

УДК 502.55:622.276.5

И.А. Шайдуллина¹, Н.А. Антонов¹, Д.И. Сибгатова¹, А.Х. Яппаров²,
И.А. Дегтярева², В.З. Латыпова³, Э.Ш. Гадиева³

¹Институт «ТатНИПИнефть» ПАО «Татнефть», г. Бузульма, e-mail: ecolog@tatnipi.ru

²Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения Россельхозакадемии, г. Казань, e-mail: niiaxp2@mail.ru

³Казанский федеральный университет, г. Казань, e-mail: ecoanrt@yandex.ru

Исследование эффективности и экологической безопасности некоторых современных методов рекультивации нефтезагрязненных почв

Проведены комплексные полевые и лабораторные исследования по сравнительному анализу эффективности и экологической безопасности новых биотехнологий рекультивации нефтезагрязненных почв, включающих использование аборигенных микроорганизмов-деструкторов в сочетании с наносорбентом и гуминовых веществ и традиционного метода, основанного на внесении навоза и проведении агротехнических мероприятий, на примере выщелоченного чернозема на территории Татарстана. Выявлено, что в случае высоких уровней нефтяного загрязнения наиболее эффективными являются новые биотехнологии, которые обеспечивают снижение содержания нефтепродуктов в почве до значения экологически допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почве за более короткое время, восстановление плодородия и улучшение свойств почв.

Ключевые слова: допустимое остаточное содержание нефти, рекультивация нефтезагрязненных почв, аборигенные микроорганизмы-деструкторы, гуматы.

Введение

Рекультивация нефтезагрязненных земель предусматривает восстановление параметров почв, обеспечивающее их плодородие, а также снижение содержания нефтепродуктов в почве до значения норматива допустимого остаточного содержания нефтепродуктов в почве (ДОСНП) (Ибатуллин, Мутин и др., 2006; Ибатуллин, Шайдуллина и др., 2006). Применяемые в ПАО «Татнефть» технологии биологической рекультивации ограничиваются, как правило, механизированной обработкой почв с внесением органических удобрений (навоза) и мелиоранта (фосфогипса).

Целью работы является сравнительный анализ эффективности и экологической безопасности некоторых современных методов рекультивации нефтезагрязненных почв в зависимости от типа загрязнения и рекомендации по их адаптации к условиям ПАО «Татнефть» для снижения содержания нефтепродуктов в почве до значения норматива ДОСНП и восстановления нормального функционирования почв. На основе анализа литературных данных о существующих методах рекультивации нефтезагрязненных почв для сравнительного исследования возможности адаптации к региональным условиям выбраны две новые биотехнологии. Первая из них (1) разработана ГНУ Татарский НИИХП Россельхозакадемии и основана на использовании активных аборигенных штаммов углеводородокисляющих микроорганизмов и нанобентонита в качестве сорбента (Яппаров и др., 2010). Следующая биотехнология (2) разработана ООО «Центр Спас» и ООО «НПП» Экоинновации» и предполагает рекультивацию нефтезагрязненных почв с помощью гуминовых веществ (препарат «Гумакс») (ТУ 2458-001-09265941-2012 Органохимические почво-грунты ...). В качестве контроля в ходе испытаний использовали традиционный метод рекультивации нефтезагрязненных почв, включающий внесение навоза, посев мелиоранта (при необходимости рассоления почв) и периодическое рыхление.

Материалы и методы

Для исследований выбран выщелоченный чернозем как наиболее распространенный тип почв на территории нефтедобычи Татарстана. Использовали следующие нефтепромысловые среды: 1) сернистая нефть с содержанием серы 3,46 % (как более токсичная по сравнению с девонской нефтью); 2) комбинация сернистой нефти с пластовой водой; 3) девонская нефть с пластовой водой (смешанное загрязнение). Испытания методов рекультивации проводили на экспериментальных участках вблизи Павловского товарного парка НГДУ «Азнакаевск-нефть». Участки состояли из контрольной делянки с фоновой почвой и 15 экспериментальных делянок, загрязненных нефтепромысловой средой. Для испытания выбранных технологий (1) – (3) были организованы 3 ряда по 5 делянок с разными вариантами и дозами внесения нефтепромысловой среды:

- внесение в почву нефти в дозах, соответствующих слабому ($6 \text{ дм}^3/\text{м}^2$), среднему ($12 \text{ дм}^3/\text{м}^2$) и сильному ($18 \text{ дм}^3/\text{м}^2$) уровню загрязнению почвы;

- смешанное загрязнение для моделирования загрязнения почвы обводненной сернистой нефтью (сернистая нефть $6 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ и пластовая вода $16,5 \text{ дм}^3/\text{м}^2$) и обводнённой девонской нефтью (девонская нефть $6 \text{ дм}^3/\text{м}^2$ и пластовая вода $18 \text{ дм}^3/\text{м}^2$).

При использовании метода (1) на поверхность нефтезагрязненной почвы вносили агроминерал нанобентонит в качестве сорбента и аммиачную селитру из расчета $0,015 \text{ кг}/\text{м}^2$; далее в течение вегетационного сезона проводили трехкратную обработку нефтезагрязненных делянок жидким биопрепаратом углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ) с титром вносимого сообщества $1,4 \cdot 10^{11} \text{ КОЕ}/\text{см}^3$.

По методу (2) на экспериментальных делянках была проведена сплошная вспашка нефтезагрязненной почвы на глубину корнеобитаемого слоя (25-30 см) с последующим поливом 8 %-ным рабочим раствором «Гумакса» с

дозой внесения раствора препарата, рассчитываемой с учетом уровня загрязнения и плотности почвы; далее проводили трехкратное рыхление почвы путем боронования и полив при норме расхода воды $1 \text{ дм}^3/\text{м}^2$. Обработанные в 8 %-ном растворе «Гумакса» семена ржи (*Secale cereale* L.) высевали гидравлическим способом при норме расхода $50 \text{ г}/\text{м}^2$.

Традиционный метод (3) включал однократное внесение навоза ($10 \text{ кг}/\text{м}^2$); двукратное внесение фосфогипса в качестве мелиоранта при смешанном варианте загрязнения (по $0,5 \text{ кг}/\text{м}^2$). Экспериментальные исследования по оценке эффективности рассматриваемых технологий проводили на базе аккредитованных лабораторий ТатНИПИ-нефть, КФУ, ГНУ Татарский НИИ АХП Россельхозакадемии.

Полевое обследование, отбор проб, подготовку проб к анализу выполняли по общепринятым методикам (ГОСТ). Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах в ходе эксперимента через 3, 20 и 55 сут проводили методом ИК-спектроскопии на приборе КН-1. Показатели биологической активности, фитопродуктивности почв, токсичности водных вытяжек (с использованием стандартных тест-объектов *Ceriodaphnia affinis*, *Paramecium caudatum*), агрохимические и микробиологические характеристики почв оценивали с помощью принятых в практике мониторинга методов (ГОСТ, РД, ПНДФ и др.). Все лабораторные эксперименты проводили не менее чем в трехкратной повторности. Статистическую обработку данных проводили с использованием пакета программ Statistica 8.0. Достоверность различий полученных результатов оценивали с использованием коэффициента Стьюдента ($P = 95 \%$), характеристики случайной составляющей погрешности измерения вычисляли по общепринятой схеме (Корн, Корн, 1978).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования агрохимических показателей почв (содержания подвижных форм фосфора и калия, валового и легкогидролизуемого, щелочно-гидролизуемого азота, гидролитической кислотности, органического вещества в расчете на углерод, рН солевой и водной вытяжки и гранулометрического состава) на всех модельных делянках сопоставимы, за исключением некоторого характерного снижения гидролитической кислотности и содержания углерода в ходе применения новых биотехнологий (1) и (2).

Одним из главных критериев очистки нефтезагрязненных почв от углеводородов нефти является снижение их содержания в почве в ходе рекультивационных мероприятий до достижения значения норматива ДОСНП, который для выщелоченных чернозёмов РТ составляет $2,9 \text{ г}/\text{кг}$ (Ибатуллин, Мутин и др., 2006; Об установлении регионального норматива..., 2009), либо до достижения фоновых уровней для данной территории. Согласно результатам предварительных опытов, фоновое содержание нефтепродуктов на изучаемой территории составило $1200 \pm 250 \text{ мг}/\text{кг}$. Для определения эффективности технологии рекультивации было проведено определение содержания нефтепродуктов на всех модельных делянках во времени в ходе рекультивационных мероприятий.

Моделирование загрязнения сернистой нефтью

По данным мониторинга нефтепродуктов в почвах при

моделировании слабого уровня загрязнения сернистой нефтью все три биотехнологии обеспечили эффективное снижение содержания нефтепродуктов в почве. Уже через 20 сут после загрязнения при использовании биотехнологий (1) и (2) содержание нефтепродуктов в почве снизилось до фонового уровня ($1200 \pm 250 \text{ мг}/\text{кг}$), а при традиционном методе (3) – до значения ДОСНП.

При среднем уровне загрязнения сернистой нефтью лучшие результаты получены при использовании технологий (1) и (2), обеспечивших снижение содержания нефтепродуктов до уровня ниже норматива ДОСНП через 55 сут после загрязнения. При традиционном методе рекультивации значение содержания нефтепродуктов к концу опыта было несколько выше ДОСНП.

При сильном уровне загрязнения сернистой нефтью выявлена большая эффективность использования биотехнологии (2); ненамного по эффективности уступает метод (1), а традиционный метод (3) не обеспечивает снижения содержания нефтепродуктов до нормативного уровня ДОСНП.

Моделирование смешанного нефтяного загрязнения

По данным мониторинга нефтепродуктов в почвах при моделировании загрязнения обводненной сернистой нефтью биотехнологии (1) и (2) в течение 55 сут обеспечили эффективное снижение содержания нефтепродуктов в почве до уровня значения ДОСНП. Использование метода (3) оказалось наиболее эффективным, т.к. содержание нефтепродуктов в почве за тот же промежуток времени снизилось практически до фонового уровня ($1426 \pm 297 \text{ мг}/\text{кг}$), что может быть связано с эффектом рассоления почвы в результате совместного внесения фосфогипса и навоза. Аналогичные результаты получены и на делянках при моделировании загрязнения обводненной девонской нефтью.

В случае смешанного нефтяного загрязнения возникает дополнительная проблема, связанная с необходимостью рассоления почвы. Полный анализ водной вытяжки почв на делянках со смешанным типом загрязнения выявляет хлоридный тип засоления почв ($[\text{Cl}^-] / [\text{SO}_4^{2-}] > 2$) и превышение содержания хлорид-сульфат-ионов относительно допустимых уровней при использовании изучаемых биотехнологий (1) и (2), что не согласуется с требованиями СНиП 2.06.03-85 (СНиП 2.06.03-85 Мелиоративные системы и сооружения). В связи с этим для обеспечения рассоления почв в ходе рекультивации с использованием изучаемых биотехнологий (1) и (2) необходимы дополнительные исследования по выбору мелиорантов с точки зрения их совместности с вносимыми средствами рекультивации и достигаемой эффективностью биотехнологий.

Результаты микробиологического мониторинга (численность углеводородокисляющих, гетеротрофных микроорганизмов и микромицетов, суммарная микробная биомасса, респираторная активность) свидетельствуют о более высоком уровне процессов деструкции углеводородов в вариантах с использованием альтернативных биотехнологий. Так, суммарная микробная биомасса в почве после рекультивации с использованием метода (1) выше, чем таковая для традиционного метода (3) в 1,33; 2,30 и 1,74 раз для слабого, среднего и сильного уровня загрязнения почвы сернистой нефтью, соответственно, и в 2,16 и 3,52 раз – для смешанного типа загрязнения сернистой и девонской нефтью, соответственно.

Для оценки токсичности и плодородия рекультивированных почв на всех экспериментальных делянках после завершения рекультивации разными методами в качестве тест-объекта были посеяны семена ржи (*Secale cereale* L.) Для учета биомассы и параметров развития по истечении 21 сут после появления всходов с каждой делянки срезали по 15 растений, измеряли их высоту и изучали внешний вид.

Ранее было показано (Ибатуллин, Мутин и др., 2006), что надежным индикатором токсичности и плодородия является показатель фитопродуктивности почв, оцениваемый как средняя фитомасса в расчете на одно растение по сухому веществу. Полученные результаты выявили практическую соизмеримость фитопродуктивности рекультивированных почв на делянках со слабым и средним уровнем нефтезагрязнения. По данным фитопродуктивности рекультивированных почв на делянках с сильным уровнем загрязнения сернистой нефтью и со смешанным типом загрязнения более эффективными оказались биотехнологии (1) и (2).

Наблюдения за развитием растений (средний рост срезаемых растений, морфологические параметры, всхожесть и т.д.) на рекультивированных почвах всех делянок показали наилучшие параметры развития растений в вариантах рекультивации с применением биотехнологий (1) и (2).

Определение токсичности водных вытяжек рекультивированных изучаемых почв в отношении стандартных тест-объектов (*Ceriodaphnia affinis*, *Paramecium caudatum*) показало отсутствие токсикологического воздействия на сопредельные среды и территории талых и дождевых вод с участков, содержащих нефтепродукты в концентрациях, достигнутых по завершению рекультивационных работ.

В завершение была проведена оценка экономической эффективности исследуемых методов рекультивации по затратам, связанным с внесением средств рекультивации (удобрений, препаратов, мелиоранта), т.к. затраты на проведение агротехнических мероприятий примерно одинаковы. Расчеты по приобретению и внесению средств рекультивации показали, что затраты на рекультивацию использованными методами (1)–(3) составляют 4070, 3690 и 6900 руб./га, соответственно. Следовательно, рассмотренные биотехнологии (1) и (2) экономически более выгодны (на 2830 и 3210 руб./га, соответственно), нежели применяемая традиционная технология (3).

Заключение

В работе представлен комплексный анализ результатов исследований возможности внедрения двух альтернативных биотехнологий: использование аборигенных микроорганизмов-деструкторов в сочетании с наносорбентом (1) и гуминовых веществ (2) для рекультивации нефтезагрязненных почв с разным уровнем загрязнения.

Для почв со слабым уровнем нефтяного загрязнения рекомендовано использование традиционного метода в связи с отсутствием различий в эффективности удаления нефтепродуктов из почвы и экологической безопасности исследованных методов.

Для более высоких уровней нефтяного загрязнения необходимо использование представленных биотехнологий (1) и (2), которые обеспечивают снижение содержания неф-

тепродуктов до уровня норматива ДОСНП за более короткий срок, а также восстановление свойств и плодородия рекультивированных почв.

Показано, что рекомендуемые биотехнологии экологически безопасны для сопредельных природных сред, а также менее затратны по сравнению с традиционным вариантом рекультивации почв.

Проведенное исследование водной вытяжки почв на делянках со смешанным типом загрязнения показывает целесообразность проведения дополнительных исследований по оптимизации расселения почв при рекультивации почв с использованием рекомендуемых биотехнологий.

Литература

Ибатуллин Р.Р., Мутин И.И., Исакова Н.М., Шайдуллина И.А., Сахабутдинов К.Г., Павлюк Н.В. Разработка норматива допустимого остаточного содержания нефти и продуктов её трансформации в почве (ДОСНП) для выщелоченных черноземов Республики Татарстан. *Интервал*. 2006. № 2. С. 6-10.

Ибатуллин Р.Р., Шайдуллина И.А., Латыпова В.З., Мутин И.И., Селивановская С.Ю. Оценка экологической эффективности мероприятий по рекультивации нефтезагрязненных земель. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2006. № 8. С. 14-18.

Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. Для научных работников и инженеров. М: Наука. 1978. 831 с.

Об установлении регионального норматива «Допустимое остаточное содержание нефти и продуктов ее трансформации в почве после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Республики Татарстан: приказ Министерства экологии и природных ресурсов РТ от 22.07.2009 № 786.

СНиП 2.06.03-85 Мелиоративные системы и сооружения.

ТУ 2458-001-09265941-2012 Органо-химические почвогрунты из твердых нефтешламов, обработанных гуминовым препаратом.

Яппаров А.Х., Яппаров И.А., Хабилов Н.Н., Ежкова А.М., Хидиятуллина А.Я., Дегтярева И.А. Технология получения экологически безопасной продукции сельского хозяйства при биорекультивации нефтезагрязненных почв аборигенными углеводородокисляющими микроорганизмами и наноструктурированными бентонитами. Казань: Изд-во Центра инновационных технологий. 2010. 220 с.

Сведения об авторах

Ильмира Атласовна Шайдуллина – старший научный сотрудник, канд. хим. наук

Николай Анатольевич Антонов – инженер

Диляра Ильхамовна Сибгатова – инженер

Татарский научно-исследовательский и проектный институт нефти (ТатНИПИнефть) ПАО «Татнефть»

423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. Мусы Джалиля, 32. Тел: (85594)78859.

Ахтам Хусаинович Яппаров – директор, доктор сел.-хоз. наук.

Ирина Александровна Дегтярева – зав. лабораторией агроэкологии и микробиологии, доктор биол. наук.

ГНУ Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения Россельхозакадемии
420059, г. Казань, ул. Оренбургский тракт, 20а

Венера Зиннатовна Латыпова – зав. кафедрой прикладной экологии, профессор, доктор хим. наук.

Эльвира Шамсуллаевна Гадиева – магистр
Казанский федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Окончание статьи И.А. Шайдуллиной, Н.А. Антонова, Д.И. Сибгатовой, А.Х. Яппарова, И.А. Дегтяревой, В.З. Латыповой, Э.Ш. Гадиевой «Исследование эффективности...»

Research of the Efficiency and Environmental Safety of Some Modern Methods for Remediation of Oil-Contaminated Soil

I.A. Shaydullina¹, N.A. Antonov¹, D.I. Sibgatova¹, A.Kh. Yapparov², I.A. Degtyareva², V.Z. Latypova³, E.Sh. Gadieva³

¹Tatar Oil Research and Design Institute (TatNIPIneft) PJSC Tatneft, Bugulma, Russia, e-mail: ecolog@tatnipi.ru

²Tatar Research Institute of Agrochemistry and Agrology, Kazan, Russia, e-mail: niiexp2@mail.ru

³Kazan (Volga region) Federal University, Kazan, Russia, e-mail: ecoanrt@yandex.ru

Abstract. Comprehensive field and laboratory research is conducted on the comparative analysis of the efficiency and environmental safety of new biotechnologies of oil-contaminated soil remediation. We used indigenous microorganisms-destroyers in conjunction with nanosorbent and humic substances, as well as conventional method based on manure introduction and performing agricultural activities on the example of leached black soil in Tatarstan. It was revealed that in case of high levels of oil pollution new biotechnologies are the most effective to reduce oil content in soil up to the value of environmentally acceptable residual oil and products of its transformation in a shorter time, as well as to restore soil fertility and improve soil properties.

Keywords: admissible residual oil content, remediation of oil-contaminated soil, indigenous microorganisms-destroyers, humates.

References

Ibatullin R.R., Mutin I.I., Iskhakova N.M., Shaydullina I.A., Sakhabutdinov K.G., Pavlyuk N.V. Development of the standart of permissible residual quantity of oil and products of its transformation in soil for leached chernozem of Tatarstan Republic. *Interval*. 2006. № 2. Pp. 6-10. (In Russian)

Ibatullin R.R., Shaydullina I.A., Latypova V.Z., Mutin I.I., Selivanovskaya S.Yu. Assessment of environmental effectiveness of the oil contaminated soil recultivation operations. *Zaschita okruzhayushey sredy v neftegazovom komplekse* [Environmental protection in the oil and gas sector]. 2006. № 8. Pp. 14-18. (In Russian)

Korn G., Korn T. Guidebook at math. For scientists and engineers. Moscow: Nauka. 1978. 831 p. (In Russian)

On establishing regional standards "Permissible residual oil and products of its transformation in the soil after the reclamation and other restoration works on the territory of the Republic of Tatarstan:

Order of the Ministry of Ecology and Natural Resources of the Republic of Tatarstan from 22.07.2009 № 786. (In Russian)

SNiP 2.06.03-85 Building rules: Drainage systems and facilities. (In Russian)

TU 2458-001-09265941-2012 Technical rules: Organo-chemical soil from solid sludge treated with humic substances. (In Russian)

Yapparov A.Kh., Yapparov I.A., Khabipov N.N., et al. Production technology of environmentally safety agricultural products in the bioremediation of oil-contaminated soil by indigenous hydrocarbon-oxidizing microorganisms and nanostructured bentonite. Kazan: Center for Innovative Publ. 2010. 220 p. (In Russian)

Information about authors

Il'mira A. Shaydullina – Senior Researcher, PhD (Chem.)

Nikolay A. Antonov – Engineer

Dilyara I. Sibgatova – Engineer

Tatar Oil Research and Design Institute (TatNIPIneft) PJSC Tatneft. 423236, Russia, Tatarstan Republic, Bugulma, M.Dzhaliya St., 32. Tel: +7(85594)78859

Akhtam Kh. Yapparov – Director, Doctor of Science (Agric.)

Irina A. Degtyareva – Head of the Laboratory of Agroecology and Microbiology, Doctor of Science (Biol.)

Tatar Research Institute of Agrochemistry and Agrology. 420059, Russia, Tatarstan Republic, Kazan, Orenburgskiy trakt, 20a

Venera Z. Latypova – Head of the Department of Applied Ecology, Professor, Doctor of Science (Chem.)

El'vira Sh. Gadieva – Master, Department of Applied Ecology Kazan (Volga region) Federal University, 420008, Russia, Tatarstan Republic, Kazan, Kremlevskaya St., 18