторами. Наиболее перспективны биосорбционные способы ликвидации углеводородных загрязнений, которые заключаются в создании и применении многокомпонентных композиций: микроорганизмы, иммобилизованные на сорбенте + многочисленные пребиотические добавки.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ БИОСОРБЦИОННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ДЕТОКСИКАЦИИ И БИОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВ

В поиске новых эффективных решений биоремедиации нефтезагрязнённых почв нами были разработаны и экспериментально апробированы новые биосорбционные смеси (БСС) [4, 5, 6]. Экспериментальные исследования их эффективности показали, что наблюдается эффект эффективного очищения почвы и снижения её токсичности даже на почвах средней и высокой загрязнённости нефтью. Вероятно, это связано с комплексным влиянием смеси на процесс биодеструкции нефти – наблюдалось повышение каталазной активности микробного сообщества и ОМЧ (общего микробного числа). Кроме того, входящие в состав смесей сорбенты с биопрепаратом поглощали нефть из почвы, что приводило к снижению токсической нагрузки на микроорганизмы-деструкторы, а минеральные добавки стимулировали процессы биотрансформации нефтяных загрязнений и улучшали состав почвы [4, 5].

Экспериментальные исследования с использованием тест-объекта кресс-салата [3] позволили выявить изменения токсичности почвы в пробе с внесением комплекса «Биоактиватор» [6]. Сравнительные исследования показали, что в результате применения разработанного биокомплекса «Биоактиватор» деструкция нефтепродуктов проходила более эффективно. Исследуемый комплекс «Биоактиватор» оказался наиболее эффективным в уменьшении токсичности почвы и очистки её от нефтепродуктов. В пробах с внесённым комплексом «Биоактиватор» отмечалась наименьшая токсичность почвы по сравнению с другими пробами. Применение комплекса «Биоактиватор» позволит снизить токсичность почвы, ускорить процесс биодegradации нефтезагрязнений, активизировать процессы самоочищения почвы. Смесь состоит из недорогих и легкодоступных природных материалов, экологична и экономична [3, 4, 5].

В результате разработаны технологические решения применения биосорбционных смесей для биологической рекультивации нефтезагрязнённых земель, обезвреживания отходов и обоснованы приёмы внесения разработанных БСС на этапе биологической рекультивации земель при ликвидации аварийных разливов нефти.

Главная идея разработки и применения БСС – создать почвенному микросообществу необходимые условия для восстановления и активного самоочищения почвы. Многокомпонентная биосорбционная смесь вносится в место загрязнения нефтью и нефтепродуктами и способствует стимуляции процесса биодеструкции нефти и быстрому и эффективному очищению почв от токсичных загрязняющих веществ.

Опыты по биовосстановлению почв, загрязнённых нефтепродуктами показали высокую эффективность использования доломитовой муки в качестве природного адсорбента и мелиоранта, сосновых опилок, как в качестве природного адсорбента, так и биостимулятора и биопрепарата «Байкал ЭМ 1» в деструкции лёгких продуктов переработки нефти. Биопрепарат вносили в виде водного раствора из расчёта 100 мл жидкого биопрепарата на 10 литров воды. В качестве фитомелиорантов использовали смеси трав вики и люцерны. Экспресс – анализ на фитотоксичность показал эффективность комплексного подхода к очистке почв от продуктов переработки нефти [3, 6].

Использование экологически безопасных сорбентов на основе природных материалов – доломитовой муки, вермикулита и др.

Доломитовую муку получают размолотом доломита, который содержит 25-32% CaO и 14-21% MgO, а в пересчёте на CaCO₃ – 79,7 – 110,8%. Кроме того, что доломит является хорошим адсорбентом, это также очень ценное известковое удобрение. Основное действующее вещество – карбонат кальция CaCO₃ практически нерастворим в воде, однако под влиянием содержащегося в почве CO₂ он постепенно переходит в раствор в виде Ca(HCO₃)₂. Гидролизуюсь гидрокарбонат кальция образует Ca(OH)₂, который нейтрализует кислотность почвенного раствора и вытесняет катионы водорода из ППК. Таким образом, доломит улучшает агрохимические характеристики почвы: снижается её гидролитическая кислотность, возрастают степень насыщенности основаниями и содержание поглощённого кальция. Повышение pH почвенного раствора до значений, близких к нейтральному (6,0-6,5). Одновременно кальций, внесённый с известью, способствует коагуляции почвенных коллоидов, улучшает микроструктуру почвы, повышает её водопрочность; в ней возрастает водопроницаемость и улучшается аэрация. Кальций способствует росту растения, улучшает

состояние корневой системы. Почва обогащается магнием, который входит в состав хлорофилла и участвует в фотосинтезе. Доломит обладает абсолютной нетоксичностью по отношению к любым живым существам [4,5].

Смешение загрязнённой нефтью почвы с сосновыми опилками и сосновой корой или с соломой ускоряет на порядок скорость разрушения нефти за счёт способности микроорганизмов, существующих на поверхности коры, к разрушению сложных углеводов, входящих в состав сосновой смолы, а также адсорбции нефтепродуктов корой и дополнительной аэрации

Фитомелиоранты (вика, люцерна и др.) в нефтезагрязнённой почве своей развитой корневой системой способствуют улучшению газовой воздушного режима почвы, обогащают ее азотом и биологически активными соединениями. Этот метод разложения вредных веществ в почве называется фитодетоксикацией. Люцерна, используемая с данной целью, оказывает большое влияние на повышение плодородия почвы, обогащает её азотом, и способствует созданию прочной мелкокомковатой структуры, благоприятной для усиления деятельности микроорганизмов-нефтедеструкторов. На корнях развиваются клубеньковые бактерии, усваивающие азот воздуха. При благоприятных условиях трехлетняя люцерна накапливает до 300 кг и более азота с 1 га. Посевы люцерны (*Medicago sativa*) способствуют переносу загрязнений в растения в результате следующих процессов: адсорбции корнями, перенос капиллярной водой из корней в наземные части. Органические загрязнения метаболизируются при участии внутриклеточных ферментов растений. Их полная минерализация происходит редко, продукты трансформации накапливаются в вакуолях клеток, в растительных тканях и в связанном виде являются относительно инертными и малотоксичными для растения. Люцерна очень чувствительна к кислой среде, где рост и развитие культуры угнетается. При pH=5 клубеньковые бактерии почти не развиваются, поэтому внесение доломита в почву нейтрализует кислые почвы и создаёт более благоприятные условия для процессов фиторемедиации и биодegradации нефтяных загрязнений. Кроме того, эффективность люцерны как фиторемедианта обеспечивается ризосферной биоремедиацией, при которой органические соединения нефтепродуктов разлагаются при совместном действии клубеньковых растений и микроорганизмов, обитающих в прикорневой зоне растений – ризосфере. Тогда скорость биодegradации и биодоступности ксенобиотиков-загрязнителей увеличивается в результате повышения численности и активности популяции микроорганизмов в ризосфере люцерны и улучшения синтеза ферментов, уча-

ствующих в биодegradации загрязнений. Кроме того, при ризосферной биоремедиации происходит перенос кислорода в ризосферу через корни растений, повышение проницаемости почв, увеличение поверхности контакта грунтовых вод с почвой и почвенным воздухом, что способствует аэрации среды и также положительно сказывается на микробной деградации.

Действие ЭМ-препаратов («Байкал ЭМ 1», «Восток», ЭМ-1) основано на активизации деятельности полезной почвенной микрофлоры и накоплении питательных веществ в почве [3, 4]. Эти препараты включены в разработанные нами комплексные смеси БСС. «Байкал ЭМ 1» имеет следующий состав: молочнокислые, фотосинтезирующие, азотфиксирующие бактерии, сахаромицеты, культуральная жидкость. Японским микробиологом Тероу Хига разработана ЭМ-технология. Как считает автор, созданная технология способна даже самые бедные почвы направить в сторону регенерации в кратчайшие сроки. Это смогут сделать мельчайшие микроорганизмы, обозначенные как ЭМ, т.е. «эффективные микроорганизмы». Микроорганизмы включают аэробные и анаэробные разновидности. Главной причиной исключительной многофункциональности ЭМ-препарата является широчайший диапазон действия входящих в его состав микроорганизмов.

Каждая разновидность эффективных микроорганизмов имеет собственную важную функцию, но при этом, с одной стороны, поддерживает действие других микроорганизмов, с другой — использует вещества, произведенные этими микроорганизмами. Когда эффективные микроорганизмы развиваются в почвах как сообщество, количество полезных микроорганизмов увеличивается.

Главной причиной исключительной многофункциональности ЭМ-препарата является широчайший диапазон действия входящих в его состав микроорганизмов. После подготовительных мероприятий биопрепарат вносится на загрязненный участок из расчета 6-10л суспензии на 1м² очищаемой поверхности. Биобработку следует проводить в утреннее или вечернее время или в пасмурную погоду. Биопрепарат запахивается в грунт. Активный процесс биодеструкции протекает за 3-10 недель, затем наблюдается медленное снижение содержания углеводов нефти. На начальных стадиях скорость биодеструкции может быть повышена повторными внесениями препарата.

Внесение биопрепарата повышает содержание подвижных форм азота, фосфора и калия в период вегетации. Внесение «Байкал ЭМ 1» повышает биологическую активность грунтов на 83-94 %. Особенно возрастает число бактерий и актиномицетов [5, 6, 7].

Данный комплекс мероприятий на основе применения методов фито- и биоремедиации является доступным и высокоэффективным. Комплексное использование методов биостимулирования и аугментации позволяет ускорить процесс деградации нефтепродуктов. Это позволяет снизить стоимость ремедиации и провести её в более короткие сроки.

Предлагается практическое использование выявленного эффективного биотехнологического комплекса очистки и рекультивации почвы, загрязнённой нефтепродуктами на основе сочетания различных биологических методов и их комплексного применения.

ПРЕДЛАГАЕМАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ И БИОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВ

Среди методов очистки почвы от нефтепродуктов наиболее предпочтительны и эффективны биологические методы биodeградации, фиторемедиации и сорбции с использованием сорбентов природного происхождения, применение которых не приводит к нарушению природного равновесия.

Комплексное использование методов биостимулирования и аугментации позволяет ускорить процесс деградации нефтепродуктов, снизить стоимость ремедиации и провести её в более короткие сроки. Внесение оптимальной дозы доломита и сосновых опилок в почву, загрязнённую нефтепродуктами, создаёт благоприятные усло-

вия для биodeградации ксенобиотиков аборигенной микрофлорой за счёт снижения концентрации загрязнителя и увеличения значения pH до 6,5 – 8,0. Применение доломита способствует улучшению агрохимических свойств почв и лучшему восстановлению почвенных биосистем. Кроме того, доломит оказывает положительное влияние на рост люцерны, используемой в качестве фитомелиоранта.

При очистке почв от нефтяных загрязнений предлагается использовать биотехнологический комплекс очистки и рекультивации почвы, на основе сочетания различных биологических методов и их комплексного применения.

Таким образом, в результате проведения опытных экспериментов была рекомендована к применению в Самарском регионе технология комплексного применения БСС на этапе биологической рекультивации земель (рисунок 1).

На этапе биологической рекультивации предлагается практическое использование разработанных и экспериментально апробированных БСС для биовосстановления и рекультивации почвы, загрязнённой нефтью и (или) нефтепродуктами (таблица 1).

Предложены технологические комплексы биовосстановления нефтезагрязнённых земель в зависимости от физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов, особенностей почв региона, почвенно-климатических условий, стоимости и доступности мероприятий по рекультивации.

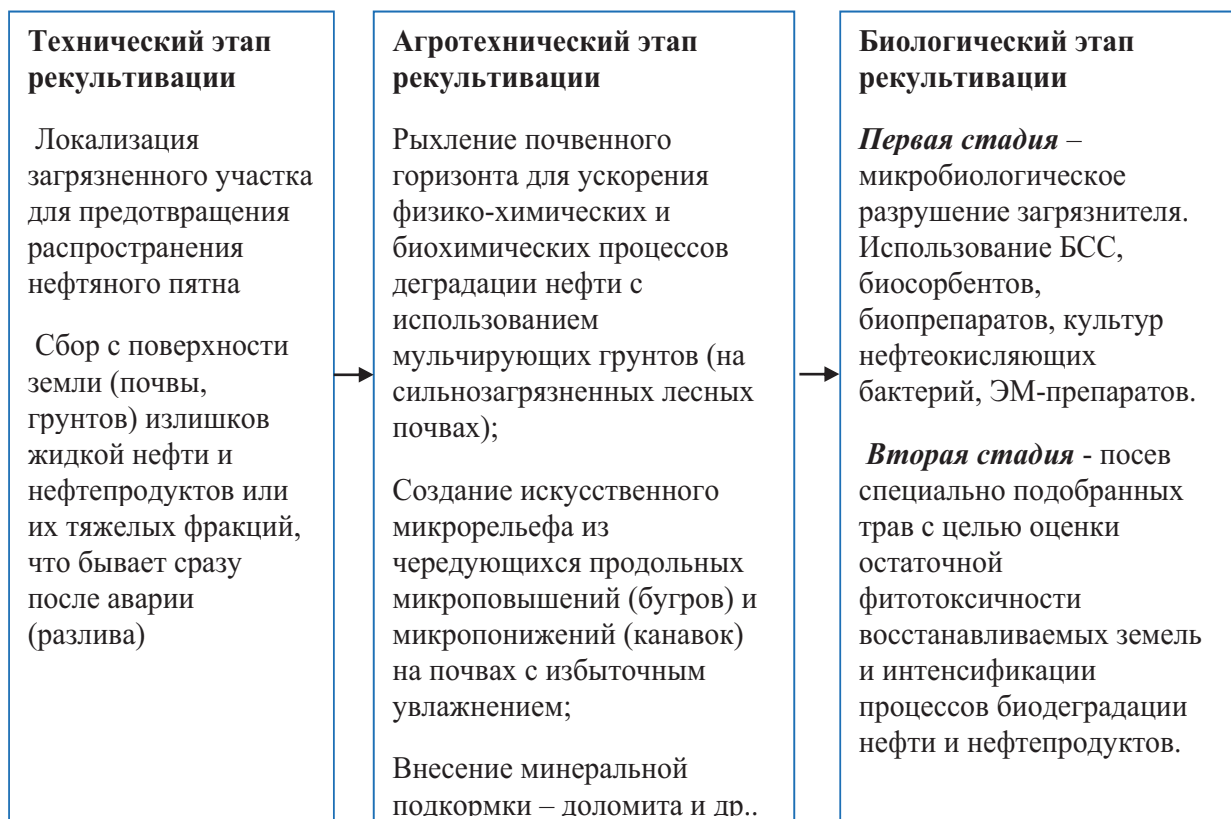


Рисунок 1. Этапы детоксикации и восстановления нефтезагрязнённых почв

Таблица 1. Использование БСС (биосорбционных смесей) на этапе биологической рекультивации и ожидаемые эффекты

Название метода		Проводимые работы	Ожидаемый эффект
Биологический	1-й этап	Внесение БСС, доломита, биогумуса	Интенсификация процессов биодegradации нефтепродуктов микроорганизмами-деструкторами почвы, повышение плотности углеводородокисляющей микрофлоры, увеличение пористости почвы, улучшение аэрации, обогащение почвы органическим веществом, усиление самоочищающих свойств почвы
	2-й этап	Внесение смесей фитомелиорантов, бобовых, смеси трав	Интенсификация жизнедеятельности ризосферных микробных сообществ в почве, улучшение агрохимических свойств почвы и ее механической структуры, повышение плодородия почвы и полное восстановление и очистка от нефтепродуктов

Проведённый экономический и экологический анализ предлагаемого комплекса биологических методов очистки загрязнённых нефтепродуктами почв в Самарском регионе показал высокую доступность и низкую стоимость предлагаемых технологических решений и материалов.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕРОПРИЯТИЙ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ БИОСОРБЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И МЕТОДОВ БИОВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВ

1 этап. Оценка площади и степени загрязнения.

Оценка площади и степени загрязнения для определения основных и вспомогательных очистных мероприятий и технологии очистки. Проводится отбор исходных проб почвы и химико-аналитические измерения для оценки структуры, свойств и агрохимического состояния почвы. Отбор осуществляется согласно нормативным документам.

Для экспресс-определения токсичности загрязнённых почв, степени и характера загрязнения рекомендуется использовать метод тестирования фитотоксичности, основанный на влиянии анализируемого субстрата на прорастание семян. Семена тест культур (кресс-салата, редиса, овса, пшеницы и др.) высевают в увлажнённую почву, помещённую в чашки Петри, и оценивают их всхожесть и активность прорастания, изменение длины корневой системы или отношения корень/стебель (в сравнении с контролем на чистой почве) через 10 — 14 суток после посева семян.

2 этап. Локализация и ликвидация нефтяного загрязнения с помощью механических и физических методов.

Устранение причин, вызвавших нефтяное загрязнение. Проводится с целью предотвращения распространения нефти или нефтепродуктов по поверхности рельефа на сопряжённую территорию.

Локализация нефти осуществляется за счёт применения подручных и специальных средств. К ним относят естественные понижения, защитные амбары, траншеи и всевозможные дамбы. Сбор «видимой» нефти. Сбор с поверхности земли (почвы, грунтов) излишков жидкой нефти и нефтепродуктов или их тяжёлых фракций. Разливы нефти и нефтепродуктов на любой площади забрасываются гранулированным нефтесорбентом вручную или с помощью специальных устройств. Дозировка необходимого количества нефтесорбента для ликвидации разлива составляет примерно 1/10 от массы разлива нефти. Сбор конгломерата разлитой нефти с нефтесорбентом (нефтешлама) с загрязнённой поверхности производится с помощью ручных приспособлений или с помощью специальной техники – нефтемусоросборщиков.

3 этап. Подготовка объекта к биологической очистке.

Предварительная очистка (техническая рекультивация). Задачей технической рекультивации является максимальное удаление нефти техническими средствами и подготовка объекта к биологической очистке.

Рыхление почвенного горизонта для ускорения физико-химических и биохимических процессов деградации нефти с использованием мульчирующих грунтов (на сильнозагрязнённых лесных почвах).

4 этап. Биологическая очистка на основе методов фито и биомередиации.

Биологическая очистка с использованием

Таблица 2. Сравнение технологий рекультивации в зависимости от уровня загрязнения

Уровень загрязнения	Технология рекультивации
Уровень загрязнения до 1г/дм ² (низкий уровень ущерба).	Возможно полное самоочищение почвенной экосистемы без каких-либо специальных ремедиационных и рекультивационных мероприятий.
Уровень загрязнения 1–5г/дм ² .	Рыхление почвы, внесение удобрений, в первую очередь минеральных соединений азота и фосфора (оптимальное соотношение С: N: P = 100 - 500: 1: 0,1 - 0,3), периодическое увлажнение почвы (60 –70% от полной влагоемкости).
Уровень загрязнения 5–30 г/дм ² (средний уровень экологического ущерба).	Механические, физические, термические, физико-химические, химические и биологические, метод биовосстановления и внесение биосорбционных смесей с микроорганизмами нефтедеструкторами.
Уровень загрязнения 30 –60 г/дм ² (высокий уровень экологического ущерба).	Проведение биоремедиации почвы, основанной на внесении БСС.
Уровень загрязнения выше 60 –100 г/дм ² (катастрофический уровень экологического ущерба.)	Механические, физические, термические, физико-химические, химические, и только после снижения уровня загрязнения до 60 –100 г/дм ² целесообразно использование методов биоремедиации и биовосстановления.

комплекса методов биостимулирования, аугментации и фиторемедиации. Внесение на глубину 20 см предварительно приготовленные биосорбционные смеси БСС.

5 этап. Мониторинг и контроль эффективности процесса очистки.

Мониторинг и контроль процесса ремедиации на всем протяжении очистки и рекультивации почв от нефтепродуктов.

Для определения фитотоксичности очищаемых почвогрунтов используется метод биотестирования, основанный на влиянии аналитического субстрата на прорастание семян [3].

6 этап. Рекультивация почвы и полное восстановление территории.

Рекультивация территории с целью восстановления плодородия почв на основе фитомелиорации (посев люцерны, вики и других многолетних трав и внесения природных сорбентов – доломитовой муки и сосновых опилок).

В начале рекультивации почвы на очищаемых участках можно провести пробный посев тест культур. Затем необходимо проведение мероприятий по восстановлению стабильного растительного покрова.

Возобновление естественного растительного покрова на нефтезагрязненных почвах происходит очень медленно, поэтому создаются культурные фитоценозы, обеспечивающие условия для его восстановления

В таблице 2 приведён анализ возможного применения технологий в зависимости от уровня загрязнения.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проблема поиска наиболее эффективных, оптимальных и доступных технологий очистки и рекультивации нефтезагрязнённых земель является актуальной в настоящее время в связи с бурным развитием нефтепромыслов и нефтяной промышленности и обширными загрязнениями окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.

В результате анализа работ отечественных и зарубежных авторов были изучены свойства нефти и нефтепродуктов и особенности их трансформации в почве, изменения свойств почвы в процессе её загрязнения и восстановления. Разработаны биосорбционные смеси и проведены экспериментальные исследования их эффективности и влиянию различных биологических методов (биodeградации, фиторемедиации, биосорбции, аугментации) на качество и скорость очистки и восстановления нефтезагрязнённых почв.

На основании экспериментальных данных и сравнительного анализа методов и технологий нами разработан комплекс мероприятий по биodeградации нефтяных загрязнений почвы и предложены эффективные технологические подходы к детоксикации и биовосстановлению нефтезагрязнённых земель. Результаты данных исследований и разработанный комплекс биологических методов могут быть рекомендованы к применению в Самарском регионе для эффективной очистки и восстановлению земель, загрязнённых нефтью и нефтепродуктами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андерсон Р.К.* Биотехнологические методы ликвидации загрязнений почв нефтью и нефтепродуктами / Р. К. Андерсон. М. : ВНИИОЭНГ, 1994. 24 с.
2. Восстановление нефтезагрязнённых почвенных систем [под ред. М. И. Глазовской]. М.: Наука, 1988. 254 с.
3. Васильев А.В., Заболотских В.В., Танких С.Н. Экспресс-диагностика токсичности почв, загрязнённых нефтепродуктами // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2012. Т. 14. № 1(3). С.734-738
4. *Заболотских В. В., Васильев А.В., Тутукова К.В.* Разработка комплексных смесей для восстановления нефтезагрязнённых земель // Нефтегазовый комплекс: проблемы и инновации: тезисы научно-практической конференции с международным участием [отв. редактор В.К.Тян]. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. С. 87.
5. *Заболотских В.В., Васильев А.В. Тутукова К.В.* Разработка сорбционного комплекса для очистки почв от нефтяных загрязнений // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2017. Т. 19. № 5(2). С. 221 – 227
6. *Заболотских В.В., Васильев А.В., Андрианова Л.В.* Разработка и экспериментальное исследование эффективности применения смеси «Биоактиватор» для очистки почв от нефтепродуктов // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16. № 1(7). С. 1840 – 1844 .
7. *Ившина И.Б., Куюкина М.С., Костарев С.М.* Применение экологически безопасной экспресс-технологии очистки нефтезагрязнённых почв и грунтов (на примере районов нефтедобычи Пермской области) // Нефтяное хозяйство. 2003. № 9. С. 116-118.
8. *Киреева Н.А., Новоселова Е.И., Хазиев Ф.Х.* Изменение свойств серой лесной почвы при загрязнении нефтью и в процессе рекультивации // Башкирский экологический вестник. 1998. № 3. С. 3-7.
9. *Кисин Д. В., Колесов А. И.* Препараты серии «Биодеструктор» – эффективные средства для ликвидации нефтяных загрязнений // Нефтяное хозяйство. 1995. - №5-6. - С. 83-85.
10. *Коронелли Т.В.* Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (Обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 1996. Т. 32. № 6. С. 579-585.
11. *Кураков А.В., Ильинский В.В., Котелевцев С.В., Садчиков А.П.* Биоиндикация и реабилитация экосистем при нефтяных загрязнениях [ред. Садчиков А.П., Котелевцев С.В.]. М.: Изд. Трафикон», 2006. 336 с.
12. *Мурзаков Б.Г.* Экологическая биотехнология для нефтегазового комплекса . М., 2005. 200 с.
13. О состоянии окружающей природной среды Самарской области в 2007 году: гос. доклад / [редкол. : Ю. С. Астахов (пред.) и др.]. Самара : Фонд социал. – эколог. реабилитации, 2008. 314 с.
14. *Пономарева Л.В., Крунчак В.Г., Торгованова В.А., Цветкова Н.П., Осипов А.И.* Биоремедиация нефтезагрязнённой почвы с использованием биопрепарата «Биосет» и пероксида кальция // Биотехнология. 1998. №1. С. 79-84.
15. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв [под ред. Д. С. Орлова]. М.: Изд-во МГУ, 1994. 271 с.
16. *Солнцева Н.П.* Общие закономерности трансформации почв в районах добычи нефти (формы, проявления, основные процессы, модели) // Восстановление нефтезагрязнённых почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 23-42.
17. *Стом Д. И., Потапов Д.С., Балаян А.Э., Матвеева О.Н.* Трансформация нефти в почве микробиологическим препаратом и дождевыми червями // Почвоведение. 2003. № 3. С. 359-361.
18. *Филенков, В. М., Каплан, А. М.* Очистка почв и других поверхностей от пролитых нефтепродуктов / В. М. Филенков, А. Л. Каплан // Известия Самарского научного центра РАН. Специальный выпуск «ELIPT -2005». 2005. С.210 - 212.
19. *Хазиев Ф.Х., Фатхиев Ф.Ф.* Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активации разложения нефти // Агрохимия. 1981. Т. 1. № 10. С. 102-111.
20. *Халимов Э.М., Левин С.В., Гузев В.С.* Экологические и микробиологические аспекты повреждающего действия нефти на свойства почвы // Вестник Московского университета. 1996. № 2. С. 59-64.
21. *Andrade, J.A., Augusto, F., & Jardim, I.C.S.F.* (2010). Bioremediation of soils contaminated by petroleum and its derivatives. *Eclética Química*, 35(3), 17–43.
22. *Gabriela Menta Alvimn, Patrícia Procópio Pontes,* International Soiland Water Conservation Research 6(2018) 253–260
23. *Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T.K., Ahn, Y.,* 2016. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Front. Microbiol.* 7, 1369.
24. *Harmsen, J.,* 2001. Bioremediation of polluted sediment: a matter of time or effort. In: Leeson, A., Foote, E.A., Banks, M.K., Magar, V.S. (Eds.), *Phytoremediation, Wetlands and Sediments. The Sixth International in Situ and On-site Bioremediation Symposium.* Battelle Press, Columbus, pp. 279-287.
25. *Heath J.S.* Review of chemical, physical and toxicologic properties of components of total petroleum hydrocarbons // *Journal of Soil Contamination.* 1993. № 2. P. 548-611.
26. *Juhasz, A.L., Naidu, R.,* 2000. Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo [a] pyrene. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 45, 57-88.

27. Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y.B., Naidu, R., Megharaj, M., 2017. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere* 168, 944-968.
28. Xiong, B., Zhang, Y., Hou, Y., Arp, H.P.H., Reid, B.J., Cai, C., 2017. Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar. *Chemosphere* 182, 316-324.

TECHNOLOGICAL APPROACHES TO DETOXIFY AND RESTORE CONTAMINATED LAND

© 2018 V.V. Zabolotskikh^{1,2}, S.N. Tankih¹, A.V. Vasilyev^{1,2}

¹ Samara State Technical University

² Samara Scientific Center of Russian Academy of Science

The authors of the article on the basis of theoretical analysis of existing technologies of detoxification and restoration of oil-contaminated lands developed biosorption complexes and technological approaches of their application. The article presents the technological solutions developed by the authors for the use of biosorption mixtures for biological remediation of oil-contaminated lands and substantiates the methods of application of the developed BSS at the stage of biological land reclamation.

Keywords: detoxification, bioremediation, soil, oil polluted lands.

Vlada Zabolotskikh, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department «Chemical Technology and Industrial Ecology», Research Fellow at the Engineering Ecology and of Ecological Monitoring Department.

Svetlana Tankikh, Graduate Student of the Department «Chemical Technology and Industrial Ecology» E-mail: tankih.svetlanka@yandex.ru

Andrey Vasilyev, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemical Technology and Industrial Ecology, Head at the Engineering Ecology and of Ecological Monitoring Department. E-mail: vasilyev.av@samgtu.ru