

Министерство образования Российской Федерации
Пермский государственный технический университет

**Ф.М. Кузнецов, С.А. Иларионов, В.В. Середин,
С.Ю. Иларионова**

**РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ
ПОЧВ**

Пермь 2000

УДК 504.06
К89

Рецензент: канд. техн. наук *Г.П. Шаманский*
(Научно-исследовательское проектное производ-
ственное предприятие по природоохранной дея-
тельности «Недра», г. Пермь)

Кузнецов Ф.М., Иларионов С.А., Середин В.В., Иларионова С.Ю.
К89 Рекультивация нефтезагрязненных почв /Перм. гос. техн. ун-т.
Пермь, 2000. 105 с.
ISBN 5-88151-254-5

Рассмотрены методы рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепро-
дуктами. Приведены и проанализированы результаты практических мероприятий по
рекультивации. Работа рассчитана на специалистов в области охраны окружающей
среды, научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов экологических
специальностей вузов.

ISBN 5-88151-254-5

© Кузнецов Ф.М.,
Иларионов С.А.,
Середин В.В.,
Иларионова С.Ю., 2000

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА	5
2. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ	16
2.1. Механические методы	16
2.2. Физико-химические методы	16
2.3. Агротехнические методы	34
2.4. Микробиологические методы.....	41
2.5. Фитомелиоративный метод.....	62
3. ОПЫТ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ НА ТЕРРИТОРИИ АО «НЕФТЕХИМИК»	67
3.1. Лабораторные исследования процесса рекультивации почв, загрязненных продуктами нефтехимического производства	68
3.1.1. Определение загрязняющих веществ в грунте.....	68
3.1.2. Агротехнические способы рекультивации.....	71
3.2. Рекультивация земель, загрязненных продуктами нефтехимического производства, в опытно- промышленных условиях	79
3.2.1. Характеристика механического состава почвы	79
3.2.2. Агрохимическая характеристика почвенных субстратов	81
3.2.3. Подготовка бакпрепарата для очистки загрязненной почвы	86
3.2.4. Выбор индикаторных соединений для оценки степени очистки.....	87
3.2.5. Технология и результаты очистки площадок, загрязненных бутиловым спиртом и его производными	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	95

ВВЕДЕНИЕ

Данные по запасам нефти и газа свидетельствуют об их относительно высоком содержании на земном шаре [97]. Так, на начало 1995 г. их величина составила: доказанных запасов нефти – 137 млрд. т, газа – 141 трлн. м³. Добыча нефти и газового конденсата за 1994 г. составила 3020 млн. т, газа – 2181 млрд. м³. Сравнение этих цифр с аналогичными за последующие годы показывает общую тенденцию: для запасов нефти, как и для ее добычи, характерна их достаточная стабильность.

Роль нефти, хотя и будет с течением времени снижаться, все же останется в ближайшие десятилетия весьма значимой для всего мира. Треть мировой добычи нефти приходится на Саудовскую Аравию, Россию и США. Еще одна треть приходится на восемь стран, вместе добывающих более 1 млрд. т. Снабжая народное хозяйство энергией, а людей теплом и светом, предприятия топливно-энергетического комплекса являются одновременно источником загрязнения среды обитания человека. Поэтому проблемы обеспечения экологической безопасности при развитии топливно-энергетического комплекса, и в первую очередь нефтегазового, имеют первостепенное значение для всей страны [67].

1. СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕННОСТИ ВОПРОСА

Серьезную опасность для окружающей среды представляет неудовлетворительное состояние промысловых нефтепроводов. Сейчас в эксплуатации находится около 350 тыс. км таких трубопроводов, на которых ежегодно происходит до 24 000 прорывов, «свищей» и других некатегорированных аварий. Это ведет к значительным потерям нефти и загрязнению почвы, воды и воздуха.

Так, потери нефти составляют примерно 3 % ее годовой добычи [46]. В 1995 – 1996 гг. годовая добыча нефти в России составляла 200 – 250 млн. т, значит, на почву ежегодно попадает до 6 млн. т нефти.

К числу наиболее серьезных аварий в 1995 – 1996 гг. относятся аварии на нефтепродуктопроводах Туймазы – Омск – Новосибирск с попаданием в р. Белая (потери около 1000 т нефти), авария на насосной станции нефтепровода Тихорецк – Лисичанск (вылито более 2000 т), на нефтепроводе Омск – Иркутск (215 т) и т.д. [37].

Большую угрозу экологической обстановке создают законсервированные разведочные скважины, пропускающие нефть и газ. Количество таких скважин превышает 7 тыс., и большинство из них принадлежит «Роскомнедра». На ликвидацию только аварийных скважин, которых насчитывается около 980, требуется порядка 250 млрд. рублей (в ценах 1994 г.) [67].

Серьезная ситуация складывается на нефтеперерабатывающих предприятиях, где наряду с локальными проливами нефтепродуктов наблюдаются значительные сбросы загрязненных углеводородами сточных вод. В 1995 г. в целом по отрасли они составили 317,4 млн. м³ [37].

Кроме того, в процессе наладки технологического оборудования и его эксплуатации в грунт попадает такое количество углеводородов, которое формирует техногенную залежь. Например, только на территории АО «ЛУКойл-Пермнефтеоргсинтез» выявлена залежь смеси, состоящей из бензина и дизельного топлива, залегающая на глубине 5-7 м, объемом до 600 000 м³. Эта смесь, распространяясь в массиве пород, вызывает интенсивное загрязнение грунтов, подземных вод и рек Пыж, Мулянка и Кама продуктами переработки нефти. Подобная картина сложилась также на Волгоградском, Горьковском и других нефтеперерабатывающих заводах.

В настоящее время в нефтедобывающей отрасли Пермской области эксплуатируется 100 нефтяных месторождений в 19 районах. В 1997 г. добыто 9,2 млн. т нефти, 410 млн. м³ попутного газа, 380 млн. м³ свободного газа [103]. Основную роль в нефтедобыче играют 17 месторождений, на которые приходится более 85% добытой нефти.

Экологическое воздействие на окружающую среду предприятий отрасли многогранно: нарушение и загрязнение земель, ухудшение качества подземных вод и водотоков, гибель наземных биоценозов.

Экологическая опасность предприятий заключается в большом количестве неорганизованных источников выбросов, ликвидация или очистка которых представляет сложную задачу. Отрасль насчитывает 2064 источника загрязнения, в том числе 834 организованных. Основными предприятиями – загрязнителями среды являются: ОАО «ЛУКойл-Пермнефть», ЗАО «ЛУКойл-Пермь».

Кроме того, нефтедобывающая отрасль имеет 47 водопользователей, использующих забираемую воду, в основном, для закачки в нефтяные горизонты с целью поддержки пластового давления. На водных объектах создаются аварийные ситуации при разливах и прорывах нефтепроводов, которых может быть до 1000 случаев в год и более.

Достаточно ощутимо загрязнение поверхностных водоемов на территориях предприятий нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли. Так, в НГДУ «Осинскнефть» из 21 пробы воды по содержанию нефтепродуктов не удовлетворяло нормам ПДК для рыбохозяйственных водоемов 10 проб, в том числе в одной пробе обнаружена концентрация нефтепродуктов 0,22 мг/л (4,4 ПДК).

В 1997 г. проведены работы по оценке состояния приповерхностной гидросферы на территории 15 месторождений нефти, расположенных в 6 районах области. Результаты обследования и данные лабораторных исследований свидетельствуют о том, что состояние подземных вод на территории большинства месторождений продолжает оставаться неблагополучным. Предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в речных водах превышены в бассейне р. Песьянка в 3-4 раза. В родниковых водах на этом месторождении содержание нефтепродуктов составило 0,34-1,15 мг/дм³. На Уньвинском месторождении максимальное содержание хлорид-ионов в отдельных родниках достигало 0,9 г/дм³, в поверхностных водотоках оно превысило ПДК.

На территориях Троельжанского, Кыласовского, Кокуйского месторождений нефти, расположенных в Кунгурском и Пермском районах, содержание нефтепродуктов в подземных водах превышает нормы в 2-3 раза. В скважинах водозабора «Усть-Турка», расположенных в пределах Кокуйского месторождения и используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения, установлено наличие фенола, превышающее нормы в 2-3 раза [103].

Причинами этого являются многочисленные очаги загрязнения поверхности почвы, возникающие при ремонтах скважин, прорывах нефтепроводов, утечке нефти через неисправную арматуру, некачественной ликвидации последствий аварийных ситуаций, сбросе загрязненных вод за обваловку с промплощадок скважин.

Основными видами отходов в процессе добычи и подготовки являются нефтешламы (3 класс опасности) и замазученные грунты, образующиеся при разливах нефти, в том числе при аварийных ситуациях. В 1997 г. на предприятиях нефтедобывающей отрасли образовалось более 3 тыс. т нефтешламов. Только 500 т из них использовано на производстве. В технологических амбараах и на временных площадках складирования накоплено более 6 тыс. т отходов. Для уменьшения воздействия накопленных отходов на окружающую среду подразделениями ОАО «ЛУКойл-Пермнефть» в течение года собрано и переработано 6917 т нефтепродуктов (в 1996 г. – 3272 т).

ООО «ЛУКойл-ПНОС» имеет на своем балансе очистные сооружения мощностью 139,4 млн. м³/год. Однако даже при нормативной очистке только в Воткинское водохранилище сбрасывается 7,3 т нефтепродуктов в год.

Содержание нефтепродуктов в подземных водах в районе ООО «ЛУКойл-ПНОС» повышенено: в аллювиальном горизонте более чем в 20 раз, в верхнепермском – в 3 раза по отношению к ПДК. Многолетнее загрязнение подземных вод на территории предприятия нефтью, как следствие, привело к сильному загрязнению р. Пыж нефтепродуктами.

В 1997 г. на предприятии выявлено 10 видов промышленных отходов производства в количестве 8544,25 т. Наибольший объем занимают нефтешламы – 3958 т. На территории предприятия их складировано 19 853 т.

Нефтеперерабатывающие предприятия загрязняют грунты и подземные воды в результате фильтрации нефтепродуктов из шламохранилищ. Например, с территории шламохранилища НГДУ «Полазнанефть» в р. Кама поступают десятки кубометров нефтепродуктов в сутки.

Влияние нефти и нефтепродуктов на окружающую среду носит не однозначный характер, а токсичность нефти и ее продуктов не всегда очевидна. Небольшие количества нефти иногда даже оказывают стимулирующее действие на рост растений. Нефть обладает лечебными свойствами и является питательной средой для ряда групп микроорганизмов. Она легче других токсичных веществ разлагается, поставляя в почву дополнительные органические соединения [101]. С другой стороны, на загрязненных почвах гибнут растения. Вода при попадании в нее нефти делается непригодной для жизни и хозяйственной деятельности человека, живые организмы, обитающие в загрязненной воде или выращенные на загрязненных почвах, теряют пищевые качества. Некоторые компоненты нефти обладают канцерогенным действием.

Особенностью нефти как загрязнителя природной среды является наличие сопутствующих веществ, без которых нефть в природе не существует. Сюда входят минерализованные пластовые и сточные воды, рассолы, соли щелочных металлов, сероводород, углеводородные газы, полициклические углеводороды, тяжелые и радиоактивные металлы и др. Вещества,

сопутствующие нефти, нередко оказывают более сильное негативное воздействие, чем сами углеводороды. Например, соленые пластовые воды хлоридного состава с минерализацией выше 50 г/дм³ приводят к засолению почв, пресных поверхностных и грунтовых вод. В окружающую среду при этом попадают в значительных количествах бром, йод, бор, стронций и другие неспецифические для почв вещества [101].

Содержание водорастворимых соединений в ловушке для сбора сточных вод (Пермское Прикамье):

Сухой остаток, г/л.....	53,772
pH.....	6,2
Анионы, мг/л:	
HCO ₃ ⁻	103,0
Cl ⁻	32194,0
SO ₄ ²⁻	1385,0
Катионы, мг/л:	
Na ⁺ +K ⁺	14119,0
Ca ²⁺	5089,0
Mg ²⁺	841,0
NH ₄ ⁺	0,7
Fe ²⁺	0,2
SiO ₂ , мг/л.....	2,0

Содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в ловушке для сточных вод (земляной амбар, Западная Сибирь), мг/л:

3,3-бензпирен	2,7
2,3-бензфлуорен	1,0
пирен	10,0
перилен	1,0
1,12-бензперилен	1,0
сумма ПАУ	15,7

Пропитанные нефтью почвы изменяют свой химический состав, свойства и структуру (табл. 1,2 и 3). Прежде всего, это сказывается на гумусовом горизонте: количество углерода в нем резко увеличивается, но битуминозное вещество значительно ухудшает качество почв как питательного субстрата для растений. Гидрофобные частицы нефти затрудняют поступление влаги к корням растений, что приводит к изменениям в их росте и развитии. Продукты трансформации нефти резко меняют состав углеродистых веществ, из которых слагается почвенный гумус.

Нефтяное загрязнение почв подавляет также фотосинтетическую активность растительных организмов. Исследованиями установлено, что относительно слабое загрязнение почвы нефтью (до 8 л/м²) не оказывает

спустя год отрицательного влияния на фотосинтетическую активность злаков, тогда как при высоких дозах (более 20 л/м²) в условиях, например, южной тайги даже через год растения не могут еще нормально развиваться на загрязненной почве [101].

Таблица 1

Содержание битуминозных веществ в почвах, загрязненных сточными водами, буровыми растворами, сырым конденсатом

Природные условия	Загрязнитель	Почвы (разрез)	Индекс горизонта	Глубина, см	Углеводороды, г/кг
Лесотундра Западной Сибири	Сточные воды	Торфяники (5М-14)	T1	0-12	13,8
			T2	12-31	60,6
			T3	31-68	14,9
			T4	80-90	8,9
	Буровые растворы	Торфянисто-подзолисто-глеевые (Бр-27)	T	0-9	11,7
			A2g	9-23	1,9
			A2Bg	23-41	0,4
	Сырой конденсат	Болотные торфяно-глеевые (2П-50)	T1	0-8	65,5
			T2	8-31	12,7
			G	31-50	0,5
Южная тайга Пермского Прикамья	Буровые растворы	Дерново-подзолистые (8211)	A0 A1A2 A2B B1g	0-6 6-8 18-41 41-68	1,1 6,8 3,2 <0,1

Таблица 2

Распределение битуминозных веществ в фоновых и загрязненных почвах (южная тайга Пермского Прикамья)

Почвы	Горизонт	Глубина, см	Битуминозные вещества, г/кг				Автор данных
			ГБ	ХБ	Сумма	ГБ/ХБ	
Дерново-подзолистые суглинистые фоновые	A1	6-10	0,05	0,4	0,45	0,1	Ю.И. Пиковский, 1981
	A2	10-34	0,1	0,1	0,2	1,0	
Дерново-подзолистые суглинистые (через 6 мес. после загрязнения)	A1	6-15	41,2	34,0	75,2	1,2	Е.М. Никифорова и др., 1986
	A2	15-28	16,8	12,1	28,9	1,4	

Нефть вызывает также массовую гибель почвенной мезофауны: через три дня после загрязнения большинство видов почвенных животных полностью исчезают или составляют не более 1% от контрольного количества. Наиболее токсичными для них оказываются легкие фракции нефти [110].

Таблица 3

Динамика распределения БВ в дерново-подзолистых почвах
разных частей ореола загрязнения
(южная тайга Пермского Прикамья)

Положение почвы в пределах ореола загрязнения	Генетический горизонт	Глубина, см	Битуминозные в-ва, г/кг почвы				Сумма ГБ+ХБ	Коэффициент аномальности (K_a)	
			ГБ		ХБ				
			1982	1985	1982	1985	1982	1985	
Ядро ореола загрязнения (1 м от источника загрязнения)	Anax A2 B1G B3G	6-15 15-28 49-83 101-120	41,2 16,8 1,6 0,4	4,0 4,0 0,9 0,6	34,0 25,0 2,7 0,6	27,0 10,0 1,0 2,0	75,2 28,9 4,3 1,0	31,0 29,0 10,8 2,5	342 361 12 5 141 362 164 13
«Барьерная» часть ореола загрязнения (200 м от источника загрязнения)	A0 A1 A2g B1G B2g	0-5 5-13 25-41 64-89 89-103	58,2 31,7 10,2 0,07 0,02	50,0 20,0 5,0 0,04 0,01	29,7 15,3 3,2 0,4 0,02	117,0 42,0 12,0 1,3 0,1	87,9 47,0 18,4 0,5 0,4	167,0 62,0 17,0 1,3 0,1	343 213 203 1,3 0,2 652 282 285 7 0,6

Многолетние исследования показали, что загрязнение почвы нефтью, ухудшение аэрации и обеспеченности микроорганизмов доступными элементами питания изменяют установившиеся взаимоотношения в комплексах педобионтов и снижают ферментативную активность почвы на длительное время [110]. Наблюдается угнетение различных групп микроорганизмов, фауны вплоть до полного уничтожения. Естественное восстановление этих нарушений идет медленно: относительно простое и бедное сообщество педобионтов формируется в течение 8-10 лет. Повышение численности бактерий, грибов, актиномицетов связано с участием их в процессе разложения нефти. Общей особенностью является большая скорость формирования микрофлоры и комплекса мелких членистоногих по сравнению с группировками крупных беспозвоночных животных.

Особенность нефтедобывающих районов – формирование обширных региональных геохимических полей повышенных концентраций органического углерода нефтяного происхождения. Это приводит к изменению состава и концентраций битуминозных веществ (БВ) и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах [101].

Содержание БВ в почвах разных частей геохимического поля может увеличиваться более чем на 3 порядка, а содержание ПАУ – на 6 порядков. В пределах общего регионального геохимического поля загрязнения вследствие выбросов нефти возникают высококонтрастные ореолы и потоки загрязнения, обладающие сложной пространственной структурой. Зо-

нальность новообразованных ореолов обусловлена закономерностями радиальной и латеральной миграции загрязняющих веществ, среди которых основную роль играет фракционирование загрязнителей, что определяет геохимическую дифференциацию наложенных ореолов. Среди других причин, определяющих общие особенности строения этих ореолов, наиболее важное значение имеют: а) свойства исходных почв и, соответственно, свойства элементарных геохимических ландшафтов; б) способы использования земель; в) образование новых геохимических ландшафтов (например, заметное усиление восстановительных процессов вплоть до возникновения вторичных супераквальных ландшафтов); г) наличие в ландшафтах геохимических барьера. В связи с этим скорость деградации нефти и активность самоочищения почвы в разных частях наложенного геохимического поля заметно различаются. Повышенной скоростью самоочищения от нефти и нефтепродуктов обладают верхние горизонты пахотных почв, приуроченных к аллювиальным и трансаллювиальным ландшафтам, наиболее низкой – почвы первичных и вторичных супераквальных ландшафтов. Но даже в легких пахотных почвах все горизонты, не подвергающиеся механической обработке (средняя и нижняя части профиля), устойчиво сохраняют органические загрязнители.

На основании исследований установлено, что загрязнение почвы нефтью и высокоминерализованными нефтепромысловыми сточными водами приводит к глубоким изменениям ее морфологических признаков, а также агрохимических, водо-физических и биологических свойств [68]. В загрязненных нефтью почвах содержание органического вещества увеличивается в 2 и более раза за счет углерода нефти. В почвах, загрязненных нефтепромысловыми сточными водами, повышается подвижность гумусовых веществ вследствие образования легкоподвижных гуматов Na. Благодаря этому, содержание гумуса в слое 0-10 см снижается более чем на 4%. Загрязнение почвы нефтью и минерализованными сточными водами приводит к повышению в ней концентрации подвижных соединений микроэлементов и вызывает резкое нарушение нормального биогеохимического круговорота веществ.

В целях диагностики негативных изменений свойств почв под влиянием нефти были изучены загрязненные нефтью почвы поймы р. Оби на территории Советского месторождения. Проводился сопряженный анализ серии разрезов: загрязненная почва – незагрязненная почва (фоновые аналоги), а также модельные опыты с искусственным загрязнением. Установлено, что под влиянием сорбции нефти и нефтепродуктов в почвах зоны загрязнения (аллювиально-дерново-глеевых, аллювиально-слоисто-глеевых) появляется обменный Na, легкорастворимые соли и увеличивается pH почвенного раствора. В загрязненных почвах значительно увеличивается отношение C/N до 20-40 (в фоновых почвах 11-13) и содержание негидролизуемого ос-

татка до 71-80%, в составе которого возрастает содержание N и P и на 9-10% понижается степень гумификации органического вещества [55].

Загрязнение дерново-подзолистой почвы невысокой 0,5 л/м² дозой нефти не оказывало существенного воздействия на развитие микроорганизмов, участвующих в превращении минерального азота, и активность ферментных процессов, протекающих в почве [42].

Загрязнение почвы нефтью в количестве 3,0 л/м² уже существенно влияет на микробиохимические процессы: вызывает активное развитие микроорганизмов основных эколого-трофических групп, ингибирует активность окислительно-восстановительных процессов, изменяет азотный режим почвы.

Установлено, что загрязнение почв нефтью приводит к изменению содержания почвенного раствора, уменьшению емкости поглощения и общего количества гуминовых и фульвокислот в составе гумуса, увеличению общего содержания углерода, отношения C/N и содержания нерастворимого остатка [100].

Создание анаэробных условий в почвах под влиянием нефти подавляет процесс нитрификации, способствует закреплению подвижных форм азота и изменяет численность микроорганизмов; в почвах, загрязненных нефтью, повышается содержание Co, Pb и Ni [123].

В случае загрязнения почв нефтепродуктами отмечается снижение показателей спектрального отражения почв. При содержании в почве нефтепродуктов до 2,5% показатели спектрального отражения определяются физико-химическими свойствами почв, при содержании нефтепродуктов от 2,5 до 10% резко снижаются абсолютные показатели спектрального отражения, снижается спектральный контраст. Дальнейшее увеличение содержания нефтепродуктов (> 10%) приводит к незначительному уменьшению спектрального отражения почв, спектральный контраст приближается к нулю. Регрессионный анализ аналитического материала позволил выделить информативные диапазоны и спектральные коэффициенты дистанционной индикации нефтяного загрязнения: показатели спектрального отражения в красной области спектра, спектральный контраст и интегральное отражение. Исследования показали возможность индикации степени загрязнения почв по абсолютным показателям спектрального отражения в видимом диапазоне электромагнитного спектра [21].

У растений, подвергшихся загрязнению, подавляется рост наземных и подземных частей, задерживается начало цветения, снижается способность к накоплению биомассы [19].

На скорость разложения и миграции нефти в профиле почв влияет окультуренность последних, так как интенсивная обработка усиливает микробиологическую активность в почвах и способствует более быстрому

разложению, выносу и испарению легких фракций нефти из профиля почв, т.е. их самоочищению.

В процессе самоочищения выделяют три этапа трансформации нефти в почвах. 1-й – от нескольких месяцев до 1,5 лет – физико-химическое разрушение нефти и затем микробиологические процессы. Прежде всего разрушаются метановые углеводороды. 2-й этап – 3-4 года – микробиологические процессы. К началу 3-го этапа в составе нефти остаются наиболее устойчивые высокомолекулярные соединения и полициклические структуры с 5-6 ядрами. Естественное разложение этих соединений в почве длится многие годы. Загрязнение почвы нефтью и нефтепродуктами приводит к интенсивной трансформации почвенно-геохимических процессов, происходит засоление, гудронизация, отакыривание и т.д.[\[102,49Ошибка! Источник ссылки не найден.,73\]](#).

Техногенное засоление приводит к развитию солонцового процесса. Наблюдается перестройка геохимических процессов во времени. Кроме того, в зависимости от ландшафтно-геохимических условий трансформация загрязненных почв меняется и в пространстве. Процессам геохимического преобразования почв сопутствуют механические нарушения почвенного покрова. Установлено, что полной саморегуляции геохимических нарушений не происходит. Таким образом, в сфере влияния потоков загрязнителей происходит замещение исходных почв устойчивыми техногенными модификациями. Нефтяное загрязнение приводит к глубокому изменению естественных биоценозов.

Наиболее эффективный метод рекультивации – интенсификация процессов естественного очищения почвы, активизация регенерации наиболее продуктивных биоценозов. Рекультивация должна проводиться в несколько этапов. 1-й этап – механические воздействия, улучшающие аэрацию почвы (рыхление, вспашка, дискование), использование торфа как адсорбента нефти. 2-й этап – регулирование водного режима и щелочно-кислотных условий, внесение удобрений и добавок, способствующих интенсивному развитию аборигенной почвенной микрофлоры, способствующих разложению высококипящих фракций нефти или внесению в нефтезагрязненную почву бактериальных препаратов, представляющих собой один или несколько активных штаммов-деструкторов, активно минерализующих углеводороды нефти. 3-й этап – фитомелиорация, которая основывается на посеве в загрязненную почву устойчивых аборигенных видов и интродуцентов для восстановления естественных фитоценозов.

В биодеградации нефти в почве важное место занимают грибы, водоросли и бактерии. Низкие дозы загрязнения незначительно снижают количество плесневых грибов. Увеличение концентрации нефти приводит к возрастанию их численности. Особенно устойчивы виды родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium rhizopus*. Внесение нефти в почву значительно увеличивает численность углеводородокисляющих дрожжей, представленных, в

основном, родом *Candida* [57]. Углеводороды нефти могут служить источником углеродного питания для вышеперечисленных видов. Из почвенных водорослей, устойчивых к нефти, выделяют следующие рода: *Chlorella*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Cylindrospermum*. Очень чувствительны к ней желто-зеленые и диатомовые водоросли [45, 117].

Кинетика минерализации восьми полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) из почвы и их распределение между улетучивающейся, экстрагируемой и неэкстрагируемой фракциями показала, что микрофлора почвы адаптируется и разлагает ПАУ. За 20 дней исчезает до 90 % низкомолекулярных ПАУ. За этот период исчезло <50% хризена, бензо(а)антрацена и бенз(а)пирена. Почва, ранее используемая для утилизации нефтепродуктов, быстрее разлагала меченный по ^{14}C бенз(а)пирен, чем естественная почва. При этом до 7% ПАУ улетучивалось в виде $^{14}\text{CO}_2$ [122].

Процесс постепенного изменения состава нефти в почвах во времени прослеживали по изменению содержания и состава ее групповых компонентов. Было показано, что быстрее других компонентов уменьшается относительное и абсолютное содержание метанонафтеноевой фракции. Эти углеводороды легче поддаются биодеградации, кроме того, они более растворимы в воде, что облегчает их вынос за пределы участков загрязнения. Одновременно в нефти увеличивается содержание смолистых веществ; относительное содержание нафеноароматической фракции и асфальтенов в нефти во времени менялось незначительно, хотя их абсолютное содержание в почве также снижается [89]. Наблюдения авторов показали, что во время инкубации нефти в почве происходит постепенное снижение содержания всех групп полициклических ароматических углеводородов. Наиболее быстро снижается содержание углеводородов с меньшим количеством ядер в структуре: нафталинов, бензфлуоренов, фенантренов, хризенов. Медленнее всего снижается содержание пиренов, которые являются, по-видимому, наиболее устойчивыми к разложению углеводородами данного класса.

Состав продуктов трансформации нефти зависит также и от состава нефти. В нефти Ярино-Каменноложского месторождения Пермской области в составе нафеноароматической фракции было определено значительное количество хризенов. Высоким содержанием хризенов характеризовались и продукты трансформации этой нефти через год после внесения в почву. Существенная роль в биодеградации нефти в почвах принадлежит микроорганизмам, причем наиболее высокая скорость деградации нефти была отмечена в весенне-летний период, т.е. в период максимальной биологической активности почвенной микрофлоры. Зимой скорость деградации нефти существенно снижается. По наблюдению А.А. Оборина с коллегами, в течение первых 12 месяцев содержание углеводородов в верхних горизонтах профиля снизилось на 65%; частично они перешли в нераство-

римые в органических растворителях продукты метаболизма нефти, которые остались на месте или просочились в нижние горизонты [73].

Следствием увеличения содержания в почве органического углерода явилось повышение численности микроорганизмов. Увеличивается численность всех физиологических групп микроорганизмов, за исключением целлюлозоразлагающих и нитрифицирующих бактерий. В среднем в составе микробных ассоциаций преобладали бактерии.

В почве, загрязненной нефтью, протекают процессы минерализации, что косвенно подтверждается многократным преобладанием численности бактерий, использующих минеральные формы азота, над числом бактерий, утилизирующих органический азот. В почве вырабатывается своеобразный компенсационный механизм ауторегуляции биохимических процессов [49**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Повышенная численность и активность почвенной микрофлоры были обнаружены не только в пропитанных нефтью горизонтах, но и в нижележащих частях почвенного профиля. Очевидно, стимуляция активности микроорганизмов в нижних горизонтах определяется продуктами метаболизма нефти, поступающими сюда с почвенным раствором.

2. ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ К РЕКУЛЬТИВАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Под рекультивацией понимается комплекс мер, направленных на восстановление природных объектов, нарушенных в результате природно-хозяйственной деятельности человека. При рекультивации природных объектов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, в частности почв, применяют, главным образом, следующие методы: механические, физико-химические, агротехнические, микробиологические и фитомелиоративные.

К сожалению, до настоящего времени не существует достаточно фундаментального научного обоснования рекультивации нефтеагрязненных земель. Поэтому ликвидация последствий нефтяных разливов в большинстве случаев проводится совершенно неприемлемыми устаревшими методами – выжиганием нефтеагрязненной земли, землеванием песком, транспортировкой загрязненной земли в отвалы, что способствует вторичному загрязнению окружающей среды.

2.1. Механические методы

Механическая очистка предусматривает сбор нефти и нефтепродуктов либо вручную, либо с помощью специальных машин и механизмов. Как правило, на первом этапе данного способа очистки производят локализацию пролитой нефти путем создания с помощью бульдозера земляного вала около метра высотой. После этого, если позволяют местные условия, рядом с местом разлива нефти оборудуют котлован-отстойник, который устилают нефтенепроницаемой пленкой. Затем из места локализации нефть перекачивают в котлован (который, как правило, обустраивают ниже по уровню места разлива), а из него ее либо отправляют на товарный склад, либо направляют на дальнейшую переработку. Согласно А.И. Булатову с соавт., степень механической очистки может достигать 80% [29].

Для отделения нефти от загрязненной почвы могут быть использованы центрифуги, которые также используются и для очистки буровых растворов от выбуренного шлама. В нашей стране для этих целей применяют центрифуги ОГШ-132 и ОГШ-502 с частотой вращения ротора 600 и 2560 об/мин соответственно. Производительность центрифуги ОГШ-132 составляет 100-200 м³/ч [98]. Использование данных центрифуг позволяет производить экологически чистый сбор твердых отходов.

2.2. Физико-химические методы

Физико-химические методы (диспергирование, гелеобразование, сорбция и др.) применяются для очистки от нефти как самостоятельно, так и в сочетании с другими способами (например, механическими). Широко используются сорбционные методы. В качестве сорбентов применяют

природные и синтетические адсорбционные материалы органической и неорганической природы. Методы поверхностной очистки от нефтяных загрязнений с помощью сорбентов весьма перспективны, так как эти методы просты в осуществлении, экологически безопасны и позволяют в дальнейшем легко утилизировать собранные нефтепродукты.

Для сорбции нефти и нефтепродуктов могут применяться такие вещества, как: торф, торфяной мох, бурый уголь, кокс, рисовая шелуха, кукурузная лузга, древесный опил, диатомовая земля, солома, сено, песок, резиновая крошка, активированный уголь, перлит, активированные угли, пемза, лигнин, тальк, снег (лед), меловой порошок, отходы текстильной промышленности, вермикулит, изопреновый каучук и некоторые другие материалы (табл. 4).

Таблица 4

Сорбционные материалы, используемые для сбора нефти и нефтепродуктов

№ п/п	Наименование сорбента	Природа сорбента	Сорбционные свойства	Литературный источник
1	2	3	4	5
1	Торф гранулированный	Органическое вещество естественного происхождения	1 : (1,3...1,7)	Данные авторов
2	Торф воздушно-сухой (влажный)	То же	1 : 4 1 : 0,7	То же
3	Солома	— " —	1 : (8...30)	То же
4	Целлюлоза фирмы "Conveel"	— " —	1 : (10...15)	[29]
5	Целлюлоза специально обработанная: а) ВБМ б) ВТ в) ВТМ	— " —	1 : 37 1 : 41 1 : 50	[104]
6	Аэрофонтанное волокно (АФС)	— " —	1 : (4...5)	[107]
7	Соцветия тростника	— " —	1 : (11...30)	[112]
8	Мох влажный	— " —	1 : 2	Данные авторов
9	«Иликор» – древесина, прошедшая пиролитическую обработку	Органическое вещество естественного происхождения, прошедшее специальную обработку	1 : (8,0...8,8)	[29]
10	Адсорбент марки НПИ – древесина, прошедшая специальную подготовку	То же	1 : 12	[95]

Окончание табл. 4

1	2	3	4	5
11	Композиционный материал, включающий древесные опилки, ацетат Na и расплав полиэтилена	Композиционный материал, включающий органические вещества естественного и искусственного происхождения	1 : (15...19)	[10]
12	Гранулы полиуретанового пенопласта	Органическое вещество искусственного происхождения	1 : 20 и более	[93]
13	«Пламилон»	То же	1 : 40	[51]
14	Изопреновый каучук	Органическое вещество искусственного происхождения	1 : 17	[29]
15	Карбомидный полимер	То же	1 : 60	[109]
16	Резиновая крошка	Композиционный материал, включающий вещества органической и неорганической природы	1 : (5...6)	[32]
17	Диатомовая земля	Неорганическое вещество естественного происхождения	1 : (1...3)	Данные авторов
18	Перлит	Неорганическое вещество, прошедшее специальную обработку	1 : (0,5...0,7)	[112]
19	Базальтовое волокно	Неорганическое вещество естественного происхождения	1 : (50...60)	[112]
20	Древесный уголь	Неорганическое вещество, полученное пиролитической обработкой	1 : (3...4)	Данные авторов

Особый практический интерес представляют сорбенты растительного происхождения (торф, опилки, ДВП и др.) ввиду их невысокой стоимости и значительного объема запасов. Сорбционная способность гранулированного торфа составляет 1,3 – 1,7 г/г, степень очистки – 60-88%. Для удаления нефтепродуктов с водной поверхности применяют соцветия тростника. Их сорбционная способность изменяется от 11 до 30 г нефти на 1 г тростниковых соцветий.

В качестве сорбентов используют также разнообразные отходы промышленных предприятий, которые весьма эффективны при сборе нефти с поверхности воды и почвы. Они имеют низкую стоимость и высокую нефтепоглощающую способность [112].

Существуют различные способы очистки загрязненного нефтепродуктами грунта с использованием сорбционных материалов. Например, в качестве адсорбента используют гидрофобизованные нефтепродуктами опилки. Методика очистки заключается в следующем: опилки смешивают с нефтезагрязненной почвой и затем в данную смесь подают воду и перемешивают. После данной процедуры опилки всплывают и их удаляют с поверхности воды. При этом очистка грунта достигает 97-98%. В качестве гидрофобизатора используется отработанное техническое масло [10].

Наиболее широкое применение на практике получили торф и различные его модификации, древесный опил, перлит и различные марки активированного угля. Отечественная промышленность производит следующие марки активированных углей – БАУ, КАД-йодный, СКТ, АГ-3, МД, АСГ-4, АДБ, БКЗ, АР-3, АГН, АГ-5, АЛ-3 и некоторые другие марки, которые можно применять для очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов.

Торф – природное образование органической природы, возникшее в результате отмирания и неполного разложения болотной растительности в условиях повышенной влажности и недостатка кислорода. Торф – многокомпонентная система, в состав которой входят как органические, так и минеральные вещества. В органическую часть торфа входят битумы, извлекаемые из торфа различными органическими растворителями. Они хорошо растворяются в воде и легко гидролизуются, кроме того, в состав торфа входят гуминовые и фульвокислоты, хорошо растворимые в щелочах и кислотах, соответственно, а также трудно поддающийся микробному разложению лигнин.

С 1980 года ОАО «Сургутнефтегаз» проводит работы по оценке токсичности нефтезагрязненных почв, изучению биодеградации разлитой нефти и ускорению этого процесса с помощью торфа [39]. Как известно [73], наиболее токсичны легкие фракции нефти, которые попадают в почву непосредственно в момент разлива. Поэтому очень важно нейтрализовать пролитую нефть как можно скорее. Торф является хорошим адсорбентом, наиболее дешевым и доступным в условиях ОАО «Сургутнефтегаз». Техническая рекультивация с использованием торфа проводится как в теплое время года, так и зимой. Она дает положительные результаты даже в тех случаях, когда загрязнение превышает 50 г нефти на 1 кг почвы. Для этого загрязненную территорию покрывают чистым торфом и разрыхляют парфиновую корку, образовавшуюся на ее поверхности.

Исследования хлороформенных экстрактов торфа, отобранного в районе Западно-Сургутского месторождения ОАО «Сургутнефтегаз», показали, что его органическая часть представляет систему, включающую различные структурно-групповые фракции. Доля метанонафтеновых углеводородов составляет 29,2%; нафеноароматических – 20,8%; смол – 28,5%; асфальтенов – 21,5%.

По данным ИК-спектроскопии, органическое вещество незагрязненного торфа характеризуется интенсивными поглощениями полос, ответственных за присутствие гетероэлементов: кислорода, азота, серы. Колебания карбонильной группы C=O на частоте 1170 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии насыщенных алифатических эфиров. «Плечо» в области 1720 см⁻¹, сопряженной с полосой поглощения при 1250 см⁻¹, свидетельствует о наличии ароматических эфиров, а также карбонильных соединений типа кетонов и альдегидов. Полоса поглощения при частоте 1290-1100 см⁻¹, а также при 1720-1740 см⁻¹ обусловлена присутствием карбонильных групп C=O.

Сложная природа органического вещества торфа, его химический состав предопределяют его замечательное свойство – сорбционную способность. Использование торфа в качестве сорбента техногенных выбросов определяется его микроструктурой и дисперсностью, пористостью, клетчатой структурой, высокой удельной поверхностью (до 200 м²/г).

Для выяснения специфики сорбции торфомохолишайниковых образований Среднего Приобья была проделана серия лабораторных и полевых экспериментов. В опытах использовалась нефть Западно-Сургутского месторождения. Анализ хлороформенных экстрактов сорбированной нефти свидетельствует о том, что при нагрузке нефти от 20 до 400 мл на 100 г торфа количество поглощенной нефти не превышает 25% от исходной нагрузки (табл. 5). Расчет показал, что одна весовая часть влажного торфа сорбирует 0,7 весовых частей нефти. Нефтепоглощающая способность мха при этой нагрузке и влажности составляет 2 весовые части нефти на 1 весовую часть мха. Количество определение сорбционной емкости воздушно-сухих образцов (при температуре 20 °C) показало, что 1 весовая часть их способна поглотить до 4 весовых частей нефти.

Таблица 5

Характеристика сорбционной способности торфа

Номер образца	Кол-во нефти, добавленной на 150 г влажного торфа, мл	Кол-во сорбированной нефти, мл	Коэффициент сорбции, %
1	20	5	25
2	40	10	25
3	80	20	25
4	160	40	25
5	400	80	20

Полученные данные показали, что гидрофильность торфа снижает его нефтепоглощающую способность. Для сорбции одной тонны нефти требуется около 1,5 тонны торфа естественной влажности или 250 кг сухого. Сорбционная емкость торфа может быть увеличена различными приемами: тепловой обработкой, добавкой водоотталкивающих агентов и т.д.

Данные тонкослойной хроматографии хлороформенных экстрактов указывают на специфическое поглощение, которое характеризуется сорбцией определенных углеводородов различных структурно-групповых фракций. Для влажных сорбентов характерно поглощение нафеноароматических структур и незначительного количества парафинонафтеновых. Оставшаяся несорбированной нефть, напротив, содержит долю фракции парафинонафтенов, характерную для исходной нефти. С учетом абиотических потерь можно говорить о четком делении метанонафтеновых углеводородов на сорбированные и несорбированные. Несорбированная нефть характеризуется почти полным отсутствием нафеноароматических углеводородов: их доля составляет 22-23%, что соответствует их количеству в органической составляющей торфа. При использовании воздушно-сухих образцов, наряду с увеличением количества сорбированных углеводородов, меняются и поглощенные структуры. Очевидно, разного размера поры сорбента способны сорбировать различные типы молекул углеводородов: как небольшие структуры типа н-алканов, так и стереохимически объемные типы смол. Обращает на себя внимание высокое содержание в сорбированной нефти петролейных и спиртобензольных смол, доля которых достигает 36,8 % (воздушно-сухой торф). Если учесть, что их доля в органической составляющей торфа достигает 28,5 %, то можно говорить о практически полном поглощении торфом смолисто-асфальтеновых фракций (табл. 6) [94].

Таблица 6
Структурно-групповой состав нефтей, обработанных сорбентами

Вариант опыта	Фракции, %				
	метано-нафтеновая	нафено-ароматическая	петролейные смолы	спиртобензольные смолы	асфальтены
Исходная нефть	71,8	16,0	9,2	5,7	3,1
Нефть, сорбированная влажным торфом	16,6	6,2	12,8	5,9	2,5
Нефть, сорбированная влажным мхом	6,8	77,4	7,5	4,1	2,1
Нефть, сорбированная сухим торфом	32,0	29,1	33,2	3,6	4,5
Нефть, сорбированная сухим мхом	41,8	32,8	12,4	6,6	6,3
Несорбированная нефть (влажный мох)	64,7	22,2	13,1	—	—
Несорбированная нефть	57,8	23,3	18,9	—	—
Спиртобензольный экстракт из торфа (0-10 см)	29,2	20,8	28,5	7,6	21,5

Изменение оптических плотностей полос поглощения, соответствующих колебанию содержания метильных CH_3 (1380 см^{-1}) и метиленовых CH_2 (720 см^{-1} , 1466 см^{-1}) групп, свидетельствует о преимущественной сорбции длинноцепочечных разветвленных структур типа изопарафинов $\text{C}_{17}\text{-C}_{30}$ конденсированных алкилированных нафтенов. Наряду с этим наблюдается повышение в 2 раза оптической плотности полос поглощения при частоте 1610 см^{-1} (сумма ароматических соединений) в исследованных вариантах. Исходя из подобных изменений, можно говорить о сорбции стойких к разложению полициклических ароматических углеводородов (табл. 7).

Таблица 7
Характеристика ИКС сорбированных нефтей

Вариант опыта	Длина волн, см^{-1}									
	720	750	815	875	1170	1250	1380	1460	1710-1720	1730-1740
Исходная нефть	0,12	0,10	0,05	0,04	0,05	не обн.	0,35	0,66	0,04	0,01
Влажный торф	0,12	0,11	0,08	0,05	0,07	0,09	0,45	0,89	0,08	0,03
Влажный мох	0,10	0,08	0,06	0,03	0,07	0,08	0,39	0,80	0,07	0,07
Сухой торф	0,14	0,10	0,09	0,06	0,09	0,09	0,45	0,87	0,07	0,03
Сухой мох	0,13	0,10	0,07	0,05	0,07	0,08	0,40	0,85	0,06	0,04

Сорбция полициклических ароматических углеводородов типа 3,4-бензпирена была подтверждена и полевыми исследованиями. При полной нефтенасыщенности торфа концентрация 3,4-бензпирена в нем может достигать 8,5-9 тыс. мкг/кг образца. Если учесть, что исходная нефть содержит порядка 16 тыс. мкг 3,4-бензпирена на 1 кг нефти, то о торфе можно говорить как о наиболее дешевом и эффективном материале, способном сорбировать канцерогенные вещества.

Микробиологические исследования торфа показали, что многообразие органических соединений, наличие необходимых минеральных компонентов и достаточная влажность обусловливают микрофлору, более богатую, по сравнению с микрофлорой песчано-подзолистых почв того же района. Наиболее существенными чертами торфяников являются высокий углеводородокисляющий потенциал, на порядок превышающий таковой в минеральной почве (табл. 8), а также высокая адсорбционная способность торфа к бактериальной микрофлоре.

Понятно, что климатические условия в северной тайге влияют на микробный ценоз, но, как показали исследования, торфяно-болотные почвы являются достаточно благоприятной средой для определенных групп микроорганизмов. Причем разнообразие и активность микробного населения торфяников определяются степенью разложения торфа.

Таблица 8

Содержание основных групп микроорганизмов в исследуемых почвах

Объект исследований	Кол-во микроорганизмов, тыс. на 1 г абсолютно сухой почвы			
	гетеротрофные	споровые	грибы	углеводородокисляющие
Песчано-подзолистые почвы на глубине				
0-5 см	270	0,13	49,0	0,2
5-25 см	8,3	0,046	15,0	0,045
Торфяная почва на глубине				
0-8 см	2500	0,1	24,0	4,5
8-32 см	500	0,01	26,0	1,4

Основную массу микроорганизмов составляют неспороносные бактерии. Деятельность споровых подавлена, несмотря на высокую численность бацилл (до 90%), они находятся в неактивном состоянии. Торф как питательная среда удовлетворяет потребности грибов в органическом веществе, но избыточная влажность и недостаток кислорода сдерживает их развитие. Что касается дрожжей, то низкое значение pH и высокое содержание малоразложившихся растительных остатков благоприятны для их развития.

Материал растительного происхождения широко используется для изготовления различных сорбентов.

Так, американская фирма «Conveel» производит армированный пластмассовой сеткой материал, основой которого служит целлюлоза растительного происхождения. Данный материал способен адсорбировать 10-15-кратное количество сырой нефти.

Волокнистые модифицированные адсорбенты растительного происхождения марки ВБМ, ВТ и ВТМ, обладающие замечательной адсорбционной способностью, описал в своей работе А.Б. Сулейманов и др. [104].

В Англии разработан гидрофобный сорбент на основе специально обработанного древесного волокна, который выпускается в виде матов.

Томским Институтом химии нефти СО РАН изготовлены адсорбенты марки НПМ, которые предназначены для поглощения нефти, нефтепродуктов и радиужных пленок с поверхности воды и ее очистки от растворенных нефтепродуктов при авариях на нефтепроводах. Адсорбенты выпускаются в следующих модификациях: 1) нефтепоглощающие маты НПМ-3 и НПМ-8, которые армированы пропиленовыми волокнами и используются в качестве плавающих нефтепоглощающих боновых заграждений (траплов); данные траплы снабжены петлями и набором быстроразъемных креплений; 2) салфетки марки НПМ-2,5 и НПМ-1,4, предназначенные для сбора нефти и нефтепродуктов вручную при малых порывах; 3) рулонный ма-

териал для изготовления нефтепоглощающих средств на месте применения. Сорбционная емкость данного материала составляет 12 кг нефти на 1 кг адсорбента. Адсорбент допускает 10 циклов регенерации [95].

В качестве сорбента предлагается использовать также волокно, подвергнутое аэрофонтанной сушке (АФС), представляющее собой объемную массу, состоящую из мельчайших волокон жгутовой свивки. Волокно получают путем переработки осадка сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности. С этой целью частично обезвоженный осадок измельчают и высушивают в фонтанной струе горячего (120-140 °C) воздуха до влажности 3-4%.

Техническая характеристика:

Зольность по каолину, %	5-15
Водородный показатель (рН)	6,5-7,0
Содержание смолы, %	1-2
Объемная масса, г/см ³	0,25-0,3
Остаток на сетке № 2,5, %	7,0
Водопоглощение в течение двух часов, %	180
Коэффициент поглощения нефтепродуктов	4-5

Благодаря горячей обработке и присутствию каолина, в составе сорбента жгутики волокна приобретают структурную стабильность и упругость, что позволяет легко распылять сорбент по нефтезагрязненной поверхности. Наличие смолы придает волокну гидрофобность и плавучесть.

Сорбент распыляют по загрязненной поверхности почвы или водоема. Адсорбция нефтепродуктов происходит в течение 30-60 с. Пропитанное нефтью волокно легко собирается любым механическим способом, прессуется в брикеты и утилизируется.

Использование предлагаемого сорбента облегчает процесс удаления нефтяных углеводородов с поверхности водоемов и почвы [107].

Среди обширного класса сорбентов наиболее эффективными для удаления с поверхности органических загрязнителей являются искусственные сорбенты многоразового пользования с высокоразвитой открыто-пористой структурой. К таким материалам относится, например, сорбент, созданный на основе карбамидного олигомера, специальным способом вспененного и превращенного в поропласт с высокоразвитой межфазной поверхностью. Он обладает отличными олеофильными свойствами, высокой сорбционной способностью, 1 грамм такого сорбента может поглощать до 60 г нефти и нефтепродуктов; скорость сорбирования зависит от плотности сорбента и вязкости нефтепродукта и составляет от нескольких минут до 1-2 часов. Сорбент позволяет путем отжима извлекать до 97 % собранного нефтепродукта с целью его дальнейшей утилизации [109].

К минеральным сорбентам относятся перлит, вермикулит, цеолит и др. Для улучшения сорбционных свойств, как правило, их модифицируют. Так, обработанный кремнийорганическими соединениями перлит эффективно собирает нефть в концентрации от 6 до 9 г/г. По отношению к легким нефтепродуктам сорбционная емкость гидрофобизированного базальтового волокна достигает 50-60 г/г. Эти сорбенты рекомендовано использовать для ликвидации нефтяных пленок с водных поверхностей [112].

Твердые синтетические полимерные сорбенты (пенополиуретан, различные смолы) состоят из частиц, содержащих открытые поверхностные поры, которые способны удерживать углеводороды, и закрытые внутренние поры, придающие частицам хорошую плавучесть. Такие сорбенты не поглощают воду, но способны поглотить 2-5-кратный объем углеводородов [46, 81].

Существуют составы, облегчающие удаление нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов с помощью механических приспособлений, сорбентов или другими способами. Для этого используют собиратели на основе ПАВ, которые концентрируют идерживают нефтяную пленку на минимальной площади, увеличивая ее толщину. При нанесении на нефтяную пленку определенного количества водной эмульсии этого вещества наблюдается сокращение площади нефтяного пятна.

Данные препараты обычно содержат оксиэтилированные жирные спирты C₁₀-C₂₀ и техническое масло. Их смесь позволяет получить качественно иной препарат, чем исходные вещества, при этом спирты обеспечивают высокое поверхностное натяжение, а масло уменьшает растворимость в воде, способствуя увеличению времени, в течение которого препарат способен эффективно сокращать площадь загрязнения [15]. За счет сочетания физико-химических свойств веществ, входящих в состав препарата, он позволяет локализовать на поверхности воды тонкую (0,01-0,4 мм) нефтяную пленку, увеличив ее толщину до 5-6 мм и многократно (в 60-70 раз) уменьшив первоначальную площадь загрязнения, и поддерживать ее в этом состоянии не менее 2 суток. Для усиления эффективности препарата в его состав вводят жирные спирты C₆-C₉ (20-25 %) [3] либо оксиэтилированные жирные кислоты C₁₁-C₁₇ [15], а также варьируют соотношение составляющих его компонентов.

Базальтовое волокно при определенной модификации может применяться для сорбции нефти и нефтепродуктов. Так, был приготовлен сорбент на основе неорганического базальтового волокна и гидрофобизирующей добавки при соотношении компонентов 85-98 и 2-15 вес. % соответственно. Сорбент получают механическим смешением базальтового волокна и кремнийорганических или органических гидрофобизирующих соединений. При механическом смешении компонентов происходят физико-механические превращения и некоторые химические процессы, которые практически трудно выявить. Базальтовое волокно имеет следующий хи-

мический состав, вес.%: SiO_2 – 49,5-50,5; TiO_2 – 1,1-1,6; Al_2O_3 – 14,5-15,5; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ – 2,8-3,5; $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ – 14,3-15,3; SO_3 не более 0,3; CaO – 8,5-9,5; MgO – 4,8-5,6 и H_2O – 0,2. Исходное базальтовое волокно хорошо пропитывается водой и имеет следующие физико-химические свойства: гидрофобность 0%, рН 3,4-5,17. Сравнение сорбента на основе базальтового волокна с другими волокнистыми сорбентами показывает, что он обладает существенно большей сорбционной способностью, чем другие известные сорбенты. Кроме того, он может быть использован многократно [1].

В некоторых случаях нефтяную пленку на водной поверхности собирают путем напыления порошкообразных частиц песка, имеющих размеры 0,01-0,5 мм, и шлаковой пемзы размером 0,05-0,5 мм. При неподвижном состоянии воды нефть со слоями порошков песка и пемзы собирают механически с поверхности воды. При движении воды нефть погружается на дно водоема. Пылевидные частицы лучше держатся на поверхности нефтяной пленки, успевая впитать тонкую пленку на воде полностью. Более крупные частицы необходимы в случае разлива толстого слоя нефти, так как они поглощают нефть интенсивнее из-за более развитой пористости. Данный способ, по сравнению с известными, обеспечивает очистку воды от нефти предварительно неподготовленными неорганическими сорбентами, что удешевляет процесс очистки [13].

Для сбора пролитого масла или маслообразного продукта можно использовать рыхлую или крупчатую снежную массу. Пролитое масло покрывают слоем снежной массы высотой в 2-3 см. Рыхлый слой снежной массы слегка утрамбовывают, чтобы улучшить контакт масла со снежной массой. Дают снежной массе некоторое время для пропитки маслом, после чего ее перемешивают. Обработку масла указанным способом ведут до тех пор, пока большая часть снежной массы не пропитается маслом, после чего ее собирают в отдельную емкость, нагревают и отделяют выделившийся слой масла [8].

Для удаления нефтепродуктов с поверхности воды используют способность частиц нефти двигаться в электрическом поле. Для нефтепродуктов характерно присутствие в них активных серосодержащих соединений и некоторого количества соединений с полярными группами, благодаря которым осуществляется движение частиц в электрическом поле [90].

Возможность электрохимического удаления нефти из глинистых грунтов изучалась на тирлянском каолине [61]. Было установлено, что электрохимическая миграция нефти в образце одинакового минерального состава происходит по-разному. Из полученных данных следует, что нефть удаляется из катодной, средней и анодной зоны образца. Если начальная концентрация нефти составляет 5 %, то под действием постоянного электрического тока удаляется примерно половина нефти, а с начальным содержанием 10% нефти удаляется 40 %, причем из средней и анодной зон нефти удаляется меньше, чем из катодной.

Очистку поверхности воды и почвы от нефти также можно осуществлять природными и синтетическими сорбционными веществами неорганической природы. Из природных сорбентов в водоочистке широко применяются дисперсные кремнеземы, слоистые и слоисто-ленточные силикаты, каркасные силикаты, асBESTы, бокситы, доломиты, магнезиты, перлиты и некоторые другие сорбенты.

Дисперсные кремнеземы представлены такими природными материалами, как диатомиты, трепелы и опоки, отличающиеся друг от друга происхождением и физико-химическими свойствами.

Слоистые и слоисто-пленочные силикаты: тальк, гидрослюдя, каспинит, вермикулит и некоторые другие.

К каркасным силикатам, или цеолитам (алюмосиликаты) относятся вещества, которые содержат в своем составе окислы щелочных и щелочноzemельных металлов и отличающиеся от других сорбционных материалов строго регуляторной структурой пор, в обычных условиях заполненных молекулами воды. Основными природными цеолитами являются шабазит, морденит и клиноптилоллит. После обработки цеолитов кремнийорганическими соединениями они хорошо сорбируют нефть и нефтепродукты. Удаление пленки нефти с поверхности воды можно легко осуществить с помощью модифицированных перлита, вермикулита, абсидана и других цеолитов. Так, например, А.Я. Демидиенко и В.М. Демурджан использовали композицию веществ, в которую входил клиноптилоллит для детоксикации почв со слабым загрязнением [41].

Для сорбции нефти широко используют и искусственно синтезированные вещества. Это такие полимерные вещества как губчатый пенополиуретан, который хорошо сорбирует углеводороды нефти и продолжает плавать на поверхности воды в таком состоянии [72].

На некоторых предприятиях США для удаления нефти с поверхности воды используют хлопья полиуретановой пены, которая в дальнейшем собирается и отжимается с помощью специального устройства [93].

Хорошими сорбционными свойствами обладают такие полимерные материалы, как вспененные полистироловые гранулы или фенолформальдегидная стружка. Одни из лучших показателей в сорбции нефти были продемонстрированы для материала пламилод, который представляет собой специально изготовленную пластмассу. Данный материал может впитывать в себя до 1т нефти на 40-130 кг собственного веса [51].

Разработан метод обезвреживания жидких и твердых углеводородов путем введения в смесь портландцемента, при этом образуется состав, который затем подвергают сушке. При этом углеводороды оказываются как бы покрытыми слоем цемента, изолирующим данный состав от соприкосновения с окружающей средой. Далее происходит застывание цемента в виде формы, которая придается смеси на начальном этапе перемешивания [85Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Другим способом связывания нефти и нефтепродуктов и превращения их в твердые образования является смешивание с известковой вяжущей пастой на водной основе. Полученную смесь формируют в блоки удобных для последующей транспортировки или захоронения размеров и выдерживают до затвердения, в результате чего достигается капсулирование экологически вредных веществ в твердой цементирующей массе [85].

Существуют способы отверждения нефти и нефтепродуктов путем добавки отвердителя, например, нетоксичной окиси хрома, образующейся при термическом разложении двухромовокислого аммония [7]. Окись хрома рассыпается по поверхности отверждаемой жидкости. Благодаря сильно развитой структуре поверхности окись хрома поглощает в себя нефть, нефтепродукты и растительные масла. Для отверждения 100 г нефти требуется в среднем 30 г порошкообразной или 11 г волокнистой окиси хрома.

В Сибирском институте химии нефти СО РАН (г. Томск) разработана технология получения высокоэффективных адсорбентов на основе ультрадисперсных порошков. Данные адсорбенты созданы на основе окиси алюминия и имеют неравновесную кристаллическую структуру, развитую поверхность и способны эффективно и быстро адсорбировать из воды органические вещества, нефтепродукты, тяжелые металлы, радионуклиды, галогены и другие вещества. Кроме того, эти адсорбенты обладают способностью коагулировать и осаждать коллоидные частицы железа, неорганических примесей и эмульсии органических веществ и нефтепродуктов в водной среде [95].

Для ликвидации буровых отходов, которые могут содержать несколько десятков граммов нефти на килограмм отходов, применяют метод отверждения с последующим их захоронением или использованием в качестве строительного материала либо в качестве удобрения при внесении в отходы соответствующих микро- и макроэлементов. Для отверждения буровых отходов используют такие вещества, как жидкое стекло, гипс, фенолформальдегидные смолы и некоторые другие вещества, способные образовывать твердые смеси, прочность которых через трое суток должна составлять 0,1 МПа. Такая прочность должна выдерживать нагрузку автомашины или трактора. В практической деятельности для отверждения буровых отходов, как правило, используют те вещества, которые есть на предприятии в достаточном количестве. Таким доступным веществом является портландцемент. Для процесса отверждения буровых отходов его вносят не менее 10 % от обрабатываемой массы. Процессы отверждения ускоряются, если к реакционной смеси добавлять полизлектролиты – поваренную соль, хлористый калий, кальцинированную соль и некоторые другие соединения [28]. Отверждение буровых растворов можно осуществить по методу, разработанному в ВНИИКРНефть, который основан на внесении в буровые отходы глинистого раствора, формальдегидной смолы ТС-10, формалина или уротропина, в результате чего образуется фенолоальдегидноглинистая пластмасса, кото-

рая не растворяется в воде и устойчива к коррозии в водных растворах солей одновалентных металлов [54]. Как показали исследования по изучению процессов отверждения буровых отходов, добавление к ним барита и минеральных солей ускоряет данный процесс и увеличивает прочность отвердевшей массы, в то время как полимерные и органические реагенты (КМЦ, УЩР, КССБ) замедляют отверждение и снижают прочность полученного материала. Использование для процесса отверждения портландцемента и мочевинофенолформальдегидных смол приводит к значительному расходу вяжущих средств и к увеличению срока отверждения. Данные недостатки отсутствуют, если в качестве связывающего агента использовать полиуретановые смолы. При взаимодействии этих смол с водной массой отходов образуется вначале резиноподобная пластическая масса, которая с течением времени приобретает прочность камня. Скорость отверждения такой массы зависит в первую очередь от концентрации реагента и, во-вторых, от значения температуры протекания реакции полимеризации. Например, при 25 °C время завершения полимеризации глинистого раствора с добавлением 3 об.% реагента составляет 14,5 мин, при 50 °C оно равно 4,2 мин, а при 70 °C – всего лишь 1,5 мин. Один из реагентов класса полиуретановых смол был испытан на буровой Уфимской УБР для ликвидации 1220 кг/м³ с содержанием КМЦ – 1,2%; Na₂CO₃ – 1,5%; УЩР – 2,7%; нефти – 5,4%. Реагент подавали в амбар при расходе 3-4 л/мин и перемешивали смесь цементировочным агрегатом. Количество вносимого реагента составляло 2% от объема цементируемой массы. В течение 40 мин происходило образование резиноподобной массы, а через пять суток данная масса затвердевала и достигала прочности 0,1 МПа. После чего котлован засыпали грунтом и передавали пользователю земли [50]. Для отверждения буровых отходов, содержащих нефть и нефтепродукты, можно использовать карбамидную смолу с добавлением в качестве отвердителя двойного суперфосфата. Наибольшая прочность отверженного материала наблюдалась через 21 сут. при содержании карбамидной композиции (смола–отвердитель 1:1) в количестве 5-6% [116].

Одной из важных проблем в ликвидации последствий широкомасштабного бурения нефтяных скважин являются котлованы-отстойники, которые также называют земляными амбарами, служащие для сбора и аккумуляции твердых и жидкых буровых отходов. До сих пор ликвидация котлованов производится путем засыпки их минеральным грунтом. Однако данный способ не только не улучшает экологическую обстановку, а напротив, сильно загрязняет окружающую среду. В научной литературе приводятся различные способы ликвидации шламовых амбаров. Так, польские исследователи запатентовали способ ликвидации шламовых амбаров путем нейтрализации и отверждения буровых отходов. Обработка амбара осуществлялась следующим образом: к жидким шламовым отходам добавляли 0,05-3,0% адсорбента, в качестве которого использовали диатомит, активированный уголь, окись алюминия или инфузорную землю; 0,2-15,0%

коагулянта (известь-пушонка, сульфат железа или алюминия) и 1,0-35,0% минерального вещества (летучая зола, содержащая до 25% оксида алюминия и до 48% оксида кальция) и 0,5-10,0% (гипс, жидкое стекло, цемент и мочевинная смола) [30]. Одним из самых основных свойств, которым должен обладать сорбент, применяемый для очистки нефтезагрязненных объектов, является его гидрофобность. Таким свойством обладает, например, древесный уголь и пиролитические отходы целлюлозно-бумажной промышленности. При пиролизе отходов древесины на лесокомбинате «Балыкес» г. Нефтеюганска производят пиролитический продукт, обладающий хорошими сорбционными свойствами в отношении углеводородов нефти. Подобный сорбционный материал, названный «Илокор», описывает в своей монографии А.И. Булатов с коллегами [29]. Это продукт пиролиза отходов древесины, полученный по известной технологии и представляющий собой полидисперсный порошок с размерами частиц 0,3-0,7 мм. Его сорбционная емкость составляет 8,0-8,8 г нефти на 1 г сорбента. Получены две модификации данного препарата: «Эколан» и «Илокор-био». Эти сорбенты обладают не только хорошими сорбционными свойствами, их применение способствует быстрому восстановлению любого типа нефтезагрязненных почв. Так, при внесении в нефтезагрязненную почву с нагрузкой нефти 50 л/м² препарата «Эколан» в количестве 20 кг/м² происходило практически полное восстановление ее плодородия. Для восстановления выщелоченных черноземов потребовалось 3-4 мес., а для серых лесостепных почв - 7-8 лет. По мнению авторов, при внесении в загрязненную почву данного препарата резко снижается токсичность почвы, благодаря сорбции легких фракций нефти. По-видимому, «Эколан» хорошо сорбирует данные фракции.

Дешевый и экологически чистый препарат «Эконафт» был разработан фирмой «Инство» [92]. Расход этого вещества для обезвреживания нефтемаслоотходов составляет 0,3-1,0 т на 1 т отходов, в зависимости от степени загрязнения. После смешения препарата с загрязненной землей или другими нефтемаслоотходами процесс адсорбции завершается через 30-40 минут. При этом утилизируемый материал приобретает вид гранул, прочный наружный слой которых герметизирует и обезвреживает адсорбированные жидкие загрязнения и изолирует их тем самым от земли. Полученные гранулы не смачиваются водой, морозоустойчивы и стойки при хранении. Смешанные с землей гранулы могут быть использованы в качестве наполнителя в производстве строительных и дорожных материалов.

Для очистки почвы от легких и средних по молекулярному весу углеводородов предложен термический способ, при котором в пробуренную скважину впускают горячую смесь инертного газа и воздуха, затем ее поджигают, а продукты сгорания углеводородов откачивают на поверхность почвы в куполообразное защитное устройство, в котором они обезвреживаются и выбрасываются в атмосферу [130].

В качестве сорбентов для сбора нефти могут быть применены отходы промышленных предприятий. Были исследованы отходы: древесноволокнистая плита, опилки, шелуха овса, куриные перья, упаковочные ячейки для куриных яиц, резиновая крошка, текстильный горошек. При этом оценивались такие показатели, как нефтепоглотительная способность, нефтеотдача, плавучесть, утилизация, транспортабельность, возможность сбора, поглощение воды, скорость впитывания, стоимость. Предельную сорбционную емкость сорбентов определяли по формуле

$$S_{\max} = \frac{m_2 - m_1}{m_1},$$

где m_1 и m_2 – масса сорбентов соответственно до и после сорбции.

Испытания проводили как при положительных, так и при отрицательных температурах. В опытах использовали нефть вязкостью 4,2 МПа и плотностью 0,8343 г/см³, с содержанием асфальтенов 4,8%, парафина 2,7%. Исследования позволили установить, что максимальной поглотительной способностью обладает текстильный горошек.

Для обезвреживания почвы, загрязненной значительным количеством нефтепродуктов, её снимают с загрязненного участка и после предварительного нагрева горячими газами пропускают через горелку обрабатывающей установки. В ней из почвы отсасывают в виде паров около 95% присутствующих в ней углеводородов, которые направляются в отделение конденсации для превращения в жидкий нефтепродукт [86]. Из камеры горения почву перегружают в камеру дожигания, в которой она нагревается до 1200 °C, в результате чего разрушаются оставшиеся в почве токсичные вещества. После завершающей обработки почва становится пригодной для обычного использования.

До недавнего времени, а порой и сейчас, многие предприятия, где не уделяют должного внимания вопросам борьбы с нефтяными загрязнениями очистку почвы от нефти и нефтепродуктов проводят двумя методами – сжиганием нефтезагрязненной земли и ее землеванием. Как первый, так и второй метод приводят к длительному вторичному загрязнению окружающей среды. В связи с этим необходимо, чтобы как можно больше предприятий отказались от таких методов рекультивации.

Известно, что на начальных этапах окисления углеводородов требуется свободный кислород. Аэрация почв осуществляется, как правило, путем рыхления и перемешивания почвенного слоя на глубину проникновения загрязнения (0-10 см) [41]. Длительные наблюдения показали, что рыхление способствует увеличению уровня биологической активности почвы и высокой скорости разложения нефти. Высокому уровню интенсивности разложения нефти в аэрированной почве соответствует почти в 4

раза большее (по сравнению с неаэрированной почвой) накопление биомассы микроорганизмов.

В условиях лабораторного эксперимента установлено, что вентиляция почвы посредством продувания кислородом воздуха может использоваться в качестве эффективного средства очистки почвы от бензина, дизельного топлива и других смесей легких углеводородов, от более тяжелых нефтяных фракций, а также дихлорметана, тетрахлорэтана, хлороформа, четыреххлористого углерода и других летучих соединений [121]. Оптимизация режима вентиляции в сочетании с одновременным обогащением почвы биогенными соединениями и повышением ее влажности значительно увеличивает результативность очистки. Количество микроорганизмов в почве после биовентиляции увеличилось более чем в 1000 раз, а после обычной вентиляции лишь на порядок, в результате значительной потери влаги. Соответственно, усиливалась скорость биодеградации загрязняющих соединений. Значительное уменьшение концентрации летучих соединений достигалось в течение нескольких дней, а полулетучих и тяжелых углеводородов – за несколько недель. Тем не менее, эффективность выведения из почвы хлорбензола и некоторых других высоколетучих соединений и хлорированных алифатических растворителей при обычной вентиляции была выше, чем при биовентиляции. В ряде случаев наилучшие результаты получены при последовательном применении обоих методов.

Система вдувания воздуха является перспективным и экономичным средством очистки *in situ* подземных слоев от загрязнения летучими органическими соединениями, попадающими туда в результате разлива нефтепродуктов и различных растворов. Однако для эффективного применения этой технологии необходимо учитывать ряд особенностей образования потока и характеристики почвы. Для изучения процесса вдувания воздуха были проведены эксперименты по визуализации воздушного потока [127]. В качестве пористой среды использованы стеклянные шарики различной величины. Цель данных экспериментов - наблюдение за прохождением воздуха через насыщенную пористую среду при различных значениях давления и получение представления о формировании воздушной струи, а также воздействии гетерогенной среды на этот процесс. Эксперименты показали, что наиболее вероятной моделью для потока в пористой, мелкодисперсной и водонасыщенной среде будет образование дискретных стабильных каналов. Степень гетерогенности среды оказывает значительное влияние на процесс образования воздушных каналов.

В некоторых случаях для очистки нефтезагрязненной почвы используют поверхностно-активные вещества, которые изменяют поверхностное натяжение нефтяной пленки, что способствует ее диспергированию и лучшему отделению сырой нефти и нефтепродуктов от почвы. В настоящее время для данной цели используют детергенты искусственного и естественного происхождения.

Песчаная почва, загрязненная нефтепродуктами, может быть очищена с помощью подогретой воды, в которую введены поверхностноактивные вещества. Данная операция осуществляется следующим образом. Почву промывают подогретой до 20-100 °С водой, из полученной жидкостной смеси путем отстаивания отделяют нефть и нефтепродукты, затем песок дополнительно промывают водным раствором, который содержит добавки ПАВ для отделения нефтяной пленки с поверхности частиц. Затем образующуюся водно-нефтяную эмульсию отделяют и обрабатывают деэмульгатором до образования отдельных слоев нефти и воды. После этого слои разделяют и путем отгонки отделяют деэмульгатор, который направляют для повторного использования. При этом степень очистки частиц песка составляет 98,0-99,9% [83].

Поверхностно-активные вещества, вырабатываемые некоторыми микроорганизмами, успешно используются для очистки бытовых сточных вод [113].

Исследование механизма диспергирующего и собирающего действия различных классов ПАВ и средств, изготовленных на их основе, позволило на базе препарата ДН-75 с помощью его модификации создать средство, которое можно использовать, в зависимости от технологии, как собиратель или диспергатор пленочной нефти [69].

Препарат получили с помощью добавления в диспергирующее средство ДН-75, представляющее собой смесь оксиэтилированных ПАВ, компонента, который обусловил такие физико-химические свойства композиции, что при нанесении ее на поверхность воды быстро образуется мономолекулярная пленка, обладающая достаточным поверхностным давлением, прочностью и стабильностью для локализации нефтяной пленки. Последняя собирается в слои или отдельные линзы толщиной 5-6 мм, занимающие значительно меньшую площадь по сравнению с первоначальным загрязнением.

Испытания созданного препарата в качестве диспергирующего средства были проведены на искусственном водоеме. Предварительно были отобраны пробы воды для определения фонового содержания ПАВ и нефтепродуктов в объеме воды и пленке до начала проведения эксперимента. На поверхность водоема была выпита нефть обводненностью 60%. В период испытаний температура воздуха составила 12 °С, воды – 15 °С. Вылитая на поверхность водоема нефть образовала структурированную черную пленку с включениями вида «шоколадного мусса». Для определения степени искусственно созданной загрязненности водоема нефтью были отобраны пробы воды и пленки. Распыляли водный раствор диспергирующего средства с помощью ручного краскопульта для малярных работ. При обработке искусственно созданного нефтяного загрязнения 10%-ным раствором препарата наблюдали разрушение сплошной пленки нефти, её эмульгирование и полную очистку водной поверхности от видимых слоев нефти [69].

Очистку почвы от ароматических органических соединений можно осуществлять путем ее контакта с капсулирующим раствором, который вытягивает из почвы предпочтительно ароматические соединения, в результате чего часть последних разрушается под воздействием природных биологических и химических факторов [87]. Капсулирующий раствор содержит неионное ПАВ и воду. Через определенный период времени, достаточный для инициации взаимодействия между капсулирующим раствором и ароматическими соединениями, часть раствора из потока удаляется, после чего поток вместе с оставшейся частью раствора направляется на стадию доочистки.

Для очистки почвы от нефти или промежуточных продуктов ее разложения предложен состав, состоящий из смеси муки, сухой молотой горчицы и смачивателя, количества которого достаточно только для образования пасты при смешивании с горчичным порошком и мукой. Горчица является активным ПАВ для нефти. Пасту размазывают по пролитой нефти на поверхности почвы. При этом нефть поглощается пастой, и образовавшийся порошок можно легко собрать [84].

Процесс удаления разлитой нефти и нефтепродуктов требует довольно сложной технологии как для подготовки загрязненного участка, так и для самого процесса рекультивации. Стратегия очистки нефтезагрязненной почвы зависит от следующих основных моментов. Во-первых, сколько нефти было выпито на данной местности. Во-вторых, в какой ландшафтно-географической зоне произошел разлив нефти. И, в-третьих, какие средства доступны для ликвидации нефтяного загрязнения.

2.3. Агротехнические методы

Естественный процесс минерализации нефти достаточно длителен, поэтому необходимы мероприятия, которые могли бы ускорить данный процесс.

Агротехническими методами рекультивации следует считать комплекс мероприятий, который включают вспашку и/или рыхление нефтезагрязненной почвы, внесение минеральных удобрений и проведение мелиоративных работ на загрязненной территории, а также посев сидеральных культур. В случае необходимости возможна замена загрязненного верхнего слоя грунта плодородным субстратом [33].

Весь этот комплекс агротехнических мероприятий: рыхление почвенных слоев, создание нормального соотношения между углеродом и азотом, известкование и гипсование, внесение необходимых микроэлементов, – направлен на активизацию естественных микробиологических процессов, происходящих в почве.

Созданию оптимальных условий размножения и роста микробных клеток, в том числе и углеводородокисляющих, способствует внесение в

загрязненные участки минеральных удобрений – источников азота и фосфора, таких как калиевая или натриевая селитра, нитроаммофоска, аммиачная вода, суперфосфат в количествах, зависящих от уровня загрязненности, но с таким расчетом, чтобы начальное соотношение между элементами углерод:азот:фосфор поддерживалось на уровне 100:10:1, что является оптимальным для роста бактериальных клеток [18, 111].

Для обработки нефтезагрязненной почвы рекомендуется использовать сельскохозяйственные орудия для ротационной подготовки. Такими инструментами могут быть, например, ротационный плуг марки ПР-2,7 или комбинированный лемешный плуг ПВН-3-35. На кафедре эксплуатации машинно-тракторного парка Пермской сельскохозяйственной академии рассчитан, сконструирован и изготовлен экспериментальный плуг ПЛН-3-35 с активными рабочими органами и вертикальными роторами [94]. Безусловно, что вид агротехнической обработки каждой конкретной загрязненной почвы должен определяться специалистами, в противном случае эффект от такой обработки будет значительно снижен.

Для восстановления плодородия почв, загрязненных нефтепродуктами, и изменения направленности почвообразовательного процесса (в сторону их окультуривания) предлагается после бурения скважин обрабатывать почву и грунт комплексными реагентами, включающими высокоактивные дисперсные адсорбенты [41].

С целью детоксикации слабозагрязненных почв использовалась композиция следующего состава: клиноптиоллит из расчета 80-100 т/га, диспергированный мел – 2,5 т/га, аммиачная селитра – 0,01-0,02 т/га. Растворенный отдельно силикон (0,005-0,01 т/га) добавляется к подготовленной смеси, и все компоненты перемешиваются 8-10 минут. Приготовленную композицию вносили в загрязненные почвы на глубину 20-25 см из специально установленных навесных бачков, с последующей заделкой ротационной бороной БИГ-3 [41]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка загрязненных нефтью почв предлагаемой композицией приводит к изменению дисперсности с образованием дополнительного кристаллического каркаса, что сопровождается изменениями структурно-механических, адсорбционных свойств почв в широком диапазоне. Токсичность загрязненных почв, составляющая до обработки 35%, после применения предлагаемой композиции уменьшилась до 17%. Это свидетельствует об интенсификации процессов сорбции нефтепродуктов, что влияет на изменение структурного типа почвы и улучшает ее агрономические свойства. После обработки почв содержание тяжелых фракций нефти составляет 0,3%, что соответствует слабой степени загрязненности; интенсивно восстанавливается водный режим, о чем свидетельствуют содержание микрореагентов и изменение фильтрационной способности. Создаются нормальные условия питания растений, что обеспечивает до 95% их выживаемости.

Рекультивацию нефтезагрязненных земель, нарушенных при бурении нефтяных скважин пластовыми водами со слабой минерализацией проводили также путем внесения мелиоранта (фосфогипса) и навоза. Очистку осуществляли в течение трех лет [20].

Для восстановления плодородия земель сельскохозяйственного использования в период биологической рекультивации вносится навоз и известь. Период самовосстановления нарушенных при строительстве скважин земель составляет не менее 20 лет. При внесении разработанных многокомпонентных добавок срок мелиоративного периода сокращается до 5 лет.

И.И.Шилова в своих исследованиях, посвященных изучению процессов рекультивации нефтезагрязненных земель в условиях таежной зоны, использовала следующие дозы внесения минеральных удобрений на га: N – 60 кг; P – 40 кг; K – 20 кг; навоз – 50 кг ; торф – 500 м³ [114].

При изучении влияния минеральных удобрений на свойства серых лесных почв лесостепной зоны Башкирии применяли несколько другие соотношения данных элементов: N – 90 кг/га; P – 90 кг/га; K – 90 кг/га [18].

В качестве мелиорантов при разработке технологии рекультивации земель, загрязненных сырой нефтью и нефтепродуктами, в условиях Пермского Предуралья использовали суперфосфат гранулированный марки Б – 120 кг/га; азотнокислый аммоний марки Б – 120 кг/га; известковую муку I-II сорта – 13,3 т/га; пресноводную озерную известь (гажа) – 24 т/га; навоз – 60 т/га [59]. Натурные эксперименты показали, что внесение в почву мочевины, рыбной муки, нитрата аммония, аммоний- и диаммонийфосфатов, а также медленно высвобождающегося удобрения значительно повышало скорость биодеградации сырой нефти в загрязненной ею почве. Механизм действия указанных соединений состоял в изменении физико-химических условий, которые благоприятствовали росту и развитию микроорганизмов. Их применение сопровождалось уменьшением относительного количества иммобилизованных бактериальных клеток в общей популяции почвенных микроорганизмов, что, в конечном счете, приводило к максимальному увеличению их количества к концу летнего сезона. Наилучший эффект в сухих почвах на отдельных участках давали рыбная мука, мочевина и медленно высвобождающееся удобрение, которые увеличивали скорость биодеградации нефти, соответственно, на 13, 120 и 50%. При одновременном внесении в почву рыбной муки и диаммонийфосфата эффект достигал 400% [129].

Очень часто на практике применяют такие широко распространенные мелиоранты, как навоз и солома. Навоз ускоряет процесс эмульгирования и микробиологического разложения токсических компонентов отработанных буровых растворов. Добавление соломы способствует аэрации почвы и развитию почвенных микроорганизмов. С соломой вносится значительное количество лигнина, представляющего резерв для адсорбции углеводородсодержащих веществ.

Навоз и солома могут, например, быть использованы для ускоренного биологического разложения жидких отходов бурения и восстановления плодородных земель после окончания строительства нефтяных и газовых скважин. С этой целью на территории буровых скважин закладывают дренажные траншеи глубиной 2,5 - 3 м и шириной примерно 0,6 м. Траншеи выполняют параллельными рядами длиной 100 - 150 м с расстоянием между ними 4 - 5 м. Их заполняют на одну треть объема навозом, предварительно обработанным фосфогипсом и смешанным с измельченной соломой, и пропускают затем буровой раствор, который пропитывает эту смесь. При этом компоненты компоста и жидкие отходы бурения вносят в траншею в следующем соотношении: навоз – 10-15%, фосфогипс – 2-3%, солома – 20-30% и жидкие отходы бурения – до 100% [5].

На типичных черноземах Башкирского Предуралья изучалось влияние сырой нефти на миграцию таких макроэлементов, как азот, фосфор и калий. Было показано, что под влиянием внесенной нефти в загрязненной почве происходят заметные изменения содержания вышеуказанных элементов. В первый год внесения наблюдается некоторое повышение содержания подвижного фосфора и обменного калия (\approx в 2 раза) и, наоборот, снижение содержания нитратного азота [18].

Поиски путей восстановления плодородия нефтезагрязненных земель, как правило, направлены на изучение характера и скорости деградации нефти и нефтепродуктов в различных почвенно-климатических зонах при проведении частых механических обработок, выращивании устойчивых к загрязнению почвы растений в сочетании с внесением органических и минеральных удобрений.

Изучение почвенной микрофлоры показало, что внесение нефти в почву угнетает ее развитие. В период адаптации к изменившимся физико-химическим условиям среды в почвенном биоценозе происходит снижение общей численности микроорганизмов. Еще сильнее угнетается активность микрофлоры после добавления перегноя. Внесение же минеральных удобрений стимулирует активность микрофлоры почвы. При одновременном добавлении NPK и перегноя общая численность микроорганизмов возрастает, но меньше, чем при внесении только минеральных удобрений. Как показывают эксперименты, такие агротехнические приемы обработки почвы, как внесение органических и минеральных удобрений, аэрация и орошение способствуют биодеградации углеводородов нефти, повышению биологической активности почвы и более ускоренному введению в оборот загрязненных почв, восстановлению плодородия почвы в целом [18].

Агрохимические исследования показали, что нефть не оказывает существенного действия на кислотность почвенного раствора; под влиянием нефти происходит ухудшение фосфатного и калийного режима почв и снижение суммы обменных оснований за счет диспергирования почвенных частиц. Оптимальными приемами мелиорации, повышающими продуктив-

ность почв, являются известкование почв (известковая мука, гажа карбонатная) и внесение NPK [73].

По вопросу влияния углеводородов нефти на плодородный слой земли существуют противоречивые сведения. Некоторые исследователи приводят данные о том, что продукты трансформации нефти резко изменяют состав углеродистых веществ, из которого слагается почвенный гумус. Доля всех собственных компонентов гумуса уменьшается. На первых стадиях это относится, в основном, к липидным и кислым компонентам. При этом количество углерода в почве резко увеличивается [88]. Данные о влиянии углеводородов нефти на собственные компоненты почвы приведены в табл. 9.

Таблица 9

Относительное содержание собственных почвенных компонентов гумуса в загрязненных нефтью серо-коричневых почвах Азербайджана

Характер загрязнения	Фракционный состав, %				Относительное содержание первичных почвенных компонентов во фракциях гумуса		
	битуминозное вещество	гуминовые кислоты	фульвокислоты	углеродистый остаток	гуминовые кислоты	фульвокислоты	углеродистый остаток
Незагрязненная почва	2,3	10,5	17,4	69,8	100	100	100
Почва через три мес. после внесения нефти	81,3	2,0	3,0	13,7	90	100	87,0
Почва через один год после внесения нефти	49,3	7,3	32,5	10,9	19,0	7,0	86,0

Другие авторы, напротив, приводят данные, свидетельствующие о возрастании количества трудногидролизуемой фракции и гумина в почве под воздействием внесенных в почву углеводородов нефти [111].

При внесении специальной добавки к отработанному буровому раствору стимулируются биохимические процессы, направленные на повышение содержания общего гумуса и собственно гумифицированных веществ, в составе гумуса увеличивается количество гуминовых кислот и содержание активного коллоидного гумуса, существенно расширяется соотношение $C_{rk}:C_{\phi}$ и АГ:ПГ. Повышается содержание гумуса (от 3,51 до 3,99-4,04%) и гуминовых кислот. Происходит адсорбция углеводородсодержащих токсических компонентов буровых растворов, они становятся

водорастворимыми и усвояемыми сельскохозяйственными растениями. Увеличивается содержание активного кальция и создаются условия для предохранения вещества и питательных элементов от потерь. Авторы исследования отмечают, что при этом не оказывается токсического влияния на растения, создается благоприятный питательный режим и урожайность повышается на 42-44% [5].

Для мелиорации почв с техногенными загрязнениями могут быть использованы приемы, пригодные для почв с естественным засолением [33]. Процесс рекультивации техногенно загрязненной почвы длителен и имеет не менее двух этапов. Первый этап включает химическую мелиорацию, очищение почвы от токсичных солей; перспективным приемом может быть сочетание гипсования с промыванием. В первом приближении для расчета норм промывной воды и доз химических мелиорантов могут быть использованы рекомендации, разработанные для природных солонцов и солончаков. В благоприятных условиях промывание, видимо, может быть заменено влагосберегающей агротехникой (снегозадержание, глубокое рыхление, щелевание, лункование и т.д.). Необходим биологический контроль, основной целью которого является отбор мелиорантов, оказывающих минимальное действие на биологические процессы, протекающие в почве. Второй этап связан с окультуриванием рекультивируемых территорий.

При рекультивации почв, загрязненных нефтепромысловыми водами, также были испытаны приемы, применяемые для освоения засоленных земель (химическая мелиорация и промывание пресной водой). Лабораторные и полевые эксперименты показали перспективность этих приемов. Например, в условиях карбонатного чернозема использовалось внесение в засоленную нефтезагрязненную почву серной кислоты в дозе 12,5 т/га с последующим промыванием пресной водой, что позволило получить на технологических солонцах – солончаках до 3,6 ц/га сена вико-овсяной смеси, что составило 83% к урожаю на загрязненной почве [34].

В республике Коми для рекультивации нефтезагрязненных почв часто используется торф [76]. Использование торфа обусловлено тем, что он обладает хорошей минерализуемостью органического вещества, зольностью, содержанием доступных элементов питания, что создает условия для появления травянистой растительности через один вегетационный период без внесения минеральных удобрений и посева семян трав.

Предварительно производится механический сбор нефти и нефтепродуктов с поверхности загрязненных почв. Затем наносится слой торфа из расчета 0,7 м³ на 10 м². Травянистая растительность на покрытых торфом загрязненных почвах появляется через один вегетационный период.

После проведения технического этапа рекультивации приступают к следующему, который заключается в посадке древесных растений. В качестве посадочного материала используют дички с комом земли, взятые из ближайших фитоценозов. Наиболее перспективными для проведения ре-

культивации нефтезагрязненных почв в подзоне предтундровых редколесьй Республики Коми считаются дички всех видов ив, сосны обыкновенной, карликовой бересклета.

И.Б. Арчегова [24] высказывается категорически против использования торфа для рекультивационных работ в условиях Крайнего Севера, аргументируя это тем, что разработки торфа на севере нанесут дополнительный ущерб природе.

Для предотвращения распространения загрязнения и ускорения разложения нефтепродуктов используется моховой очес [6]. Моховой очес болот представляет собой продукт низкой степени разложения, состоящий из отмерших растений мхов и лишайников. Очес послойно сгребают в бурты для просушки. Перед сгребанием на сухой очес наносят разбрасывателем минеральные удобрения (известняк, доломит или мел) из расчета 20 кг на 1 м³ очеса и фосфорно-калийные удобрения из расчета 600-900 г хлористого калия и 500 г суперфосфата. Заготовленная и подготовленная таким образом смесь очеса с минеральными удобрениями и известью готова к употреблению и может храниться в течение нескольких лет и на образовавшийся пролив может быть нанесена как в виде сухой россыпи, так и в виде ковра.

На загрязненную поверхность наносят слой сухого мохового очеса, предварительно перемешанного с раскислителем и фосфорно-калийными удобрениями. На поверхность уложенного слоя мохового очеса высевают смесь одно- и многолетних трав, например овса и канареекника, из расчета 100 и 30 кг/га соответственно, и вносят азотные удобрения из расчета 180 кг/га. Посев однолетних и многолетних трав проводят одновременно. Семена укрывают также слоем сухого мохового очеса с раскислителем и фосфорно-калийными удобрениями.

Максимальная толщина жизнедеятельного слоя очеса соответствует длине роста корня за период жизни трав, которая в среднем составляет 10-20 см.

Высоту слоя h , укладываемого на загрязненную поверхность, определяют по формуле

$$h = 2h_{\mu} + h_{ж.сл},$$

где h_{μ} – толщина слоя разлитой нефти или нефтесодержащего продукта, см; $h_{ж.сл}$ – толщина жизнедеятельного слоя очеса, см; причем $h_{ж.сл} \geq l_{kp}$, где l_{kp} – длина корня в критический период жизни растений, см.

Механические, агротехнические и химические способы рекультивации нефтезагрязненных земель зависят от степени загрязнения [63].

При малой степени загрязнения (10 л нефти на 1 м² почвы) для восстановления земель было достаточно многократной механической обработки почвообрабатывающими машинами: плугами, культиваторами, обо-

рудованными пассивной или активной рабочей частью. Полная рекультивация достигалась в течение года.

Если степень загрязнения достигала 24 л на 1 м², рекультивацию проводили в течение двух лет. К механическим мерам воздействия добавляли агротехнические: проводили известкование, гипсование, вносили минеральные и органические удобрения, применяли эмульгаторы.

При высокой степени загрязнения для восстановления почв применяли комплекс механических, агротехнических и химических мер. Наряду с механической обработкой почвы и внесением удобрений, загрязненную почву обрабатывали химическими веществами, которые, вступая в реакцию с вредными элементами нефтепродуктов, образовывали соединения, удаляемые из почвы под воздействием солнца, дождя, снега и т.п. Полная рекультивация достигалась в течение трех лет.

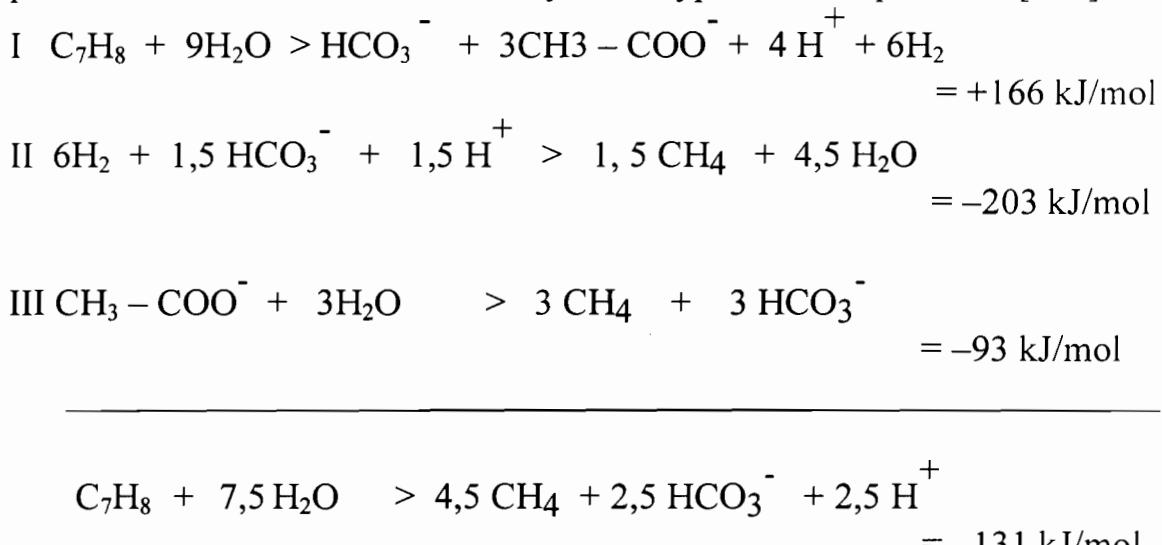
2.4. Микробиологические методы

Способность окислять углеводороды нефти обнаружена у многочисленных видов бактерий и грибов, принадлежащих к следующим родам: бактерии – *Acinetobacter*, *Acremonium*, *Arthrobacter*, *Acaligenes*, *Aeromonas*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Brevibacterium*, *Beijerinckia*, *Burholderia*, *Citrobacter*, *Chromobacterium*, *Clostridium*, *Comamonas*, *Corynebacterium*, *Flavobacterium*, *Holobacterium*, *Gliocladium*, *Gluconobacter*, *Gordona*, *Klebsiella*, *Leuothrix*, *Micrococcus*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Proteus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Streptomyces*, *Serratia*, *Spirillum*, *Sphaerotilus*, *Xanthomonas*; и грибы – *Aspergillus*, *Aureobasidium*, *Debaromyces*, *Candida*, *Metcschnikova*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Gliocladium*, *Rhodotorula*, *Torulopsis*, *Trichosporon*, *Cryptococcus*, *Sporobolomyces* и некоторые другие.

Как полагают такие известные микробиологи, как Атлас и Барта, углеводородокисляющие бактерии распространены повсеместно и лишь в некоторых экологических нишах их численность невысока [119]. Микроорганизмы, использующие углеводороды нефти, являются главным образом аэробными, т.е. они минерализуют нефтяные углеводороды только в присутствии кислорода воздуха. Окисление углеводородов осуществляется оксигеназами (ферменты, осуществляющие включение кислорода в концевую метильную группу углеводорода). Промежуточными продуктами при распаде углеводородов являются спирты, альдегиды, жирные кислоты, которые затем окисляются до CO₂ и H₂O.

В.О. Таусон и В.И. Алешина впервые предположили, что углеводороды нефти могут окисляться в бескислородных условиях за счет кислорода сульфатов [105]. В дальнейшем В.М. Горленко и В.А. Кузнецова установили, что углеводороды нефти усваиваются лишь консорциумом микроорганизмов [36].

В настоящее время установлено, что бактерии способны метаболизировать углеводороды нефти в анаэробных условиях. Было показано, что алканы и алкены могут метаболизироваться чистыми культурами микроорганизмов в анаэробных условиях, используя в качестве акцептора водорода нитрат- и сульфат-ионы, а также железо и марганец в окисленной форме. Некоторые ароматические углеводороды, например толуол, может минерализовываться в анаэробных условиях консорциумом микроорганизмов с образованием метана согласно следующим уравнениям реакции [125]:



При попадании нефти и нефтепродуктов в почву в ней начинают происходить процессы, приводящие в конечном счете к восстановлению ее нормального функционирования. Н.М. Исмаилов и Ю.И. Пиковский определяют самовосстановление и самоочищение почвенных экосистем, загрязненных нефтью и нефтепродуктами как стадийный биогеохимический процесс трансформации загрязняющих веществ, сопряженный со стадийным процессом восстановления биоценоза. Для разных природных зон длительность отдельных стадий этих процессов различна, что связано в основном с природно-климатическими условиями. Важную роль играют и состав нефти, наличие сопутствующих солей, начальная концентрация загрязняющих веществ [49].

Исследования, проведенные в Институте экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН в различных ландшафтно-географических зонах, свидетельствуют о том, что процесс самоочищения нефтезагрязненных почв является многостадийным. Было выделено три основных этапа в процессах самоочищения нефтезагрязненных земель.

Первый этап в процессах самоочищения почвы от нефти и нефтепродуктов длится примерно 1-1,5 года. На данном этапе нефть испытывает, в основном, физико-химические превращения, включающие распределение нефтяных углеводородов по почвенному профилю, их испарение и вымывание, изменение под действием ультрафиолетового облучения и некоторые

другие. В результате этих процессов через три месяца инкубации в почве остается не более 20% нефти. Вышеупомянутым процессам подвержены практически все гомологические и изологические ряды углеводородов нефти. Наиболее интенсивному воздействию подвергаются н-алканы с длиной цепи до C_{16} , которые практически полностью исчезают к концу первого года инкубации нефти в почве. В результате первичного окисления в составе нефти появляются алифатические и ароматические простые и сложные эфиры, а также карбонильные соединения типа кетонов, о чем свидетельствуют данные инфракрасной спектрометрии. Геохимические исследования остаточной нефти со сроком инкубации 1-3 месяца показали, что трансформация углеводородов, за исключением н-алканов $C_{12}-C_{16}$, не носит деструктивного характера, но окисленные продукты оказываются более подверженными минерализации микробиологическим путем.

Микробиологические исследования в первые дни после попадания нефти в почву показали, что почвенная биота значительно подавлена. В этот период почвенный биоценоз стремится адаптироваться к изменившимся условиям среды. Однако после трех месяцев инкубации нефти в почве микробиологические процессы становятся доминирующими в преобразовании нефти, хотя доля химического окисления в это время может достигать 50 % от всей совокупности окислительных процессов.

Второй этап процесса самоочищения длится 3-4 года. К этому времени количество остаточной нефти в почве снижается до 8-10% от исходного уровня. Этот период характеризуется возросшим количеством углеводородов метанонафтеноевой фракции и снижением доли нафтоароматических углеводородов и смол. Указанные изменения могут быть объяснены процессами частичной микробиологической деструкции сложных молекул смолисто-асфальтенового ряда, а также образованием новых алифатических соединений за счет перестройки моно- и бициклических соединений нафтоароматического ряда. Очевидно, что второй этап деградации нефти в почве характеризуется, главным образом, микробиологическими процессами трансформации углеводородов. Хроматографический анализ метанонафтеноевой фракции показал, что лишь 23,5% н-алканов с длиной цепи углеводородных атомов $C_{17}-C_{30}$ характеризуются явным снижением их доли в составе остаточной нефти. Неравномерное изменение большинства парафинов нормального строения в остаточной нефти объясняется разнообразием исходных структур, а также появлением продуктов микробной жизнедеятельности, представляющих собой нефтяные углеводороды на различных стадиях деградации. На данном этапе происходит уменьшение содержания циклопарафинов, о чем свидетельствуют хроматограммы метанонафтеноевых фракций остаточной нефти с периодом инкубации 2-4 года, на которых площадь нафтенового пика уменьшается в среднем на 42% от исходного. Результаты газожидкостной хроматографии метанонафтеноевой фракции остаточной нефти показывают, что наиболее

информационными показателями деградации насыщенных алифатических углеводородов являются не количественные данные того или иного компонента метанонафтеноевой фракции, или их суммы, а отношение суммы нечетных алканов к нечетным, пристана к фитану и суммы пристана и фитана к сумме н-гептадекана и н-октадекана. Последнее соотношение называют также коэффициентом биодеградации. В процессе самоочищения нефтезагрязненных почв данный коэффициент имеет тенденцию к увеличению, что свидетельствует о снижении доли н-алканов в составе остаточной нефти. Это происходит только в стационарной фазе инкубации, которая достигается к концу первого – началу второго этапа, когда основные изменения углеводородов под воздействием физических факторов минимальны. По данным инфракрасной спектрометрии, остаточная нефть второго этапа отличается от исходной новыми спектральными характеристиками. Исходная нефть по элементному составу содержит незначительное количество гетероэлементов. К концу второго этапа деградации остаточная нефть приобретает устойчивые полосы поглощения в областях $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ (C-O , C-N , N-H , S=O) и $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ (C=O , O-C=O), которые не проявлялись так отчетливо в исходной нефти.

Существенной особенностью второго этапа деградации нефти является разрушение ароматических С-С связей, о чем свидетельствует снижение оптической плотности до 1605 cm^{-1} (суммарная ароматика) и изменение соотношений этой величины в триплете 750 , 815 , 875 cm^{-1} (моно- и полициклическая ароматика). К концу второго года инкубации происходит относительное увеличение доли ароматических углеводородов в составе хлороформенных экстрактов остаточной нефти. Накопление ароматических углеводородов сопровождается изменением их состава: полностью исчезают моно- и бициклические углеводороды. В изучаемых образцах не наблюдали уменьшения анулярных конденсированных соединений типа хризена, 3,4-бензпирена $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, а доля пирена $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ через три года после разлива почти в 2 раза возросла против его доли в исходной нефти [73].

После завершения первого периода разложения нефти в почве остается еще значительная фракция резистентных компонентов, в которой присутствуют наиболее устойчивые представители почти всех классов углеводородов нефти. Среди них преобладают полициклические ароматические углеводороды, стераны и тритерпаны, трициклические терпаны. Эти соединения являются индикаторами состояния нефти на ранней стадии второго этапа самоочищения. Однако главными компонентами остаточной нефти в почве являются полярные вещества – смолы и асфальтены. Они сохраняются в почве в течение многих лет либо в виде подвижной фракции, либо в составе гумусового комплекса почвы. Для изучения процессов трансформации органического вещества и внесенных в почву углеводородов нефти, несомненно, одним из лучших следует считать метод изотопного анализа [58].

Интенсивность разложения нефти в почве оценивается, главным образом, по следующим показателям: численности микроорганизмов-деструкторов углеводородов нефти, их ферментативной активности и скорости выделения микроорганизмами CO_2 , а также остаточного содержания углеводородов нефти в почве.

Биологические исследования почв второго этапа показали вспышку численности микроорганизмов. Этот этап характеризуется наибольшим увеличением количества грибов, спорообразующих и неспоровых бактерий. Источником питания этих групп микроорганизмов являются метанонафтеноевые и ароматические углеводороды. Причем активность и разнообразие состава микрофлоры стимулируются удлинением цепи алканов [60, 108]. Второй этап в процессе самоочищения нефтезагрязненных почв можно назвать соокислительным, то есть органические соединения подвергаются тем или иным превращениям под воздействием микроорганизмов только при наличии в среде другого органического соединения [99].

Время начала третьего этапа определяется по исчезновению в остаточной нефти исходных и вторично образованных парафиновых углеводородов. Под термином «вторично образованные углеводороды» подразумеваются структуры гомологического ряда метана, образованные в процессе деградации более сложных соединений нефти. Третий этап в зоне южной тайги начинается через 58-62 месяца после внесения нефти в почву. Люминесцентно-битуминологические исследования, проведенные на шестой год инкубации нефти в почве, показали, что загрязненные дерново-подзолистые почвы отличаются от фоновых повышенным содержанием органических веществ, растворимых в хлороформе. Низкие фоновые показатели позволяют не учитывать исходную органику почв в составе выделенных битумоидов и характеризовать их как гумифицированные нефтяные углеводороды. По структурно-групповому составу выделенные битумоиды резко отличаются от исходной нефти низким содержанием метанонафтеноевой фракции и высоким содержанием смолистой. Существует гипотеза, что во время биодеградации нефти микроорганизмы продуцируют углеводороды различного молекулярного веса и химической структуры [131].

Особое место в деградации нефти занимают полициклические ароматические углеводороды, обладающие канцерогенным действием на живые организмы. Контроль за канцерогенностью почвы ведут по наличию в ней 3,4-бензпирена, являющегося одним из наиболее сильных канцерогенов. Сложность трансформации полициклических ароматических углеводородов объясняется их стойкостью к микробиологическому воздействию, особенно в неблагоприятных климатических условиях. Стойкость 3,4-бензпирена к микробиологической деструкции способствует его накоплению в нефтезагрязненных почвах. Помимо длительной аккумуляции, для него характерны и большие площади рассеивания, чему способствует сжигание горючих полезных ископаемых. В результате, как показали исследования такого про-

мышленно развитого района, как Западный Урал, границы фонового содержания 3,4-бензпирена смещаются к Северному полярному кругу.

Реакция почвенно-растительного биоценоза зависит от количества нефти или нефтепродуктов, внесенных в почву. Экспериментальным путем показано, что небольшие дозы нефти (до 10 л/м²) могут стимулировать микробиологические процессы, протекающие в почве. Однако, если в почву будет внесено 20 л/м² и более, происходит резкое изменение в функционировании всего растительно-микробного биоценоза.

Геоботанические описания площадок в зоне южной тайги с 15- и 25-летней инкубацией нефти в почве свидетельствуют об определенных устойчивых изменениях в сформировавшихся после нефтяного разлива фитоценозах. Это, в первую очередь, полное выпадение травянистого покрова и древостоя, что подтверждается наличием сухостоя и гнило-сухих поваленных деревьев. Растительность на площадке с 15-летним сроком инкубации представлена кипреем узколистным, вейником наземным, хвоющим полевым. Только к 25 годам на загрязненной площадке формируется разнотравно-злаковое сообщество.

Сроки естественного восстановления нефтезагрязненных почв значительно увеличиваются при сжигании нефти. Метод ликвидации аварий сжиганием широко распространен на нефтепромыслах Западной Сибири. Исследования на сожженных участках показали образование канцерогенных веществ при пиролитических процессах. Даже через 7 лет после сжигания аварийного разлива нефти на поверхности торфа концентрация ПАУ почти в 3 раза превышает таковую в свежезагрязненных образцах торфа. На площадках, где до разлива был низкорослый заболоченный лес, практически отсутствовала растительность. Заражаемость площадки через 7 лет после разлива нефти не превышает 20%. Фитоценоз представлен пушницей, осокой, сусаком, на обваловке растут иван-чай, камыш озерный. Древесная растительность отсутствует. Следовательно, при сжигании не только увеличивается токсичность почв, но и затормаживается восстановление практически всех блоков изучаемой экосистемы [73].

Самой природой подсказан биологический путь восстановления природных объектов, загрязненных углеводородами нефти, правда, в естественных условиях он протекает достаточно долго и зависит от климатических условий, вида почвы и тяжести загрязнения [26]. Биологическая очистка почвы и грунтовых вод, загрязненных различными органическими веществами, имеет значительное преимущество по сравнению с обычно применяемыми методами, поскольку наряду с разложением вредных веществ до CO₂, H₂O и неорганических солей сохраняется биологическая активность почвы [128].

Итак, механизмы естественного очищения почвенных экосистем от нефти имеют этапный характер. Каждому из выделенных этапов соответствует определенное количество и структурные особенности остаточной

нефти, что определяет конкретную биогеохимическую обстановку в изучаемой системе. Скорости восстановления компонентов биоценозов почв, подвергшихся нефтяному загрязнению, значительно ниже скорости трансформации самой нефти в почве. Наблюдается замкнутый по времени эффект последействия. Длительность естественного восстановления нарушенных почвенных экосистем объясняется тем, что действие такого гетерогенного фактора, как нефть, не может быть однозначным. Оно определенным образом распространяется на все компоненты подвергнувшейся загрязнению окружающей среды.

Как уже отмечалось ранее, среди естественных механизмов самоочищения почв от загрязнения нефтью и нефтепродуктами большая роль принадлежит микроорганизмам [49Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Гетеротрофные микроорганизмы способны использовать углеводороды в качестве единственного источника энергии, что позволяет им принимать непосредственное участие в биодеградации нефти.

Численность и распространение микроорганизмов по генетическим горизонтам зависят, главным образом, от почвенно-климатических условий. Почвы тундры и средней тайги, например, отличаются бедностью таксономического состава микроорганизмов, их незначительной численностью и низкой биологической продуктивностью. Преобладают бактерии и грибы, деятельность бацилл и актиномицетов угнетена. Богаче и разнообразнее микробиоценоз почв южной тайги. Во всех почвах доминируют бактерии с гетеротрофным типом питания, доля которых может достигать 99,7% от почвенной микрофлоры [120].

Для ускорения процессов микробной деструкции углеводородов нефти в почве в настоящее время применяются, главным образом, два подхода: стимуляция аборигенной почвенной углеводородокисляющей микрофлоры и интродукция углеводородокисляющих микроорганизмов в нефтеагрязненную почву.

В природе имеется большое число видов микроорганизмов, способных использовать углеводороды нефти в качестве питания. Для эффективной работы им нужны еще азот, фосфор, калий, магний, различные микроэлементы, кислород для дыхания и определенная влажность, без которой микроорганизмы также развиваться не могут.

Что касается диапазона значений рН, при котором функционируют микроорганизмы, он достаточно широк: от 3,5 до 11. Нефтеокисляющие микроорганизмы могут функционировать как в пресной, так и в соленой воде, хотя при 10-20% солености скорость биодеградации снижается [56].

Температура - важный фактор, определяющий, при прочих равных условиях, интенсивность микробиологического разложения нефти и нефтепродуктов. Исследовалось влияние температуры нефтеагрязненной почвы на ее биологическую рекультивацию [53]. Наблюдения показали,

что нефтезагрязненные земли лучше прогреваются. Их температура на 5-6 °С выше, чем на поверхности почв. Установлено, что активным теплоусвояющим и трансформирующим энергию является слой 0-10 см, который часть энергии передает глубоким горизонтам по закону термодиффузии, а другая часть отражается и излучается длинноволновыми лучами, обеспечивая нагревание приземного слоя атмосферы. Следовательно, инсоляция и излучение, совпадая друг с другом, обусловливают двукратное нагревание верхнего слоя почвогрунта, который имеет большое значение для поддержания необходимых термических условий в верхнем слое земли и приземном слое атмосферы, а также водно-воздушный обмен в них.

Оптимальной температурой для разложения нефти и нефтепродуктов в почве является 20-37 °С. В почвах, расположенных в аридной зоне с повышенной среднегодовой температурой, интенсивность самоочищения загрязненных почв значительно выше, чем в почвах, расположенных в гумидной зоне с относительно низкими среднегодовыми температурами. Одним из эффективных приемов регулирования температуры почв в зонах с умеренным и холодным климатом является покрытие загрязненных участков темной полиэтиленовой пленкой. Понятно, что с экономической точки зрения такой прием, при всей его эффективности, трудно применим при больших площадях загрязнения [49].

Поддержание почвы во влажном состоянии является одним из агротехнических приемов управления её биологической активностью и оказывает эффективное воздействие на темпы разложения нефти и нефтепродуктов. Благоприятный водный режим почвы достигается путем полива. Улучшение водного режима обусловливает улучшение агротехнических свойств почв, в частности, влияет на подвижность питательных веществ, микробиологическую деятельность и активность биологических процессов. Одновременно с этим усиливается действие на микробиологическую и ферментативную активность арохимических приемов, например, внесения удобрения и рыхления. Наблюдение за процессом зарастания рекультивированных участков показало, что недостаток влаги замедлил зарастание.

Естественная очистка воды и почвы от нефти и других органических загрязнений осуществляется путем сложных процессов в биоценозах, содержащих ассоциации микроорганизмов, простейших и червей. Для ускорения этого процесса к естественной ассоциации микроорганизмов добавляли чистые культуры микроорганизмов-деструкторов углеводородов нефти. В качестве активных штаммов-деструкторов нефти и нефтепродуктов для создания на их основе биопрепаратов использовали микробы, выделенные из вероятных ареалов их распространения – загрязненных нефтепродуктами почв, отобранных из различных климатических районов. Из выделенных микроорганизмов-деструкторов нефти были выбраны наиболее активные,

которые в дальнейшем послужили основой при создании бактериального препарата. Действующим началом его является искусственно подобранная ассоциация живых микроорганизмов, относящихся порой к различным таксономическим группам и имеющих различные типы метаболизма. Препаратор также включает необходимые питательные вещества, стимуляторы ферментативной деятельности входящих в его состав штаммов микроорганизмов и сорбент, обладающий высокой сорбционной емкостью [31].

Внесение в почву бактериального препарата резко ускоряет процесс биодеградации нефти, при этом высокой эффективностью действия препарата обладает как при самостоятельном применении, так и в сочетании с полным минеральным удобрением (90 кг действующего вещества на 1 га). За два с половиной месяца наблюдения в различных вариантах опыта с применением биопрепарата разложилось 52-56% внесенной нефти, что, принимая во внимание высокую степень загрязнения экспериментального участка (10% нефти к массе почвы), позволяет отнести микробиологический метод к весьма перспективным направлениям биовосстановления почвы.

С целью получения биопрепарата микроорганизмы выращивают на заводах в специальных аппаратах, а затем мягко высушивают, получая светло-желтый порошок, напоминающий сухую горчицу. В каждом грамме этого порошка содержится $10^9 - 10^{12}$ живых клеток микроорганизмов, причем в жизнеспособном состоянии они могут сохраняться год и более.

Первые бактериальные препараты, изготовленные на основе активных штаммов-деструкторов углеводородов нефти, состояли, как правило, из одного вида микроорганизмов. Однако в дальнейшем было показано, что один микроорганизм не может использовать весь спектр углеводородов нефти. В связи с этим стали разрабатываться бактериальные препараты, состоящие из двух и более видов микроорганизмов-деструкторов.

Деструкцию углеводородов нефти можно осуществлять и мутантными штаммами микроорганизмов [9].

Одним из первых отечественных бакпрепаратов, созданных для борьбы с нефтяными загрязнениями, был коммерческий препарат «Путидойл». Основу данного препарата составляли природный штамм *Pseudomonas putida*-36 и минеральное удобрение нитроаммофоска [4, 2].

В дальнейшем был разработан ряд различных бакпрепаратов для очистки почвы и воды от углеводородов нефти и нефтепродуктов. Например, очистку нефтезагрязненной почвы на территории «Сургутнефтегаз» успешно проводили бактериальным препаратом под названием «Бациспенин», созданным на основе природного почвенного штамма *Bacillus sp.* 739 – активного деструктора нефти [22].

ГосНИИИсинтезбелок совместно с АО «Петронафт» (г. Алма-Ата) разработаны способ и установка по переработке нефтесодержащих грунтов методом низкотемпературного каталитического крекинга. Данный способ

позволяет производить очистку при концентрации загрязнений не более 10 мас.%. При этом используется нефтеокисляющий биопрепарат «Олеворин», содержащий высушенные клетки бактерий, обладающих высокой углеводородокисляющей активностью [91]. Во многие бактериальные препараты входят микроорганизмы рода *Rhodococcus*, особенно вид *R. erythropolis* [12, 75, 77, 78, 80].

На опытно-промышленных испытаниях, проходивших на Стрежевском и Катальгинском месторождениях, расположенных на севере Томской области, изучали процессы рекультивации на загрязненных нефтью участках двух типов почв: песчано-глинистой и торфяно-болотной, наиболее распространенных в данном регионе. В летнее время выбранные экспериментальные участки обрабатывались бактериальным препаратом «Микпор» в различных сочетаниях с агротехническими приемами. Результаты эксперимента свидетельствуют о высокой активности биопрепарата на обоих типах почв. За три месяца эксперимента на участках, обработанных препаратом, разрушилось от 78 до 96% от исходного содержания нефти. К концу лета на участках с глинисто-песчаной почвой происходило восстановление травяного покрова. Полученные результаты показывают высокую эффективность препарата при очистке нефтезагрязненных почв в условиях севера Томской области [71].

Одними из активных деструкторов углеводородов нефти являются бактерии, принадлежащие к роду *Acinetobacter*. Загрязненную нефтепродуктами окружающую среду очищали с помощью консорциума микроорганизмов, состоящего из двух бактериальных штаммов: *Acinetobacter oleovorum* ЦМПМ В 1878 и *Acinetobacter* sp. ВКПМ У-4091 в соотношении от 10:1 до 1:10 по титру клеток, соответственно, в виде суспензии в питательной среде, содержащей источники азота, фосфора, калия, магния и железа [79]. Введение данного консорциума в нефтезагрязненную почву позволяет расширить диапазон pH среды, при котором наблюдается активное окисление нефтепродуктов, до 4,5-8,5. При этом следует отметить, что каждый из использованных штаммов имеет более узкий интервал pH, в котором он сохраняет активность: для первого pH = 6,5-7,2, а для второго pH = 5,0-7,2. Таким образом, указанное расширение диапазона pH вызвано эффектом присутствия второго штамма.

Для очистки воды, почвы и различных объектов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, использовали штамм *Acinetobacter oleovorum* ВСБ-712 ЦМПМ [74].

Институтом микробиологии РАН (г. Москва) совместно с фирмой «Биотехинвест» (г. Москва) разработан и внедрен в практику биопрепарат «Деворойл», представляющий собой композицию из нескольких углеводородокисляющих штаммов бактерий и одного штамма дрожжей [78]. Использование его на нефтезагрязненных тяжелосуглинистых выщелоченных

черноземах с нагрузками нефти 60 и 180 м³/га показало, что он более эффективен при загрязнении почвы дозой 60 м³/га. После трех месяцев эксперимента минерализация нефти составляла 78,8%, а степень фитотоксичности почвы достигала фонового уровня [27].

Одним из наиболее часто используемых способов рекультивации нефтезагрязненных земель является рекультивация с использованием торфа. Ее можно представить в виде следующей последовательности операций: на поверхность почвы, например, площадью 1 га, содержащую 100 кг/м³ нефтепродуктов, разбрасывают с помощью навозоразбрасывателя 100 т компостной смеси, содержащей 300 кг препарата, приготовленного на основе стерильного торфа и содержащего 10¹¹ клеток бактерий в одном грамме. Смесь запахивают на глубину 25-30 см. Через один месяц проводят глубокое дискование (25-35 см) и, в случае необходимости, орошают площадь таким количеством воды, чтобы влажность почвы составляла 60% от ее полной влагоемкости. После полива, через 3-5 дней, проводят боронование; при необходимости эту операцию проводят 2-3 раза за сезон, не допуская образования корки на поверхности почвы. В том случае, если очистка почвы начата в весеннее время, в августе - сентябре высевают озимые культуры; если же операция по очистке начата в летнее время, то посев производят следующей весной, предпочтительно используя для этого кормовые травы (смесь).

А.З. Гарейшина с коллегами [35] предлагает при невысоком уровне загрязнения активизировать собственную микрофлору нефтезагрязненной почвы, а в случае сильного загрязнения использовать бактериальные препараты. Осуществление обоих подходов предусматривает рыхление почвы с целью улучшения аэрации, внесение питательных веществ для жизнедеятельности микроорганизмов, а также биостимулятора. Биостимулятор способствует повышению энергетического потенциала микробных клеток в экстремальных условиях.

Особую трудность представляет собой рекультивация нефтезагрязненных земель в условиях Крайнего Севера, где пролитая на почву нефть может сохраняться в течение 20 и более лет [124]. Многие традиционные подходы, разработанные для зон северной и южной тайги, черноземной полосы и более южных районов, достаточно успешно применяются для борьбы с нефтяными загрязнениями, однако в условиях болотистой тундры и лесотундры они практически не применимы. Почвы северных районов отличаются низкими значениями рН, маломощным органогенным слоем, низкими скоростями микробиологической деструкции органического вещества.

М.Ю. Маркаровой с коллегами [66] были изучены вопросы использования углеводородокисляющих бактерий для восстановления нефтезагрязненных почв.

рязненных земель в условиях Крайнего Севера на территории Республики Коми. На основе микроорганизмов–деструкторов углеводородов нефти разработан бактериальный препарат МУС-1, который был по своему действию в 2-2,5 раза более эффективным, чем известный отечественный коммерческий бактериальный препарат «Деворойл». Из проведенных исследований следует, что в специфических условиях Крайнего Севера необходим комплексный подход к рекультивации нефтезагрязненных почв с использованием для стимулирования микробиологической деструкции нефти наряду с минеральными и органическими удобрениями бактериальных препаратов, изготовленных на основе аборигенной микрофлоры, подобранный с учетом качественного состава нефти.

В настоящее время разрабатываются различные варианты микробиологического метода очистки нефтезагрязненных природных объектов. Так, предложен способ использования активных штаммов–деструкторов углеводородов нефти, иммобилизованных на вермикулите. Полученный материал прошел лабораторные и полевые испытания по способности разлагать углеводороды нефти. В полевых экспериментах внесение данного препарата в нефтезагрязненную воду и почву ускоряло разложение нефти на 65-75% по сравнению с контролем (без внесения препарата).

В некоторых случаях необходимо иметь активные микроорганизмы–деструкторы определенных фракций нефти. Например, довольно часто происходит загрязнение окружающей среды тяжелыми фракциями нефти, такими как топочный мазут. Из мест загрязнения топочным мазутом Московской и Кировской областей выделены бактериальные штаммы, способные утилизировать до 20-30% мазута как в жидкой, так и в твердой (почва) среде в лабораторных экспериментах длительностью 7-10 суток. Полученные штаммы – деструкторы мазута послужили основой для последующего создания микробной ассоциации для более эффективной и глубокой деструкции мазута и его компонентов в опытах на загрязненных жидких средах и почвах [38].

Для эффективной деградации нефтепродуктов как путем стимулирования местного почвенного микробного ценоза, так и использования бакпрепаратов, в почву необходимо вносить комплексное удобрение, содержащее основные макро- и микроэлементы. Удобрения могут вноситься либо непосредственно в виде порошка в нефтезагрязненную почву, либо с каким-нибудь сорбционным материалом, который пропитывается перед его использованием минеральными соединениями и углеводородокисляющими культурами.

Внесение такого сорбента в загрязненную почву способствует активизации разложения нефти за счет органоминеральных компонентов сорбента и входящих в его состав групп углеводородокисляющей микрофлоры. Скорость деструкции нефти при использовании сорбента ускоряется в

3-5 раз по сравнению с известными способами рекультивации, когда микробиологические препараты, минеральные удобрения и сорбенты вносятся отдельно [65].

Сорбент может использоваться как без микроорганизмов, только для сорбции нефти с последующим сбором, так и с микрофлорой для активизации разложения нефти, причем состав микрофлоры может быть различным в зависимости от состава нефти и подбирается индивидуально для каждого случая. Например, сорбент, приготовленный из гидролизного лигнина, проходит предварительную биотехнологическую переработку (включающую полную нейтрализацию органических кислот и деструкцию фенолов), а также обогащение минеральными веществами и углеводородусваивающими микроорганизмами. Такие сорбенты, изготовленные на основе гидролизного лигнина, обладают гидрофобными свойствами и способны сорбировать от 5 до 15 г нефти на 1 г своей массы.

АО «Урал-ЭкоГеоС» на основе коммерческого бактериального препарата «Путидойл» разработало высокоэффективные методы биологической очистки воды и почвы от нефтепродуктов [64]. Для выполнения таких работ бакпрепарат производится в виде пасты. «Путидойл» может быть использован для очистки поверхности водоемов, в том числе искусственных, от нефтепродуктов, фенолов и других углеводородов. Для рекультивации почв, очистки от нефтепродуктов, фенолов и других загрязняющих веществ промстоков, технических средств и емкостей; поверхности рек и морей от аварийных разливов нефти. Препарат не патогенен, безвреден для человека и окружающей среды, обеспечивает высокую степень очистки (до 98%) воды и почвы, имеет широкий спектр действия (окисляет нефть, дизельное топливо, масло, фенол, бензол, толуол и др.). Технология производства препарата не требует больших экономических затрат, она экологически чистая, так как конечными продуктами полного окисления нефтепродуктов являются углекислый газ и вода.

При нефтяном загрязнении почвы значительные количества нефтяных углеводородов попадают в подпочвенные горизонты. Для очистки подземных вод от загрязнения в грунте пробуривают скважины, в которые закачивают водный раствор питательных веществ с аэробно-анаэробной углеводородокисляющей микрофлорой. На один гектар пробуривают в среднем 30-40 скважин. Величина давления, под действием которого закачивается суспензия микробных клеток и питательные вещества, определяется глубиной проникновения загрязнения. Концентрация закачиваемых в скважину бактериальных клеток, по расчетам авторов, должна быть не менее чем 10^6 на 1 мл [17].

В другом случае описывается очистка загрязненной почвы и подпочвенных горизонтов, на которую было пролито 50 000 л дизельного топлива на площади 2000 м^2 и на глубину до 3,5 м . В лабораторных экспериментах была показана достаточная эффективность нагнетания в загрязненную

почву кислорода для восстановления ее биологической активности. На основании полученных данных была разработана производственная система вентиляции почвы на месте утечки топлива. Система позволила в течение 6 месяцев понизить концентрацию общих углеводородов в почве на 10-30% до глубины 3 м. Вентиляция в сочетании с внесением в почву биологически активных веществ сопровождалась значительным ускорением роста микроорганизмов и повышением скорости вызываемой ими деградации нефтяных углеводородов (при этом концентрация последних дополнительно снижалась еще на 30% на протяжении следующих 6 месяцев до глубины 3,5 м) [126].

Авторами данной книги проводились работы по очистке от нефтепродуктов подпочвенных горизонтов на территории АО «Нефтехимик» (г. Пермь), что описывается в соответствующем разделе [43].

Некоторые исследователи предлагают проводить рекультивацию нефтезагрязненных почв путем использования компоста из смеси обезвоженного ила очистных сооружений и измельченной древесной коры [52]. Компост получали следующим образом. Смесь ила и коры укладывали на рекультивируемую поверхность и засыпали сверху слоем песка или почвы толщиной 5-10 см. Смесь из ила и коры содержит достаточно большое количество энергетических (кора) и питательных (ил) веществ, что способствует биологической очистке ее от патогенных микроорганизмов, обеспечивает снижение количества нитратов до безопасных концентраций. При компостировании смеси происходит окисление нефтепродуктов на 97%, содержание ПАВ снижается почти в 8 раз, а количество тяжелых металлов – в 2 раза. Количественное соотношение ил/кора подбирали в зависимости от того, какими санитарно-экологическими свойствами должен обладать субстрат для достижения наивысшей продуктивности фитоценоза. По агрохимической характеристике полученный субстрат соответствовал почвам высокого класса. Он содержал в достаточном количестве все необходимые для питания растений макро- и микроэлементы, органическое вещество имело нейтральную среду. Содержание нитратов (менее 10 мг/кг почвы) и тяжелых металлов не превышало нормы ПДК. Патогенные микроорганизмы отсутствовали. На обработанную поверхность высевалась травосмесь, состоящая из тимофеевки луговой, мяты и овсяницы луговой при нормах высева, соответственно, 8, 5, 9 кг/га при 100% хозяйственной годности семян. На второй год вегетации был получен урожай сена 15,9 ц/га. При использовании грунта без присыпки урожайность составляла 3,6 ц/га, в основном за счет специфических для свалок сорняков.

Почва является одним из основных мест обитания микроорганизмов, и, естественно, она обладает ферментативной активностью как за счет имеющейся в ней микрофлоры, так и за счет ферментов лизированных клеток. Д.Г. Звягинцев [44] предлагает при учете суммарной потенциальной ферментативной активности учитывать активность следующих групп фер-

ментов: 1) внеклеточных, прочно закрепленных в почве; 2) внеклеточных, только что выделенных из клеток организмов и еще не закрепленных в почве; 3) внутриклеточных (клетки микроорганизмов, а иногда и мелкие корни и корневые волоски) собственной почвенной биоты; 4) внутриклеточных, принадлежащих клеткам, развивавшимся в процессе определения ферментативной активности (методическая ошибка). Углеводороды нефти, попадая в почву, изменяют физико-химические параметры почвы, что приводит к изменению её ферментативной активности и жизнедеятельности микроорганизмов, но микробиологические методы изучения состояния почв требуют достаточно много времени и средств. В связи с этим Н.М. Исмаиловым [47] предлагается применять для быстрой диагностики биогенности нефтезагрязненных почв метод ферментативной активности почвы. По его мнению, данный метод дает возможность оценивать не только биологическую активность почвы, но и управлять биогенной активностью почвы.

Нефть и её продукты по-разному влияют на ферментативную активность почвы. Это, главным образом, определяется количеством нефти, внесенной в почву, и временем нахождения её в почве. Снижение каталазной, дегидрогеназной и инвертазной активности в нефтезагрязненной почве отмечено многими авторами [23, 62, 70].

Уреазная активность почвы увеличивается и остается повышенной на протяжении всего периода загрязнения. Так, Т.Г. Зименко и Л.Е. Картыжова [42] показали, что загрязнение дерново-подзолистой почвы небольшим количеством нефти ($0,5 \text{ л}/\text{м}^2$) увеличивало уровень уреазной активности и практически не сказывалось на активности других ферментов.

На ферментативную активность почвы влияет тип углеводорода, которым была загрязнена почва. Наибольшее ингибирующее влияние на ферментативную активность почвы оказывают ароматические углеводороды, а наименьшее – нормальные парафины. Некоторые фракции углеводородов, например, циклопарафины оказывают двоякое действие – они способны повышать каталазную активность серо-буровой почвы и ингибировать активность гидrolазы [47].

Инвертазная активность почвы может служить диагностическим признаком пригодности почвы для проведения на ней фитомелиоративных работ [62].

Согласно Ф.Х. Хазиеву и Ф.Ф. Фехтиеву, в загрязненной нефтью почве резко изменяется интенсивность окислительно-восстановительных ферментативных процессов. По их мнению, важнейшими и широко распространенными ферментами почвенных микроорганизмов – деструкторов углеводородов нефти являются каталаза и дегидрогеназа. Уровень активности данных ферментов в почве может служить определенным критерием состояния нефтезагрязненности почвы. В загрязненных почвах происходит снижение активности каталазы и дегидрогеназы. Авторы связывают дан-

ный эффект с избытком органического вещества нефти, обогащенного серой, сероуглеродом, меркаптанами и некоторыми другими веществами, являющимися ингибиторами ферментативной активности. Коррекцию ферментативной активности лучше проводить путем добавления в нефтезагрязненную землю аммиачной селитры [111].

Изучение ферментативной активности нефтезагрязненных почв черноземной зоны Украины показало, что она находится в прямой зависимости от степени загрязнения. Чем ближе исследуемая почва находится к шламовому амбару, тем ниже её ферментативная активность. Снижение ферментативной активности было зарегистрировано только для протеазы и нитритредуктазы, активность же уреазы, инвертазы, нитратредуктазы и гидроксиламинредуктазы повышается [41].

В условиях производственного загрязнения нефтью серых лесных почв в них обнаруживается четкая закономерность уменьшения активности сахаразы и, наоборот, увеличения дегидрогеназной активности; активность каталазы в большинстве случаев под влиянием нефти понижается. Следовательно, создание окислительной обстановки в почве является необходимым фактором ускорения разложения углеводородов нефти.

Исследования свидетельствуют о значительном снижении численности бактерий, культивируемых на крахмало-аммиачном агаре (КАА), и о полном отсутствии споровых бактерий при всех дозах загрязнения почвы нефтью. В то же время на площадках с внесенным удобрением наблюдалось увеличение численности грибов, и особенно при сильной степени загрязнения, когда на фоне полного минерального удобрения количество грибов достигло 1100 тыс. против 16,5 тыс. в контроле (нефтезагрязненная почва без удобрения) [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Установлено, что при всех степенях нефтяного загрязнения серых лесных почв Башкирии наблюдается значительное снижение показателей биологической активности почвы, что оказывается на уровне ее плодородия и, в конечном итоге, на урожайности возделываемых культур. Некоторое накопление надземной массы растений, оживление жизнедеятельности микроорганизмов и повышение урожайности наблюдались в вариантах с внесением минеральных удобрений (особенно на фоне полного минерального удобрения N₉₀P₉₀K₉₀). Результаты исследований позволяют сделать вывод, что отрицательное действие нефтезагрязнения на продуктивность растений можно снизить примерно на 20% [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Некоторыми исследователями доказано, что очистку нефтяных загрязнений можно эффективно вести с помощью микромицетов. Эффект от их применения обеспечивает утилизацию 98-99% нефтяных углеводородов на глубине до 10-15 см [115]. В качестве основных деструкторов нефтяных углеводородов используют микромицеты, принадлежащие к родам *Penicillium*, *Aspergillus*, *Mucor* и некоторым другим. Штамм *Penicillium* sp.

ЦМПМ F-107 предлагается использовать для поверхностной и глубинной очистки нефтезагрязненной почвы [16].

Азотные и фосфорные удобрения во всех случаях положительно влияли на биологическую активность нефтезагрязненных почв. На фоне внесения микроорганизмов во всех опытах биогенность почв была выше при внесении солей азота и фосфора, что обеспечивало высокую скорость разложения нефти. Первичная продукция также была выше на участках с внесением солей азота и фосфора [33, 73, 81, 114,].

Изучение влияния полного минерального удобрения (NPK) и активных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов на восстановление плодородия нефтезагрязненного чернозема в течение вегетационного периода показало, что положительный эффект накопительных культур микроорганизмов проявляется только при слабом загрязнении нефтью (5 г/кг). В этом случае урожай ячменя на уровне контроля (незагрязненная почва) получен уже на 1-2-м году. При загрязнении почвы более высокими дозами нефти (30 г/кг) эти приемы оказались недостаточно эффективными [33].

Показано положительное влияние соломы и навоза, которое связано с дополнительным внесением компостной фауны и с сукцессионными процессами, протекающими при разложении органических остатков. Для этих процессов характерны резкое увеличение численности отдельных групп и видов почвенного биоценоза и снижение численности других видов вплоть до полного исчезновения. В данном случае наблюдается возрастание численности микроартропод за счет ногохвосток и гамазовых клещей, что характерно для начальных и средних стадий разложения соломы и навоза. Внесение азота в сочетании с фосфором, азота и фосфора с известью на фоне рыхления, так же как и одно рыхление почвы, не оказалось стимулирующего действия на педобионтов.

Как считает М.З. Гайнутдинов с коллегами [33Ошибка! Источник ссылки не найден.], комплекс мероприятий по очистке почвенного покрова от нефтяного загрязнения должен включать два этапа: первый этап связан с физико-химическими процессами, в результате которых содержание нефти снижается, в основном, за счет выветривания легких, наиболее токсичных фракций нефти, а также вымывания и рассеивания загрязнителя. На этом же этапе происходит интенсивное окисление микроорганизмами легкодоступных фракций. Общая биологическая активность остается на низком уровне. Педобионты представлены незначительным набором видов с широкой экологической валентностью и высоким потенциалом размножения. На этом этапе наиболее эффективно рыхление. Посев сельскохозяйственных культур нецелесообразен. Второй этап связан в большинстве случаев с доминированием биологических процессов. Снижается токсичность почвы, увеличивается активность почвенной микрофлоры и фауны. Однако эти изменения очень неустойчивы. Внесение органических добавок и минеральных удобрений стимулирует процессы деградации нефти.

Целесообразен посев устойчивых к загрязнению сельскохозяйственных культур. В то же время на этом этапе наблюдается вторичное увеличение токсичности, что может быть связано с токсичностью промежуточных продуктов распада нефти.

Рекультивацию нефтезагрязненных почв со свежим загрязнением следует проводить рыхлением в течение одного вегетационного периода один раз в месяц на глубину пахотного слоя без оборота для того, чтобы труднодоступные микробиологическому расщеплению тяжелые фракции нефти не попали в глубинные слои почвы, где они могут сохраняться долгое время [25]. Рыхление проводили тяжелой дисковой бороной ВДТ-3 в агрегате с трактором МТЗ-50. После этого вносили отработанные пивные дрожжи в расчете 5-10% к объему пахотного горизонта.

Внесение в почву размельченных гребней и выжимок винограда, содержащих популяции дрожжей *Candida*, оказалось, по мнению Н.М. Исмаилова и др. [48], самым эффективным по сравнению с другими способами. Высокая скорость разложения нефти способствовала быстрому восстановлению растительности. Уже через несколько месяцев на поверхности обработанной нефтезагрязненной почвы наблюдалось появление сравнительно густой растительности. Характерным показателем эффективности биопрепарата было появление в почве дождевых червей. Положительное воздействие биопрепаратов объясняется улучшением аэрации почв и, соответственно, созданием условий, оптимальных для «работы» как естественной микрофлоры, так и популяции микроорганизмов, входящих в состав биопрепарата. В то же время гребни и выжимки винограда содержат достаточно свободных сахаров (0,2-0,7%), что может обеспечивать разложение углеводородов в соокислительных процессах. Внесение биопрепарата на основе опилок было менее эффективным, хотя почвы и в этом варианте характеризовались высокой биологической активностью [48].

Ускорить рекультивацию нефтезагрязненных почв можно также путем внесения в почву соединений, содержащих вещества, активизирующие функциональную деятельность почвенных микроорганизмов. В качестве таких соединений были испытаны молочная сыворотка и отходы производства пекарских дрожжей. Известно, что молочная сыворотка и стоки производства пекарских дрожжей содержат сахара, белки, физиологически активные соединения, макро- и микроэлементы, которые стимулируют рост и развитие почвенных микроорганизмов, в частности углеводородокисляющих, и интенсифицируют разложение нефти [48].

Одним из самых простых методов очистки нефтезагрязненных почв является землевание. Показано, что рост и развитие бобовых и злаковых растений: ячменя, сорго, люцерны и гороха кормового – зависят от степени землевания, т.е. соотношения между чистой и нефтезагрязненной почвами [48]. Наиболее интенсивный прирост растений в фазе выхода в трубку наблюдался при внесении 100 т нефти/га почвы, наименьший - при внесении

600 т/га. Растения не развивались в нефтезагрязненной почве без добавления чистой. Наблюдения за состоянием растений показали, что минимальное количество чистой почвы, необходимое для смешивания с нефтезагрязненной, составляет 100 т/га. При таком количестве добавленной чистой почвы развитие растений протекало без каких-либо нарушений. Растения имели зеленую окраску, хорошо кустились, их рост соответствовал средним значениям для каждого конкретного вида. С повышением дозы нефтезагрязненной почвы все растения слабо развивались, не кустились, характеризовались невысоким ростом и минимальной урожайностью.

Таким образом, были сделаны выводы [48], что рыхление, дискование, перепашка, внесение в почву элементов минерального питания, биопрепаратов на основе нефтеокисляющих микроорганизмов, биологически активных соединений (молочной сыворотки и стоков производства пекарских дрожжей), посев злаковых и бобовых растений обеспечивают высокую степень функциональной активности и эффективность работы микробных сообществ, осуществляющих «переработку» нефти и нефтепродуктов в серо-бурой почве.

Используя комплекс агротехнических и микробиологических приемов, возможно за относительно короткий период времени (1-1,5 года) в условиях сухих субтропиков осуществить эффективную рекультивацию почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами.

Для труднодоступных нефтезагрязненных болотистых почв предложен необычный способ их рекультивации. Сущность предложенного метода заключается в следующем. На поверхность нефтезагрязненной почвы наносятся биопрепараты и/или микроэлементы, стимулирующие микробиологические процессы деградации нефтепродуктов. Затем добавки перемешиваются с почвой путем взрыва. Причем инициирование зарядов взрывных веществ производят порядно с замедлением между рядами. Зарядные полости, например скважины, проходят на глубине, определяемой по формуле

$$H = h/a,$$

где H – глубина зарядных полостей, м; h – мощность слоя загрязненного грунта, м; a – заданное содержание нефтепродуктов в разрыхленном грунте в долях единицы.

Расстояние между скважинами в ряду и между рядами скважин находят по формуле

$$a = 0,5 H (ri+1),$$

где a – расстояние между скважинами в ряду и между рядами скважин, м; i – показатель действия взрыва.

В качестве биопрепаратов и микроэлементов используют углеводо-родокисляющие дрожжи, гетеротрофные бактерии, грибы, аминокислоты и др. При этом мощность слоя добавок вычисляется по формуле

$$h\delta = \beta h,$$

где $h\delta$ – мощность слоя биопрепаратов и (или) микроэлементов, м; β – заданное содержание биопрепаратов и (или) микроэлементов в разрыхленном грунте в долях единицы [40].

Концепция восстановления загрязненных земель основывается на положении, что в разных почвенно-климатических и ландшафтно-геохимических условиях процессы трансформации загрязнителей аналогичного типа в одних и тех же дозах проходят с разной скоростью и останавливаются на разных стадиях. Различаются и результаты воздействия равных доз загрязняющих веществ на экосистемы. В реальных условиях эти различия еще более усиливаются в связи с различием состава нефти и характера самих экосистем [49].

Многообразие суммарных эффектов от попадания нефти в экосистемы делает необходимым типизацию экосистем по реакции на нефтяное загрязнение, разработку методов прогноза изменения среды под влиянием загрязнения нефтью и сопутствующими веществами в разных природных зонах.

Выделяют три наиболее общих типа трансформации нефти в почвах: 1) физико-химическое и частично микробиологическое разложение алифатических углеводородов; 2) микробиологическое разрушение, главным образом, низкомолекулярных структур разных классов, новообразование смолистых веществ; 3) трансформация высокомолекулярных соединений: смол, асфальтенов, полициклических углеводородов [49].

Длительность всего процесса трансформации нефти в разных почвенно-климатических зонах различна: от нескольких месяцев до нескольких десятков лет.

Ускорить очистку почв от нефтяных загрязнений с помощью микроорганизмов возможно, в основном, двумя способами: 1) активацией метаболической активности естественной микрофлоры почв путем изменения соответствующих физико-химических условий среды (с этой целью используются хорошо известные агротехнические приемы); 2) внесением специально подобранных активных нефтеокисляющих микроорганизмов в загрязненную почву.

Каждый из этих способов характеризуется рядом особенностей, а их практическая реализация часто наталкивается на трудности технического и экологического порядка.

С помощью агротехнических приемов можно ускорить процесс самоочищения нефтезагрязненных почв путем создания оптимальных условий для проявления потенциальной катаболической активности углеводо-

родокисляющих микроорганизмов, входящих в состав естественного микробиоценоза.

Обеспеченность почв биогенными элементами – азотом, фосфором и калием – важный фактор, определяющий интенсивность разложения нефти и нефтепродуктов. Необходимость внесения в нефтезагрязненную почву биогенных элементов обусловливается как повышением численности микроорганизмов на один-два порядка, так и значительным изменением соотношения С:N.

При невысоких дозах загрязнения наблюдается усиление интенсивности дыхания почвы, снижение урожая, уменьшение общей численности микроорганизмов, содержания $\text{NO}_3\text{-N}$, подвижного Р и емкости поглощения. Эти изменения сохраняются в течение трех лет [106]. Внесение всех видов удобрений повышает численность исследуемых групп микроорганизмов, особенно в варианте «загрязненная почва + NPK + навоз» при ежегодном внесении; улучшается пищевой режим, повышается урожайность сельскохозяйственных культур. За 2 года в неудобренной почве разложилось 58,4%, а в удобренных – до 67,7% нефти.

Этапность в проведении рекультивационных мероприятий тесно связывается со стадийностью биогеохимической трансформации нефти и всей почвенной экосистемы [49, 73, 114]. Первый этап соответствует наиболее токсичной геохимической обстановке, максимальному ингибираванию биоценозов. На этом этапе целесообразно проводить подготовительные мероприятия: аэрацию, увлажнение, локализацию загрязнения. Цель этих мероприятий – интенсификация микробиологических процессов, а также фотохимического и физического процессов разложения нефти, снижение ее концентрации в почве. Затем оценивается глубина изменения почвенной экосистемы, направленность ее естественной эволюции. Длительность первого этапа в разных зонах различна, в средней полосе она равна примерно 1 году. На первом этапе проводится также регулирование водного режима и кислотно-щелочных условий почвы, в случае необходимости проводятся мероприятия по раскислению.

На втором этапе на загрязненных участках проводится пробный посев культур с целью оценить остаточную фитотоксичность почв, интенсифицировать процессы биодеградации нефти, улучшить агрофизические свойства почв. На третьем этапе восстанавливаются естественные растительные биоценозы, создаются культурные фитоценозы, практикуется посев многолетних растений.

Общая длительность процесса рекультивации зависит от почвенно-климатических условий и характера загрязнения. Наиболее быстро процесс может быть завершен в степных, лесостепных, субтропических районах. В северных районах он будет продолжаться более длительное время. Ориентировочно весь период рекультивации в разных природных зонах занимает от 2 до 5 лет и более.

Восстановление загрязненных нефтью почвенных экосистем – сложный, длительный процесс, требующий строгого научного обоснования. Познание общих законов восстановления земель, путей применения этих законов к конкретным природным условиям и состояниям экосистем – важная задача, имеющая большое значение для сохранения биосферы в целом [49].

2.5. Фитомелиоративный метод

Фитомелиоративный метод используется обычно на завершающем этапе процесса рекультивации загрязненных нефтью почв. Сущность его заключается в посеве многолетних трав нефтетolerантных сортов. Наиболее полно он был изучен И.И. Шиловой [114]. Она одной из первых исследовала фитомелиоративный способ ускорения деградации нефти при посеве в нефтезагрязненную почву многолетних трав на фоне ряда агротехнических мероприятий. После трехлетнего периода наблюдений за состоянием культурных фитоценозов она пришла к следующим выводам.

1. Биологическая рекультивация нефтезагрязненных земель легкого состава дренированных участков при слабой и средней степенях загрязнения возможна путем применения фитомелиоративных способов с использованием многолетних травянистых растений. В случае сильного загрязнения эти приемы неэффективны.

2. Посев многолетних травянистых растений непосредственно в грунт, загрязненный нефтью, без внесения органических удобрений (навоз, торф) непригоден при проведении рекультивационных мероприятий. В этом случае растения к концу первого и началу второго года жизни или вымирают полностью, или формируют очень незначительную фитомассу, не обеспечивающую выполнение фитомелиоративных функций культурных фитоценозов. Внесение в нефтезагрязненный грунт одних минеральных удобрений дает кратковременный и в целом незначительный положительный эффект и рекомендоваться в качестве способа мелиорации не может.

3. Лучшим агротехническим приемом при выращивании многолетних трав на нефтезагрязненных землях следует считать применение торфа или навоза с внесением минеральных удобрений.

4. Оптимальными сроками высеяния многолетних трав на нефтезагрязненных землях следует считать: при слабой степени загрязнения – 1 мес., при средней – 1 год.

5. Нефть, как сырая, так и товарная, оказывает сильное влияние на рост растений и состояние культурного фитоценоза в целом. Она резко снижает всхожесть семян и густоту травостоя, вызывая его сильное изреживание – в этом проявляется ее ингибирующее действие; однако на рост оставшихся (выживших) растений она оказывает стимулирующее влияние, что проявляется у многолетних злаков в усилении кущения (рост в высоту при этом не увеличивается) и соответствующем увеличении мощности

растения (веса одного растения). Продуктивность культур фитоценоза при этом уменьшается за счет изреживания травостоя. Большой «изреживающий эффект» вызывает сырая нефть, чем товарная. Сила воздействия нефти зависит от дозировки (степени загрязнения), агротехнического фона и срока посева. Влияние нефти больше сказывается на росте, чем на развитии растения.

6. Наиболее перспективны для формирования культурных фитоценозов на дренированных участках нефтезагрязненных земель следующие злаки (перечисление злаковдается по степени уменьшения нефтетолерантности): ежа сборная, полевица белая, тимофеевка луговая, овсяница луговая, овсяница красная, костер безостый, костер прямой, бекмания восточная, волоснец сибирский, – и бобовые: люпин многолетний, лядвенец рогатый, клевер шведский, клевер луговой, клевер ползучий. Из дикорастущих видов растений местной флоры, естественно поселяющихся на нефтезагрязненных землях, для целей рекультивации могут быть рекомендованы пырей ползучий, вейник наземный, канареечник тростниковидный. На использованные приемы агротехники они реагировали аналогично культурным растениям [114].

Этот же набор видов нефтетолерантных растений, пригодных для выращивания на нефтезагрязненных почвах, с незначительными вариациями приводят в своих работах многие авторы, изучавшие данный метод. Некоторые из них считают, что метод фитомелиорации эффективен при самых сильных загрязнениях, нетрудоемок и исключает применение других мелиорантов, а также содействует значительному уменьшению содержания в почве 3,4-бензпирена.

Норма высева семян повышенная, глубина заделки 2,5-3 см в предварительно подготовленную почву. До и после посева проводят прикатывание катком. При этом эффект является долговременным (прослеживается более 10 лет).

Однако большинство авторов считает, что фитомелиоративный метод должен применяться на завершающем этапе рекультивации нефтезагрязненных почв и ни в коем случае не исключает применение других методов.

В почву вносились органические удобрения из расчета 40 т/га в первый мелиоративный год. Полная доза внесенных минеральных удобрений включала, ц/га: аммиачную селитру – 2, двойной гранулированный суперфосфат – 2,2, хлористый калий – 1,5. При посеве 27 кг/га семян донника вносился суперфосфат из расчета 0,5 ц/га. Донник занимал участки пашни два сезона, а затем запахивался в почву осенью второго года.

Биологическая рекультивация нарушенных земель под пашню включала двукратное снегозадержание путем устройства валиков через 8-10 м в течение двух лет; ежегодное весеннее боронование в два следа; внесение органических и минеральных удобрений; вспашку на глубину 20-22 см с одновременным боронованием; сплошную культивацию и предпосевное

боронование в два следа; прикатывание почвы до и после посева; посев трав на 1 год; прикатывание сидератов на пашне на второй год освоения и дискование их на глубину до 30 см с одновременным боронованием осенью второго года. С завершением мелиоративного периода рекультивированные участки пашни использовались в системе необходимого севооборота. Мелиоративный срок восстановления нарушенных земель под пастбища составлял 3 года. В первый год разовое внесение органических удобрений под основную вспашку составило 30 т/га [96].

Растения по-разному реагируют на присутствие в почве различных фракций нефти. Так, уже через 4-24 недели после начала выращивания люцерны в условиях закрытого грунта обилие бактериальной флоры в почве оказалось значительно выше, чем без растений. Оно практически не менялось после добавления в почву смеси алифатических углеводородов в концентрациях до 0,1 г/кг почвы и уменьшалось после введения в нее полиароматических углеводородов. Добавление алифатических соединений в почву под люцерной также слабо влияло на содержание микроорганизмов, тогда как полиароматические углеводороды уменьшали его. Полученные результаты показывают, что корневая система люцерны способствует повышению количества бактериальной флоры в незагрязненных и загрязненных нефтяными углеводородами почвах [120].

Данные, приведенные в работе И.И. Шиловой [114], свидетельствуют о том, что воздействие нефти на растения начинается сразу после посева семян в грунт. Наблюдается прямая зависимость между степенью загрязнения почвы и всхожестью семян овсяницы луговой и костра безостого. Например, всхожесть семян овсяницы при слабой степени загрязнения составляет 42,5%, при средней – 9,8% и при сильной – 3,7%. Применение торфа или навоза совместно с минеральными удобрениями либо только минеральных удобрений намного повышают полевую всхожесть семян. На первом месте по влиянию на повышение всхожести, как правило, стоит вариант «торф + NPK»; на втором – «навоз + NPK»; применение только минеральных удобрений оказывает слабое положительное воздействие. Было отмечено, что влияние нефти оказывается в большей степени на росте, чем на физиологическом развитии растений. Особой разницы в развитии растений под воздействием нефти не наблюдалось. На протяжении 3 лет жизни растений не выявлено и каких-либо морфологических аномалий. Из внешних проявлений воздействия нефти необходимо отметить побурение и засыхание листьев, особенно у молодых растений.

Лабораторные и полевые исследования показали высокую чувствительность к нефтяному загрязнению сельскохозяйственных культур. Даже 5-минутный контакт семян озимой ржи с сырой сернистой нефтью снизил всхожесть семян на 17%, а после часовой экспозиции появились только единичные ростки. Снижение всхожести отмечалось также при выдерживании семян на воздухе, загрязненном легкими фракциями сырой нефти.

Токсичность нефти в значительной степени зависит от физиологического состояния семян. Установлено, что в период покоя выдержка семян на воздухе, насыщенном фракциями сырой нефти, как правило, существенно не влияла на последующее их прорастание. Однако выдержка в тех же условиях прорастающих семян уже в течение 1 суток резко сдерживала рост и приживаемость проростков. При концентрации нефтяных паров в воздухе 22 мг/л всхожесть семян озимой ржи составила лишь 68% к контрольному уровню. При более высоких концентрациях нефтяных паров в воздухе (450 мг/л) семена дали слабые ростки, которые в дальнейшем полностью погибли [33].

Наиболее важными показателями при оценке состояния растений в новых местах обитания являются, как известно, их продуктивность и урожайность. Биоморфологические параметры растений и показатели состояния посева свидетельствуют о том, что лучшими вариантами, по данным 3 лет наблюдений, были грунт + нефть + торф + NPK и грунт + нефть + навоз + NPK [114].

При некоторых условиях проявляется стимулирующее действие нефти на рост растений. Из этих условий решающее значение имеет степень загрязнения (доза нефти), а также агротехнический фон и срок посева [73].

Оптимальными сроками посева трав, по-видимому, надо считать при слабой степени загрязнения – 1 месяц и при средней – 1 год после загрязнения грунта нефтью.

Сравнение урожайности растений свидетельствует о том, что при совместном внесении торфа или навоза с минеральными удобрениями на грунтах, загрязненных нефтью в средней и особенно слабой степени, возможно создание культурных фитоценозов, незначительно уступающих по продуктивности сельскохозяйственным угодьям. Культурные фитоценозы, формирующиеся на грунтах, загрязненных нефтью в сильной степени, даже и при соблюдении указанных агротехнических приемов обладают очень низкой продуктивностью, при которой их фитомелиоративная роль для целей рекультивации неудовлетворительна.

С помощью фитомелиорации можно восстановить почвы, загрязненные тяжелыми фракциями нефти. Предложенная технология рекультивации заключается в следующем: снимают замазученный и битуминозный покров и слой почвы до глубины, где концентрация нефтесодержащих веществ <5%. На образовавшихся выемках формируется слой из различных потенциально плодородных пород и почв, мощность которого определялась по формуле

$$P = K_{\text{слой}} + H_k,$$

где P – мощность рекультивационного слоя, м; $K_{\text{слой}}$ – мощность корнеобитаемого слоя, м; H_k – мощность поглотительного экранизирующего слоя, м.

Рекультивационный слой формировали послойно: в донную часть выемки засыпали известняковые рухляки, а в верхнюю – металлолитейные пески и в последующем – нефтезагрязненные почвогрунты. Затем вносили керамзитовые окатыши и навоз, проводили вспашку на глубину 25 см без отвального плугом и боронование зубчатой бороною и оставляли в залежном состоянии на 2 года для мелиотермической мелиорации, поливая ежегодно 2 раза (осенью и весной). На третьем году вносили минеральные удобрения и после соответствующей агротехнической обработки высевали люцерну. В результате проведенной рекультивации в течение 5 лет более 90% нефтепродуктов подвергались минерализации [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Чтобы при проведении ремонтных работ на нефтепроводах предохранить от загрязнения нефтью плодородный слой почвы (20-30 см), его до начала вскрытия трассы удаляли бульдозерами и складировали в бурты временного хранения. После проведения ремонтно-восстановительных работ срезанную плодородную часть почвы возвращали на прежнее место [96].

Биологическая рекультивация выполнялась путем внесения органических и минеральных удобрений, вспашки с одновременным боронованием и культивацией земель, что обеспечило восстановление плодородия почвы, утраченного в процессе производства ремонтных работ. Площадь биологической рекультивации составляла более 27 га, из них под пашню - более 13 га, под пастбища - 2,6 га, остальное – лесные почвы, не покрытые лесом. Из этой площади исключались участки, занятые порогами, оврагами и не пригодные для сельскохозяйственного производства.

3. ОПЫТ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ НА ТЕРРИТОРИИ АО «НЕФТЕХИМИК»

Рекультивация нефтезагрязненных почвогрунтов была проведена на территории АО «Нефтехимик» (г. Пермь) и включала весь комплекс мероприятий, необходимых для восстановления загрязненных почв. Для этого нефтезагрязненная территория была разделена с учетом рельефа на 5 участков площадью от 500 м² до 1 га и более, на которых в сумме было пробурено 19 скважин глубиной до 5 м. Это позволило проследить миграцию нефтепродуктов по поверхности почвы и на глубине почвенного горизонта. Из каждой скважины отбирали по 15 образцов грунта (по три с каждого горизонта глубиной примерно 1 метр), усредняли и анализировали на содержание составляющих нефти.

Известно, что концентрация нефтепродуктов обычно снижается с продвижением на глубину от одного почвенного горизонта к другому [101]. Это приводит к тому, что наибольшее влияние загрязнения испытывают травянистые растения, всходы и подрост древесных культур. Начало усыхания основных видов хвойных деревьев отмечается уже при степени загрязнения почвы нефтепродуктами до 10%. В случае сильного загрязнения (более 40%) выпадает больше половины жизнеспособного древостоя.

Обследование подлежащей очистке территории позволило заключить, что содержание нефтепродуктов в почве может быть более 40%.

Очистка поверхностного слоя грунтов, загрязненных ароматическими углеводородами и производными бутилового спирта, осуществлялась с помощью следующих способов: технического, микробиологического, агротехнического и фитомелиоративного. Выбор способа зависел от конкретных условий и степени загрязнения (табл. 10).

Таблица 10

Уровни загрязнения и способы рекультивации

Способы очистки	Уровень загрязнения мг/100 г					
	Ароматические соединения		Другие органические соединения			
	бензол	толуол	изомасляный альдегид	н-бутиловый спирт	2-этилгексанол	смесь органических загрязнителей
Технический	>3000	>3000	>3000	>2000	>2000	>2000
Микробиологический	800-3000	500-3000	800-3000	300-2000	300-2000	300-2000
Агротехнический	300-800	200-500	400-800	50-300	15-300	20-300
Фитомелиоративный	< 300	< 200	< 400	< 50	< 15	< 20

Технология очистки может включать все перечисленные способы или некоторые из них. Для предотвращения вторичного загрязнения обработанных почв необходимо проведение мероприятий, ограничивающих проникновение веществ-загрязнителей из нижележащих слоев.

Микробиологический способ предусматривает использование как местной почвенной микрофлоры, минерализующей нефтепродукты, так и использование бактериальных препаратов, которые содержат активные микроорганизмы-деструкторы веществ-загрязнителей. На этом этапе создаются условия для оптимального развития аборигенной и вносимой микрофлоры. При обработке бакпрепаратором участков, загрязненных нефтепродуктами, удалось достичь снижения концентраций веществ-загрязнителей до допустимых значений.

Если рекультивационные работы начинаются с применения бакпрепаратов или стимулирования местной почвенной микрофлоры, то в состав технологии очистки могут включаться как все оставшиеся этапы, так и только агротехнический и фитомелиоративный - для восстановления плодородия почвы и доочистки её от остаточного загрязнения. Включение в технологию остальных мероприятий зависит от степени остаточного загрязнения после выполнения технического приема.

Агротехнический способ выделяется в технологии условно, так как его элементы могут быть использованы при проведении как микробиологического способа, так и фитомелиоративного. Он включает в себя систему приемов обработки почвы органическими и минеральными удобрениями, создание оптимальных условий для развития внесенной или имеющейся в почве микрофлоры. В качестве самостоятельного этапа этот способ может быть использован при незначительном загрязнении.

Фитомелиоративный метод основан на применении растений, способствующих проведению доочистки загрязненных почв и восстановлению их плодородия. Он используется, когда уровень загрязнения не вызывает гибели семян и растений.

3.1. Лабораторные исследования процесса рекультивации почв, загрязненных продуктами нефтехимического производства

3.1.1. Определение загрязняющих веществ в грунте

Методика определения веществ, загрязняющих грунт, основана на анализе компонентов смеси методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Для анализа методом квартования отбирали 30 г грунта из пробы, заливали 60 мл гексана и помещали на встряхиватель на одни сутки, затем центрифугировали и жидкую часть пробы сливали в отдельную посуду.

Анализ проводили при следующих рабочих условиях:

1. Температура термостата 80 °С.
2. Температура испарителя 125 °С.
3. Расход газа-носителя 55 мл/мин.
4. Расход водорода 75 мл/мин.
5. Расход воздуха 225 мл/мин.

Расчет хроматограмм производили методом прямой калибровки, при котором использовали зависимости высоты или площади пика от количества соответствующего вещества в смеси. Эту зависимость определяли экспериментально, разделяя искусственные смеси, и выражали в виде коэффициента, используемого в расчете результатов анализа.

Содержание каждой примеси X (мг/л) вычисляли по формуле

$$X = \frac{h \cdot 100M}{f_y},$$

где h – высота пика компонента на хроматограмме рабочей пробы, см; f – калибровочный фактор, который определяется калибровкой прибора; M – масштаб; y – объем введенной пробы.

Результаты анализов отобранных проб грунта позволили выявить следующие особенности распределения углеводородов по площади и разрезу территории исследований.

Бензол встречен в 33% всех обследованных проб. Повышение концентрации бензола наблюдается в западной части площадки, максимальные концентрации – в скважине 2. В целом он распространен в западной части, в отобранных на востоке пробах не обнаружен. Гистограмма по бензолу показывает, что закон распределения асимметричен, с модельным интервалом 1,0-1,5 мг/л. Концентрации бензола выше 2,5 мг/л встречаются редко. Установить какую-либо закономерность в изменении концентрации бензола по разрезу отложений не удалось.

Мета- и параксилол на исследуемых участках, в основном, отсутствуют, содержание более 0,5 мг/л локализовано в пределах северо-западной части участков. Максимальные концентрации наблюдались в скважинах 5, 17, 18, 19. Распределение данного соединения одномодальное. Выборка характеризуется наличием значений во всех интервалах, с модальным интервалом 0,05-0,10 мг/л (мода равна 0,086 мг/л). По разрезу выявить закономерности распределения мета- и параксилола не удалось. Аномальные концентрации наблюдались в скважине 19 в интервале глубин 4-5 м (3,14 мг/л). Данные пробы литологически представлены песками и песчаниками, т.е. характеризуются повышенными емкостными свойствами и, как следствие этого, максимальной возможностью накапливать углеводороды.

Повышенные концентрации (изоконцентрации 0,2 мг/л) ортоксилола зафиксированы на той же площади, где обнаружены бензол и мета- и па-

ксилол, т.е. в скважинах 1, 5, 15, 17 и 19. Распределение ортоксилола практически нормальное в интервале концентраций 0-0,3 мг/л. Направленной тенденции в его распределении по разрезу грунтов не наблюдалось. Необходимо отметить наличие высоких концентраций ортоксилола в скважине 5 на глубине 1,0 м, в скважине 17 на глубине 2,0 м и в скважине 3 на глубине 3,0 м.

Сопоставление концентраций мета-, параксилола и ортоксилола показало, что между ними имеется значительная корреляционная связь, однако в пределах этой связи наблюдаются некоторые особенности. Для большинства проб связь между концентрациями линейная, т.е. их соотношение в пробах практически одинаково. Однако в ряде случаев наблюдаются повышенные концентрации мета- и параксилола относительно ортоксилола. В скважине 19 наблюдали высокие концентрации мета- и параксилола и низкие ортоксилола, причем высокие концентрации отмечены в пробах песка и песчаника.

Распределение стирола по площади, по сравнению с вышеописанными соединениями, более локализовано. Он обнаружен только в 45 пробах. Высокие концентрации обнаружены в пробах скважин 16, 17, 19. (В скважине 19 на глубине 4-5 м.) В песчаниках количество стирола аномально, тогда как выше по разрезу концентрации его незначительны.

Этилбензол распределен по площади аналогично бензолу. Гистограмма по этилбензолу показывает, что в интервале 0-0,25 мг/л находится максимальное количество проб, а в интервале 0,25-1,50 мг/л частоты встречаемости концентрации одинаковы. Концентрации более 2,0 мг/л встречаются с частотой 0,19. Этилбензол встречен только в 26 пробах. В скважинах 2, 3, 4, 5, 10, 11 (1 проба в каждой), 12 (во всех трех пробах), 13 (2 пробы), 16 (4 пробы), 17 (4 пробы), 19 (4 пробы). Высокую концентрацию наблюдали в скважинах 11, 16, 17, 19. По разрезу выявить закономерности распределения не удалось.

Толуол встречен в 37 пробах. Высокие концентрации обнаружены в скважинах 1, 9, 19. В скважине 19 высокие концентрации обнаружены на глубине 4-5 м и приурочены к пескам и песчаникам.

Изомасляный альдегид встречен в 25 пробах. Значения концентраций изменяются от следов до 45,2 мг/л в скважине 13. Необходимо отметить, что данное соединение отсутствует на западе и востоке территории. Высокие концентрации наблюдались в скважинах 6, 11, 13, 18, 19. По разрезу концентрации изменяются хаотично.

Нормальный масляный альдегид количественно определен только в скважине 17. Следы обнаружены в скважинах 2, 5, 6, 11, 13, 14, 15, 16, 19.

Изменения концентрации *изобутилового спирта* показали, что высокие концентрации наблюдаются в скважинах 2, 3, 7, 8, 13, расположенных в юго-восточной части участков. Аналогичные распределения наблюдались и по *нормальному бутиловому спирту*.

Проведенный анализ показал, что существует различие исследуемой площади по количественно-качественному составу загрязняющих веществ, и ее можно разделить на две зоны – западную, в которой распространена главным образом группа ароматических углеводородов с относительно невысокими концентрациями, и восточную, загрязненную кислородсодержащими производными бутана.

Из всех изученных скважин выделяются своими аномальными концентрациями загрязняющих веществ скважины 17 и 19. Если в остальных скважинах наличие высоких концентраций углеводородов наблюдается в основном на глубине 1-2 м, то в скважине 19 аномальные концентрации определены на глубинах 4-5 м. Они сформировались за счет мета- и парасилола, стирола, этилбензола и толуола. В скважине 17 на глубине 3,0 м зафиксировано наличие нефтепродуктов, которые по своей качественно-количественной характеристике соответствовали содержанию нефтепродуктов в пробах, отобранных из скважины 19. На остальной территории повышенные концентрации углеводородов формируются, в основном, за счет высоких концентраций бензола.

3.1.2. Агротехнические способы рекультивации

Главная задача агротехнических методов рекультивации почв, загрязненных нефтепродуктами, – закрепить поверхностный слой корневой системой растений, создать сомкнутый травостой для предотвращения развития водной и ветровой эрозии. Испытания агротехнических приемов очистки почв от загрязнения бутиловым спиртом и его производными проведены в лабораторных условиях. С этой целью с загрязненных участков послойно были отобраны пробы с глубины 0-10, 10-20, 20-30, 30-40 см.

Данные анализа образцов почвы приведены в табл. 11.

Таблица 11

Содержание органических загрязнителей в почве на территории завода

Глубина отбора, см	Содержание органических загрязнителей в почве, мг/100 г					
	изомасля- ный альде- гид	изобутило- вый спирт	н-бути- ловый спирт	2-этил- гексеналь	2-этилгекса- нол	масляный альдегид
0 – 10	0,6	–	–	–	7,1	0,5
10 – 20	–	–	–	–	275,5	–
20 – 30	0,3	0,1	0,4	–	297,9	1,5
30 – 40	–	4,8	2,3	–	1077,8	–

После отбора образцы почвы каждого слоя поместили в сосуды емкостью 2,5 л, а затем провели посев семян овса. Влажность в сосудах поддерживали около 60% максимальной влагоемкости почвы. Через неделю были получены всходы в почве из слоя только 0-10 см.

Затем провели рыхление почвы и внесли: минеральные удобрения из расчета N – 102; P – 92; K – 112 кг/га и минеральные удобрения с породой (см. примечание к табл.). Удобрения и порода тщательно перемешивались с почвой. Влажность почвы доводили до 60%. Через месяц были отобраны пробы, результаты анализа которых приведены в табл. 12. Из таблицы видно, что произошло резкое снижение концентрации веществ-загрязнителей, и только в почве из слоя 30-40 см с NPK сохранилась доза с летальной для семян концентрацией (47,19 мг/100г).

Таким образом, общий уровень загрязнения заметно снизился, но в некоторых пробах остался достаточно высоким.

Таблица 12

Влияние агротехнических мероприятий на изменение содержания органических загрязнителей в почве на территории завода

Глубина почвы, см	Вариант	Содержание органических загрязнителей, мг/100 г					
		изомас- ляный альдегид	н-масля- ный аль- дегид	изобути- ловый спирт	н-бутило- вый спирт	2-этил- гексе- наль	2-этил- гексанол
0 – 10	Посев овса	–	–	–	–	–	–
10 – 20	NPK+грунт	–	6,9	–	–	–	9,2
	NPK+грунт+порода*	3,24	3,8	–	–	–	–
20 – 30	NPK+грунт	19 – 76	19,8	–	–	37,3	6,8
	NPK+грунт+порода	–	–	–	–	20,8	–
30 – 40	NPK+грунт	6,48	15,4	–	–	–	47,19
	NPK+грунт+порода	–	6,11	–	–	12,15	–

* В качестве субстрата использовали вскрытую породу, прошедшую фитологическую рекультивацию.

В лабораторных экспериментах было изучено влияние органических загрязнителей (бутилового спирта, бензола и толуола) на арохимические свойства почвы, прорастание и всхожесть семян, а также на скорость роста яровых зерновых культур и многолетних трав. Для этого готовили модельную смесь почвы, по своим арохимическим и физико-механическим свойствам схожую с супесчаной. Загрязняющие компоненты вносили с водой при поливе по схеме, приведенной в табл. 13.

Первые всходы появились через 3 суток после посева. На появление всходов ячменя загрязнители, внесенные в небольшом количестве, не повлияли, и все семена взошли. При этом внесение бутилового спирта в дозах до 30 мг/100 г оказалось положительное влияние на состояние растений. Они выглядели более зелеными и крепкими. Однако после дополнительного внесения бутилового спирта в количестве 41 и 54 мг/100 г в вариантах 3 и 4 отмечено значительное угнетение растений. Введение аммиачной селитры в количестве 0,1 г/кг почвы позволило нейтрализовать негативное влияние бутилового спирта, и рост растений выровнялся.

Таблица 13

Схема внесения загрязнителей

Наименование загрязнителя	Номер варианта	Дата внесения загрязнителя							Внесено всего
		20.03	28.03	2.04	5.04	8.04	11.04	15.04	
Количество, мг/100 г									
Бутиловый спирт	1	0,26	8,32	16,6	—	29,1	41,6	16,6	112,5
	2	1,04	8,32	16,6	—	23,9	54,1	—	104,0
	3	4,16	8,32	16,6	—	41,6	—	—	70,7
	4	8,32	8,32	16,6	—	54,1	—	—	87,3
Толуол	1	0,02	0,52	10,4	0,52	2,08	4,15	30,62	38,0
	2	0,05	0,52	1,04	1,04	2,60	5,19	6,2	71,0
	3	0,10	0,52	1,04	1,56	3,11	6,23	91,87	104,5
	4	0,52	0,52	1,04	2,08	3,11	7,27	122,49	137,9
Бензол	1	0,16	0,96	1,92	—	0,96	3,84	63,25	71,0
	2	0,32	0,96	1,92	—	1,60	5,12	126,5	136,4
	3	0,64	0,96	1,92	—	1,92	6,08	189,75	201,8
	4	0,96	0,96	1,92	—	2,24	7,36	253,0	266,7

Бутиловый спирт в вариантах 1 и 2 влияния на растения не оказывал. Очевидно, при многоразовом внесении вещества малыми дозами проявляются буферные свойства почвы, и в какой-то степени растение успевает адаптироваться к создаваемым условиям.

Однако с увеличением полученной суммарной дозы бутилового спирта урожай зеленой массы растений снижается (табл. 14).

Таблица 14

Влияние бутилового спирта, толуола и бензола на урожай ячменя

Наименование загрязнителя	Вариант	Общее количество, мг/100 г	Масса растений, г
Бутиловый спирт	1	112,5	12,3
	2	104,0	15,0
	3	70,7	18,4
	4	87,3	17,1
Толуол	1	38,95	15,3
	2	71,69	13,7
	3	104,43	12,6
	4	137,03	8,7
Бензол	1	71,09	14,2
	2	136,42	13,0
	3	201,27	13,2
	4	266,44	11,0

Влияние на растения толуола и бензола было не столь заметным, но при определении урожая зеленой массы ячменя (см. табл. 14) подтвердилась его обратная зависимость от количества внесенного загрязнителя.

Наибольшая зависимость урожая выявлена от дозы бутилового спирта и толуола. Что касается бензола, то достаточно резкое увеличение его количества (приблизительно в 2, 3 и 3,7 раза) не вызывало такого же резкого падения урожая зеленої массы растений.

Анализ результатов проведенного эксперимента в целом показал, что наиболее токсичным для растений является толуол, а наименее токсичным – бутиловый спирт.

Исследование динамики испарения воды загрязненной почвой показало, что в отличие от толуола бутиловый спирт и бензол даже в малых количествах заметно влияют на водоудерживающую способность почвы (табл. 15).

Таблица 15

Влияние бутилового спирта, бензола и толуола на испаряемость влаги

Наименование компонента	Количество, мг/100 г	Потеря влаги через 5 суток, г
Толуол	0,54	182
	0,57	190
	0,62	176
	1,04	180
	4,18	210
	5,25	215
	6,33	203
	7,27	210
Бензол	1,12	130
	1,28	100
	1,60	90
	1,92	75
	4,0	198
	4,8	183
	6,44	188
	6,08	188
Бутиловый спирт	8,58	125
	9,36	90
	12,48	75
	16,64	50
	54,28	165
	49,86	150
	70,08	90
	87,34	85

Затем было изучено влияние бутилового спирта в концентрации 670 мг/100 г почвы на всхожесть семян. В этом опыте использовали семена костреца, овсяницы красной и луговой, тимофеевки, ежи сборной, клевера красного и белого, ячменя, овса, вики, рапса ярового. При данной концентрации бутилового спирта погибли все семена.

Для более точного определения уровня токсичности бутилового спирта аналогичный опыт провели с нарастающими концентрациями загрязнителя. Результаты представлены в табл. 16 и 17.

Таблица 16

Влияние бутилового спирта на энергию прорастания, всхожесть семян и скорость роста яровых зерновых культур на супесчаной почве

Куль- тура	Доза бутилового спирта, мг/100 г почвы													
	0	15	30	50	80	100	130	150	180	200	250	300	350	400
Энергия прорастания, %														
Ячмень	23,0	17,0	9,0	7,0	2,0	2,0	1,0	1,0	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Овес	35,0	30,0	15,0	12,5	5,0	отс.								
Вика	23,0	6,0	4,0	отс.										
Всхожесть, %														
Ячмень	64,0	62,0	67,0	60,0	56,0	52,0	51,0	38,0	39,0	37,0	35,0	22,0	20,0	13,0
Овес	95,0	95,0	100	92,5	97,5	97,5	87,5	100	95,0	87,5	87,5	72,5	32,5	15,0
Вика	85,0	86,0	80,0	79,0	76,0	75,0	75,0	78,0	40,0	50,0	31,0	17,0	9,0	2,0
Высота растений, %														
Ячмень	10,2	8,20	7,6	7,0	4,4	3,4	2,0	1,6	1,1	1,0	0,7	0,7	0,5	0,6
Вика	18,5	15,2	12,3	10,5	8,5	6,5	5,6	3,7	2,8	2,3	1,5	1,0	0,5	1,0

Таблица 17

Влияние бутилового спирта на всхожесть семян многолетних трав на супесчаной почве

Культура	Всхожесть семян (%) при содержании бутилового спирта, мг/100 г почвы					
	0	100	200	300	400	r/d
Клевер красный	78,0	76,5	70,0	57,5	50,0	0,97/0,94
Тимофеевка	71,0	48,0	32,0	25,0	20,0	0,95/0,91
Ежа сборная	31,5	29,0	16,0	15,5	16,5	0,87/0,76
Овсяница луговая	91,0	86,5	76,5	77,0	71,0	0,96/0,92
Овсяница красная	88,0	73,0	56,5	62,5	49,0	0,92/0,85
Кострец	68,5	32,0	31,5	12,0	4,0	0,95/0,90

Результаты эксперимента подтвердили, что влияние бутилового спирта на всхожесть семян различных культур неодинаково. Из зерновых культур более устойчивыми к бутиловому спирту оказались семена овса, резкое снижение всхожести которых начинается только при концентрации 350 мг/100 г, в то время как у ячменя - при 150 мг/100 г, а у вики – при 180 мг/100 г.

У всех культур бутиловый спирт резко снижает энергию прорастания, а наиболее сильно – у вики.

Бутиловый спирт, кроме снижения всхожести, приводит к значительному увеличению ее сроков, что видно по высоте подопытных растений (см. табл. 16).

Семена многолетних трав оказались устойчивы к более высоким дозам загрязнителя (см. табл. 17). Наиболее устойчивыми оказались клевер красный и оба вида овсяницы.

Проведенные исследования позволили установить пороговые концентрации загрязнения бутиловым спиртом, при которых выращивание растений без предварительной очистки почвы нецелесообразно. Вышеприведенные данные получены в лаборатории и их необходимо было проверить в опытно-промышленных условиях.

Математическая обработка результатов экспериментов позволила получить зависимость всхожести семян (y) от степени загрязнения (x) и составить уравнения регрессии для всех испытанных культур (табл. 18).

Таблица 18

Зависимость всхожести семян от степени загрязнения бутиловым спиртом

Культура	Коэффициенты		Уравнения регрессии
	корреляции r	детерминации d	
Клевер красный	-0,97	0,94	$y=81,4-0,075x$
Тимофеевка	-0,95	0,91	$y=64,2-0,125x$
Ежа сборная	-0,87	0,76	$y=30,4-0,0435x$
Овсяница луговая	-0,96	0,92	$y=90,3-0,0495x$
Овсяница красная	-0,92	0,85	$y=83,5-0,0885x$
Кострец	-0,95	0,90	$y=59,4-0,149x$
Ячмень	-0,98	0,96	$y=65,55-0,135x$
Вика яровая	-0,96	0,92	$y=92,6-0,23x$
Овес	-0,83	0,69	$y=95,0-0,17x$

При сравнении расчетных и экспериментальных данных выявлено, что уровень всхожести семян высокий, а это позволяет достоверно устанавливать норму высева семян при условии, что степень загрязнения участка не превышает предельно допустимую (пороговую).

Следует отметить, что пороговые концентрации установлены для легких, по механическому составу, почв, загрязненных бутиловым спиртом на глубину не более 10 см. В случае загрязнения на большую глубину их пороговые концентрации будут другие.

Учитывая результаты проделанной работы и данные о составе загрязняющих веществ в почве опытных участков, исследовали влияние на всхожесть семян и рост растений 2-этилгексанола, изомасляного альдегида и бутилового спирта. Для опытов брали образцы почвы, которая по механическому составу относится к средним суглинкам. Результаты экспериментов приведены в табл. 19, 20.

Таблица 19

Влияние 2-этилгексанола на всхожесть и рост овса

Показатель	Единица измерения	2-этилгексанол, мг/100 г почвы			
		10,1	20,3	27,4	33,8
Всхожесть	%	98,0	88,0	87,0	64,0
Количество растений в фазе 1 листа	шт.	73	52	87	64
Количество растений в фазе 2 листа	шт.	25	36		
Вес растений в фазе 1 листа	г	5,95	2,86	3,9	1,74
Вес растений в фазе 2 листа	г	3,30	3,89		
Общий вес	г	9,25	6,75	3,9	1,74

Таблица 20

Влияние 2-этилгексанола на всхожесть семян многолетних трав

Культура	Всхожесть (%) при концентрации 2-этилгексанола. мг/100 г почвы						
	0	11,3	22,5	28,2	33,8	39,4	48,5
Овсяница красная	82	80	67	64	51	11	3
Клевер красный	80	64	56	52		51	23
Овсяница луговая	89	88	74	55	44	8	3

Как видно из табл. 19, 20, 2-этилгексанол оказывает сильное влияние на всхожесть семян и рост растений. При содержании его 43,9 мг/100 г почвы семена гибнут. Количество 10,1 мг/100 г почвы не влияет на всхожесть, а при 20,3 мг/100 г почвы незначительно снижается. Влияние 2-этилгексанола на рост растений проявилось и на снижении их зеленой массы при увеличении добавки. Увеличение концентрации вызывает некоторое ускорение развития растений. Так, если при 10,1 мг/100 г почвы было 25 растений в фазе второго листа, то при 20,3 мг/100 г почвы – 36 растений.

Исследования показали, что семена многолетних трав обладают устойчивостью к 2-этилгексанолу в такой же степени, что и семена овса (см. табл. 20). Наиболее устойчив клевер красный, семена которого дали 23% всходов на почве, в которую внесено 48,5 мг/100 г почвы 2-этилгексанола. При этом количество загрязнителя получены единичные всходы и других испытуемых трав.

Действие бутилового спирта на семена овса в настоящем опыте (см. табл. 21) более заметно, чем в опыте на супесчаной почвенной смеси (см. табл. 16). Это, видимо, объясняется использованием в опытах образцов почвы более тяжелого механического состава.

Бутиловый спирт влияет на всхожесть семян овса, начиная с концентрации 100 мг/100 г почвы (снижение всхожести на 21%), а на рост – уже с

64,4 мг/100 г почвы (масса растений снизилась на 1,57 г). На развитие растений бутиловый спирт в этой дозе влияния не оказал (см. табл. 21).

Таблица 21

Влияние бутилового спирта на всхожесть семян и рост растений овса

Показатель	Единица измерения	Бутиловый спирт, мг/100 г почвы				
		32,2	64,4	99,8	132,0	167,4
Всхожесть	%	91,0	93,0	79,0	81,0	6,0
Количество растений в фазе 1 листа	шт.	41	45	49	81,0	6,0
Количество растений в фазе 2 листа	шт.	50	48	30	0	0
Вес растений в фазе 1 листа	г	3,55	3,18	3,72	5,5	0,25
Вес растений в фазе 2 листа	г	6,44	5,24	2,53		
Общий вес	г	9,99	8,42	9,25	5,5	0,25

Изомасляный альдегид на всхожесть семян овса влияет в меньшей степени, чем другие вещества. Незначительное снижение всхожести наблюдалось при 400 мг/100 г почвы (86 %) и даже при 500 мг/100 г почвы получена удовлетворительная всхожесть (65 %).

Смесь 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида в соотношении 1:0,4:0,1, соответственно, резко снижала всхожесть семян, начиная с концентрации 40 мг/100 г почвы; доза 70 мг/100 г оказалась летальной (табл. 22). Некоторое снижение урожая зеленой массы вызывала уже доза 20 мг/100 г, а 40 мг/100 г практически полностью ингибировали рост и развитие растений.

Таблица 22

Влияние смеси 2-этилгексанола, бензола и изомасляного альдегида на всхожесть семян и рост растений овса

Показатель	Единица измерения	Количество смеси, мг/100 г почвы				
		10,0	19,9	43,2	69,7	93,0
Всхожесть	%	90,0	89,0	32,4	0	0
Количество растений в фазе 1 листа	шт.	67	53	32	0	0
Количество растений в фазе 2 листа	шт.	23	36	0	0	0
Вес растений в фазе 1 листа	г	6,32	3,54	0,35	0	0
Вес растений в фазе 2 листа	г	3,20	4,08	0	0	0
Общий вес	г	9,52	7,62	0,35	0	0

3.2. Рекультивация земель, загрязненных продуктами нефтехимического производства, в опытно-промышленных условиях

Для опытно-промышленных работ был выбран участок нефтезагрязненной территории площадью 0,95 га, на котором были отобраны пробы для анализа.

3.2.1. Характеристика механического состава почвы

Механический состав почв является одной из важнейших характеристик ее качественного состояния и степени пригодности к произрастанию на ней растений. Состав почвообразующих пород влияет на агрохимические свойства почвы. От них в значительной степени зависит интенсивность многих почвообразовательных процессов, связанных с превращением, перемещением и накоплением веществ (разрушение и синтез органических и минеральных веществ, их аккумуляция, вымывание и т.д.). Состав почвы определяет такие её физико-механические и физико-химические свойства, как пористость, влажность, водопроницаемость, пластичность, воздушный и тепловой режимы, а также максимальную молекулярную влагоемкость и высоту капиллярного поднятия влаги. От содержания в почве зольных элементов и азота зависит питание растений.

В агрономической практике принято считать лучшими почвы, имеющие среднесуглинистый механический состав. Примерный механический состав среднесуглинистой подзолистой почвы приведен в табл. 23.

Таблица 23

Примерный механический состав среднесуглинистой подзолистой почвы

Суглинок	Содержание физической глины (размер частиц < 0,01 мм), %	Содержание физического песка (размер частиц > 0,01 мм), %
Легкий	20-30	80-70
Средний	30-40	70-60
Тяжелый	40-50	60-50

Для определения качества почвы и ее пригодности к возделыванию на ней трав или другой растительности необходимо определить её механический состав, содержание гумуса и подвижных форм питательных веществ. Результаты анализа гранулометрического состава отобранных проб почвы приведены в табл. 24.

Следуя классификации механического состава по Качинскому, необходимо отметить, что большинство анализируемых почвенных субстратов укладываются в ряд «легкий суглинок-легкая глина». Это образцы № 1-3, 5, 6 и 9 и только в трех образцах № 4, 7, 8 имеются показатели рода «песок связанный».

ный-супесь». По механическому составу анализируемые почвенные субстраты пригодны для высеива трав и различных сельскохозяйственных культур.

Таблица 24

Гранулометрический состав почвенных субстратов

№ п/п	Содержание почвенных субстратов (%) с размером частиц (мм)						
	1-0,025	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001	>0,01
1	32,64	10,58	24,12	5,68	9,36	17,62	64,34
2	32,10	7,36	22,97	6,27	12,16	19,14	62,43
3	18,30	14,50	25,05	6,64	14,62	20,89	57,85
							42,15

При проведении работ на опытных участках были определены влажность почв и содержание гигроскопической влаги как основные показатели, отражающие процесс почвообразования. Полученные данные приведены в табл. 25.

Таблица 25

Влажность почвенного субстрата и содержание гигроскопической влаги

Место отбора об-разца (участка)	Глубина отбора об-разца, см	Влажность, %	Гигроскопическая влага, %
1	0-10	24,89	2,63
	10-20	30,23	2,56
	20-30	24,59	2,57
	30-40	23,10	2,87
2	0-10	24,50	2,49
	10-20	21,44	2,76
	20-30	20,47	2,45
	30-40	20,51	2,17
3	0-10	16,81	2,46
	10-20	19,86	2,93
	20-30	30,96	4,45
	30-40	34,08	5,19
4	0-10	24,99	4,50
	10-20	33,79	5,35
	20-30	36,42	5,91
	30-40	44,29	6,08
5	0-10	18,67	4,31
	10-20	20,60	4,06
	20-30	24,34	3,40
	30-40	20,32	3,00
6	0-10	25,63	3,19
	10-20	27,12	2,69
	20-30	31,04	2,68
	30-40	23,22	2,54

Как видно из табл. 25, влажность почвенного субстрата в большинстве случаев соответствует 20-25%, содержание гигроскопической влаги

низкое, что объясняется малым содержанием глинистых фракций (частицы 0,001 мм), которые связывают эту влагу.

Величина гигроскопической влаги неустойчива, на нее оказывают влияние органические вещества, с увеличением или уменьшением содержания которых она может изменяться.

В отличие от гигроскопической влаги, более стабильная величина – максимальная гигроскопическая влага (МГВ), которая определяется при постоянных внешних условиях. МГВ – это количество влаги, поглощенной почвой из атмосферы при 100% относительной влажности воздуха.

Важной характеристикой почвы является влажность завядания (В3), которая соответствует началу появления признаков устойчивого завядания и выражается в % от массы почвы. Она служит нижней границей содержания в почве продуктивной влаги и зависит от вида почвы.

Результаты определения МГВ и влажности завядания приведены в табл. 26.

Таблица 26

Максимальная гигроскопическая влага и влажность завядания, %

Место отбора пробы (участок)	МГВ	В3
1	5,91	7,9
2	7,49	10,0
3	7,92	10,6
4	1,14	1,5
5	9,09	12,2
5	9,20	12,3
5	12,15	16,3
1	3,87	5,2

Для расчета В3 принят коэффициент 1,34, используемый при расчетах в агрометеослужбе. В данном случае $B_3 = MGV \times 1,34$.

По литературным данным В3, для дерново-подзолисто-глеевой почвы на ленточной глине при глубине взятия пробы 0-10, 10-20, 20-30 см составляет: 10,0; 11,2; 13,1 % к массе почвы, соответственно.

Анализируя данные табл. 26, следует отметить, что в трех случаях В3 ниже критической величины, что можно объяснить сильным иссушением почвогрунта. В остальных случаях В3 соответствует величине для данного типа почв.

3.2.2. Агрохимическая характеристика почвенных субстратов

Агрохимические показатели, дополняя генетическую характеристику почв и почвенных субстратов, обуславливают агротехнические мероприятия, направленные на повышение урожайности растений. В данном случае агрохимический анализ почвенного субстрата объективно отражает его со-

стояние перед проведением опытных работ. Результаты агрохимического анализа приведены в табл. 27.

Таблица 27

Данные агрохимического анализа почвы

Место отбора проб (участок)	рН		Сухой остаток	Гумус, %	Углерод, %	Сумма обменных оснований, мг/100 г почвы
	Водн.	Сол.				
1	8,3	7,5	0,125	3,21	1,86	44,3
2	8,5	7,6	0,064	3,93	2,28	44,7
3	8,2	7,5	0,230	1,86	1,08	44,2
4	9,0	8,8	0,050	0,57	0,33	10,0
5	11,0	10,5	0,639	2,72	1,57	44,1
6	8,5	7,6	0,075	0,69	0,40	43,8
7	7,0	6,7	0,425	10,84	6,28	42,9
8	9,0	8,0	0,140	6,42	3,72	44,4
9	9,0	8,1	0,192	0,99	0,58	41,9

Анализируя показатели реакции рН, можно отметить, что в восьми пробах из девяти она слабощелочная, что объясняется тесным контактом нефтехимического производства и почвенного субстрата. Доля сухого остатка невысока, за исключением одного случая (5-й участок). Содержание подвижных форм питательных веществ (особенно фосфора) очень невелико. Количество гумуса в пробах соответствует низкому и среднему содержанию его в зональных дерново-подзолистых почвах.

Сумма обменных оснований, или емкость поглощения, соответствует содержанию гумуса и илистой фракции и колеблется в пределах 41,9-44,7 мг/100 г почвы. Низкое содержание суммы обменных оснований в некоторых пробах можно объяснить легким механическим составом почвы.

Агротехнические мероприятия влияли на динамику загрязнения грунта нефтепродуктами.

На опытном участке был проведен следующий комплекс работ:

- рыхление и аэрация почвенного слоя на глубину 25-30 см;
- создание условий для повышения водопроницаемости грунта;
- создание условий для интенсивного развития микрофлоры, способной разлагать загрязняющие вещества.

Активизация микрофлоры достигалась рыхлением и внесением минеральных удобрений. Удобрения вносились из расчета: N – 100, P – 100, K – 100 кг/га по действующему веществу. В засушливый период проводился полив водой.

Для контроля за динамикой содержания загрязнителей: ароматических углеводородов и производных бутиловых спиртов с опытного участка в три этапа отбирали пробы и определяли содержание в них органических веществ методом газовой хроматографии. Результаты анализов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Динамика содержания веществ-загрязнителей в почве

Исследования показали, что агротехнические мероприятия позволяют в значительной степени снизить загрязнение грунтов в поверхностном слое (см. табл. 28).

Очистка, по-видимому, происходит в результате:

- испарения;
- окисления за счет аэрации;
- расщепления органических веществ в результате деятельности микрофлоры;
- промывки нижележащих слоев за счет увеличения водопроницаемости в процессе полива и выпадения осадков.

При очистке происходит не только снижение загрязнения, но и изменение состава загрязнителей (см. табл. 28). Так, если вначале (пробы, отобранные на I этапе) основными загрязняющими веществами были н-бутиловый спирт и 2-этилгексанол, причем наиболее загрязненным был слой 20-40 см, то при повторном отборе содержание этих веществ в пробах значительно снизилось, зато появился 2-этилгексаналь, который ранее отсутствовал.

В образцах третьего отбора содержание веществ значительно увеличилось, хотя общее их количество уменьшилось. В некоторых пробах содержание загрязнителей повысились, особенно заметно – 2-этилгексеналя. Более чем в 3 раза увеличилось содержание 2-этилгексанола в слое 20-30 и 30-40 см, 2-этилгексаналь отсутствует. Эти изменения можно объяснить возможной миграцией веществ из нижележащих слоев после дождей и поднятия уровня верховодки.

При лабораторных исследованиях процесса очистки грунтов от ароматических углеводородов, бутиловых спиртов и их производных выявлена высокая эффективность рыхления загрязненного грунта и внесения минеральных удобрений. Поэтому изучение эффективности этих агротехнических приемов было проведено в полевых условиях.

После отбора проб почвы на выбранные участки (1-3) внесли минеральные удобрения из расчета N – 100, Р – 100, К – 100 кг/га по действующему веществу. Удобрения заделывали в почву путем рыхления верхнего слоя на глубину 15-20 см, рыхление проводили один раз в месяц. Всего проведено три рыхления. Для контроля за составом и динамикой загрязнения отбирали образцы почвы на глубине 0-10; 10-20; 20-30 и 30-40 см и анализировали их методом газовой хроматографии. Первый отбор провели через два месяца после начала эксперимента, перед третьим рыхлением; второй – через месяц после первого. В засушливый период участки 3 раза поливали водой.

Одновременно с выполнением агротехнических мероприятий проводили индикаторные посевы многолетних трав (овсяница луговая и красная, ежа сборная, кострец, тимофеевка, клевер красный) и яровых зерновых

культур (овес и ячмень). Первый посев – после первого рыхления и внесения минеральных удобрений.

Обследование посевов через две недели показало появление изреженных всходов злаковых трав и единичные растения клевера красного. Подобная картина наблюдалась на всем участке.

После второго рыхления посев повторили. Высевали только травосмеси, посевы периодически (по мере необходимости) поливали согласно нормам, принятым для условий Пермской области ($150\text{-}200 \text{ м}^3/\text{га}$).

Повторный посев показал, что процесс очистки идет активно. (Это подтвердилось результатами анализов проб почвы.) Состояние взошедших растений было удовлетворительным.

При отборе проб через три месяца после начала эксперимента был проведен контрольный посев ячменя и овса. Обследование через 10 дней показало, что появились хорошие всходы. Однако через 20 дней часть всходов погибла, а оставшиеся находились в угнетенном состоянии. Всходы овса выглядели лучше.

Для анализа уровня загрязнения были отобраны пробы грунта на глубине 0-10 и 10-20 см в зоне погибших растений и растений с удовлетворительным состоянием. Полученные данные (табл. 29) подтвердили результаты лабораторных исследований по влиянию углеводородов на растения и всхожесть семян.

Таблица 29

Содержание нефтепродуктов в образцах, мг/100 г почвы

Глубина отбора, см	Изо-масляный альдегид	Изобутиловый спирт	Бутиловый спирт	2-этил-гексаналь	2-этил-гексеналь	2-этил-гексанол
0-10	–	–	–	0,64	0,81	4,24
10-20	0,32	–	–			1,77
0-10	0,65	–	–			15,53
10-20	10,19	–	–		0,17	4,08

В полевых условиях воздействие загрязнения несколько выше. Это можно объяснить невозможностью создать оптимальные условия (температура, влажность) для получения всходов.

Через два месяца резко снизилось содержание концентрации бензола во всех контролируемых точках, но повысились содержание толуола, появились ранее отсутствующие мета-, пара-, ортоксины и стирол.

Повышение содержания толуола и наличие других ароматических соединений можно объяснить проникновением их из нижележащих слоев. В течение первых двух месяцев эксперимента стояла жаркая и сухая погода, которая способствовала быстрому высушиванию верхнего слоя и подъему влаги по капиллярам из нижележащих слоев. Одновременно шло уси-

ленное прогревание грунтов на большую глубину, что способствовало повышению летучести углеводородов и проникновению их в верхние слои.

Отбор образцов через три месяца после начала эксперимента показал дальнейшее снижение содержания углеводородов. Очистке подвергались, по-видимому, и слои, расположенные ниже контролируемых.

В процессе очистки наблюдалось не только снижение содержания углеводородов, но и изменение их состава. Значительно увеличилось содержание 2-этилгексаналя и 2-этилгексеналя. Это указывает на то, что наряду с процессами испарения активно происходят процессы окисления и микробиологического разложения углеводородов. Наиболее активно идет очистка грунтов от бутиловых спиртов. Более устойчивыми являются 2-этилгексанол и ароматические углеводороды.

Таким образом, применение агротехнических мероприятий позволило очистить грунт от углеводородов за три месяца на 90 и более процентов. Участки, загрязненные на большую глубину, также активно очищаются от углеводородов с использованием этих мероприятий. Однако для их очистки требуется более длительный период, т.к. необходима очистка от вторичного загрязнения из нижележащих слоев.

Рыхление поверхности загрязненной почвы позволило создать благоприятные условия для физико-химических процессов (испарение, ультрафиолетовое облучение, окисление) и микробиологического разрушения углеводородов. Интенсификация микробиологических процессов происходит также за счет улучшения водно-воздушного режима и внесения элементов минерального питания.

3.2.3. Подготовка бакпрепарата для очистки загрязненной почвы

Для микробиологической обработки участков, загрязненных нефтепродуктами, использовали бактериальный препарат «Путидойл» [64].

Бакпрепарат необходимо было активизировать в 0,7%-ном растворе минеральных удобрений и выдержать не менее 12 часов при температуре 25 ± 2 °C. Рекомендуемым для этого раствора минеральным удобрением является нитроаммофоска. Оживленный таким образом бакпрепарат адаптировали путем добавления к культуре субстратных концентраций нефтепродуктов, являющихся источниками загрязнения, и выдерживали в таком состоянии не менее двух суток.

За это время внутри бактериальных клеток происходит синтез ферментов, ответственных за окисление данных нефтепродуктов. При этом необходимо, чтобы в одном миллилитре раствора содержалось не менее 10^6 бактериальных клеток, так как начиная именно с этой плотности в присутствии углеводородов в почве усиливается рост клеток внесенного препарата.

Активированный препарат смешивали с необходимым количеством раствора минеральных удобрений и равномерно наносили на загрязненную поверхность из расчета 0,5-1,0 л/м² на квадратный метр.

3.2.4. Выбор индикаторных соединений для оценки степени очистки

В результате химического анализа почвенных проб с участков, загрязненных нефтепродуктами, установлено, что наиболее часто встречающимися веществами-загрязнителями являются изобутанол, н-масляный альдегид, н-бутанол, изомасляный альдегид и 2-этилгексанол. Последние три присутствуют в загрязненных почвах практически всегда. Кроме того, они относятся к разным классам химических соединений, оказывающих различное токсическое воздействие на живые организмы. Например, н-бутанол, как показали лабораторные эксперименты, оказывает сильное токсическое воздействие на ростки растений уже при низких концентрациях. В связи с этим на загрязненных участках, обработанных бакпрепаратором, целесообразно было наблюдать за изменением содержания н-бутанола, изомасляного альдегида и 2-этилгексанола. Следует отметить, что нижние пределы обнаружения этих веществ с помощью хроматографического метода равны 0,5×10 мг, 0,12×10 мг и 0,2×10 мг соответственно.

3.2.5. Технология и результаты очистки площадок, загрязненных бутиловым спиртом и его производными

За основу технологии очистки почвы нефтехимзавода взяли обработку бактериальным препаратом «Путидойл» (приготовление рабочего раствора препарата см. п.3.2.3).

Каждую из четырёх площадок обрабатывали препаратом трижды с интервалом 1 месяц. Одновременно вносили минеральные удобрения. Раз в неделю площадки поливали водой из расчета 3-5 л/м². В засушливое время площадки поливали водой раз в три дня. Отбор проб с обрабатываемых площадок производили из двух точек верхнего слоя почвы (0-30 см) в среднем раз в неделю, что позволяло контролировать динамику содержания загрязнителей. Наиболее детально обследована первая площадка (табл.30).

На первой площадке получены наиболее убедительные результаты действия бактериального препарата. Уже после первой обработки бакпрепаратором содержание всех компонентов загрязнения упало до уровня ниже предела их обнаружения хроматографическим методом. Вещества-загрязнители не обнаруживались в течение трех недель. Однако к моменту второго внесения бакпрепарата содержание большей части веществ-загрязнителей возросло. По-видимому, в исследуемые почвенные горизонты попали нефтепродукты из нижележащих слоев. После третьего внесе-

ния бакпрепарата снова наблюдалась тенденция к снижению содержания веществ-загрязнителей.

Таблица 30

**Содержание загрязнителей на первой площадке
после обработки бакпрепаратами**

Внесение бакпрепарата	Содержание веществ (мг/100 г почвы) после обработки бакпрепаратами						
	Изомасляный альдегид	2-этилгексанол	Н-бутанол	Н-масляный альдегид	2-этилгексеналь	2-этилгесаналь	Изо-бутанол
Первое	3,9	Следы	10,2	Следы	Следы	Следы	Следы
	30,34	8,5	Следы	Следы	Следы	Следы	19,2
	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
Второе	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	22,24	9,58	Не обн.
	8,45	5,85	-□-	-□-	6,53	6,68	8,45
Третье	Не обн.	22,87	Не обн.	Не обн.	18,58	18,58	Не обн.
	-□-	4,93	-□-	-□-	7,38	Не обн.	-□-
	-□-	Не обн.	-□-	-□-	Не обн.	-□-	-□-
	2,81	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	2,81

В пробах почвы с остальных площадок контролировали содержание только индикаторных загрязнителей. Результаты анализа представлены в табл. 31.

После внесения бакпрепарата наблюдается устойчивая тенденция к снижению содержания нефтепродуктов в почве вплоть до полного их исчезновения. Однако после прекращения регулярного внесения бакпрепарата анализы проб вновь показали наличие загрязнителей. Результаты анализа глубоких слоев почвы обработанных участков показали наличие в них нефтепродуктов (табл. 32).

При наличии соответствующих условий (например, повышении уровня грунтовых вод при больших количествах атмосферных осадков или значительном прогреве нижних слоев при продолжительном сохранении высокой температуры воздуха) эти загрязняющие вещества могут мигрировать в поверхностные слои почвы и производить, таким образом, вторичное их загрязнение. Различие показателей можно объяснить вторичным загрязнением площадок, после прекращения обработки их бакпрепаратором.

После обработки микробиологическим препаратом «Путидойл» провели контрольный посев яровых зерновых культур овса и ячменя. На части участка растения росли нормально, на других частях участка всходы испытывали угнетение. По-видимому, остаточное содержание загрязнителей

(бутиловых спиртов и их производных) отрицательно сказывается на всхожести растений и на их дальнейшем росте.

Таблица 31

**Влияние бакпрепарата на динамику содержания загрязнителей
(мг/100 г почвы)**

Вторая площадка			Третья площадка			Четвертая площадка		
Изо- масля- ный альде- гид	2-этил- гекса- нол	Н-бута- нол	Изо- масля- ный альде- гид	2-этил- гекса- нол	Н-бута- нол	Изо- масля- ный альде- гид	2-этил- гекса- нол	Н-бута- нол
исходный уровень загрязнения								
1,54	243,2	135,17	1,29	Следы	Следы	Следы	33,0	16,83
Следы	1,23	Следы	3,2	-□-	-□-	4,29	Следы	6,44
1-е внесение бакпрепарата								
Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
-□-	6,1	-□-	0,12	-□-	-□-	5,1	-□-	-□-
2-е внесение бакпрепарата								
Не обн.	41,97	6,28	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
-□-	Не обн.	Не обн.	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-	-□-
3-е внесение бакпрепарата								
Не обн.	39,2	1,63	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
-□-	Не обн.	Не обн.	-□-	-□-	14,8	-□-	-□-	14,8

Таблица 32

Содержание загрязняющих веществ на разной глубине (мг/100 г почвы)

Изомасляный альдегид		2-этилгексанол		н-бутанол	
30 см	40 см	30 см	40 см	30 см	40 см
6,31	Не обн.	Не обн.	7,51	Не обн.	10,64
4,85	6,68	7,56	Не обн.	4,49	Не обн.
3,66	10,56	32,94	-□-	Не обн.	38,98
Не обн.	Не обн.	5516,28	9,03	-□-	6,98
33,52	-□-	50,04	Не обн.	5,75	10,08
2,22	-□-	4,72	185,22	4,8	Не обн.

Посеву трав на опытных участках предшествовала подготовка – рыхление и внесение минеральных удобрений. Для ускорения активации биохимических процессов вносили нитроаммофос.

Для выбора трав, выступающих в данном случае как индикатор, был проведен отбор семян, которые в лабораторных и полевых экспериментах дали положительный результат. Это семена овсяницы красной и луговой,

ежи сборной, костреца, тимофеевки, клевера красного, а также зерновых культур: ячменя, овса и вики яровой.

Наличие всходов овса и ячменя на экспериментальном участке свидетельствует о том, что с помощью комбинированных методов очистки почвы можно снизить концентрацию загрязнителей до значений, при которых фитотоксичность почвы значительно уменьшается и наблюдается устойчивый рост растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время проблема очистки почвы от нефти и нефтепродуктов является одной из основных особенно для тех регионов страны, которые связаны с добычей, транспортировкой и переработкой нефти. В Пермской области, как в нефтедобывающем регионе, производятся все эти виды работ и, безусловно, на ее территории происходят различные аварийные разливы, приводящие к загрязнению объектов окружающей среды. Ежегодно в Пермской области добывается около 10 млн. т нефти и, если исходить из того, что примерно 3% от этой добытой нефти составляют потери, то согласно расчетам только на территорию нашей области ежегодно попадает 300 000 т нефти.

На решение проблемы очистки природных объектов от нефтяных загрязнений в целом по стране затрачиваются десятки миллиардов рублей.

Основные крупные загрязнения происходят в результате аварийных выбросов при разрыве ниток нефтепроводов. Особенно подвержены нефтяному загрязнению почва и подпочвенные горизонты. В отличие от водных объектов, которые за несколько суток, можно эффективно очистить от разливов сырой нефти и нефтепродуктов, для очистки почвы от нефтезагрязнений требуется, как правило, несколько лет. Еще более трудную задачу предстоит решать, если следует очистить подпочвенные горизонты и грунтовые воды от нефтепродуктов и сопутствующих минерализованных вод. Для этого потребуется несколько десятков лет.

За последнее время разработано и внедрено в практику множество различных способов очистки объектов окружающей среды от нефти и нефтепродуктов. Наилучшие результаты достигнуты при очистке водных объектов. В то время как рекультивация почв производится менее эффективно и практически не существует приемлемых методов очистки болот и болотистой местности. Особенно данная проблема стоит остро для северных районов Западной Сибири.

Как показал многолетний опыт ликвидации нефтяных загрязнений, не существует универсальных методов очистки. Задача может быть решена лишь тогда, когда правильно оценена степень загрязненности природного объекта, учтены ландшафтно-географические и природно-климатические условия и разработана тактика борьбы с данным конкретным нефтяным загрязнением. Первым этапом очистки от любого загрязнения является его локализация, т.е. создаются условия, при которых нефть и нефтепродукты не могут охватить большую площадь загрязнения.

Следующий этап работы связан с оценкой уровня загрязненности рекультивируемого участка. Если степень загрязненности участка достаточно высока, то есть выше $20 \text{ л}/\text{м}^2$, то, по-видимому, не обойтись без механической и физико-химической обработки загрязненного участка. Следует

отметить, что очень многое в рекультивации нефтезагрязненных объектов окружающей среды будет зависеть от типа почвы, на которой произошел аварийный разлив нефти. Например, если это песчаная почва без выраженного верхнего органогенного горизонта, то нефть проникает достаточно глубоко (до 3 метров и более). Если верхний почвенный горизонт является торфяно-моховым, то основная масса углеводородов нефти будет сорбирована именно в нем.

После использования методов механической и физико-химической очистки приступают к микробиологическому этапу очистки. Ее проводят либо путем стимулирования местной почвенной углеводородокисляющей микрофлоры, которая содержится в любой почве (для дерново-подзолистой численность микроорганизмов составляет в среднем 0,1% от общей). Стимулирование развития углеводородокисляющей микрофлоры производят путем специальной обработки почвы с помощью почвообразовательных машин, обеспечивающих измельчение и рыхление нефтезагрязненной почвы, что способствует аэрации почвы. Другим важным аспектом в активировании аборигенного почвенного биоценоза является внесение в нефтезагрязненную почву различных мелиорантов, содержащих основные макроэлементы – азот, фосфор, калий и необходимые для их жизнедеятельности микроэлементы и биологически активные вещества. Если уровень загрязненности оценивается менее чем $10 \text{ л}/\text{м}^2$, то активирование почвенного биоценоза можно ограничить всего лишь рыхлением, без добавления каких-либо мелиорантов. Другой способ рекультивации нефтезагрязненных земель состоит в том, что в почву интродуцируют углеводородокисляющие микроорганизмы. Данные микроорганизмы выделяют, как правило, не из нефтезагрязненных почв, которые предстоит рекультивировать, а используют микроорганизмы, которые заранее были получены из других природных источников. При этом выбирают виды микроорганизмов, наиболее активные в отношении деструкции углеводородов нефти. Биомасса каждого из применяемых в очистке микроорганизмов наращивается отдельно, а затем смешивается с биомассой других микроорганизмов-деструкторов. Эта смесь углеводородокисляющих микроорганизмов представляет собой бактериальный препарат, предназначенный для обработки нефтезагрязненных объектов окружающей среды. Биомасса микроорганизмов-деструкторов может храниться либо в пастообразном виде, либо в виде лиофильно высушенных клеток. Следует отметить, что рекультивация объектов окружающей среды с помощью интродукции углеводородокисляющих микроорганизмов достаточно дорогой метод по сравнению с методом активирования местного почвенного микробного ценоза. Например, один килограмм бакпрепарата стоит от 40 долларов и выше, а для обработки одного гектара нефтезагрязненной почвы требуется в среднем около 90 кг бакпрепарата.

В некоторых случаях, используя метод внесения в нефтезагрязненную почву бакпрепараторов, удается достичь эффективной очистки загрязненных участков. Однако чаще всего ожидаемых результатов добиться невозможно. По мнению разработчиков биопрепараторов, одной из главных причин неэффективного их применения является то, что их использование осуществляют люди, интересы которых лежат далеко за пределами вопросов биотехнологии рекультивации нефтезагрязненных земель.

Интродукция целого ряда углеводородокисляющих микроорганизмов в нефтезагрязненную почву может достаточно сильно изменить структуру будущего почвенного микробного ценоза. Экологические последствия такой замены пока невозможно предсказать.

После того как большая часть углеводородов нефти будет окислена и деструктирована микроорганизмами, приступают к последнему этапу рекультивации нефтезагрязненных почв – созданию растительного биоценоза.

Известно, что растения являются достаточно чувствительными к углеводородам нефти и развиваются в почве только с невысоким уровнем загрязненности. Второй причиной, которая тормозит рост растений, является недостаток влаги в гидрофобной нефтезагрязненной почве. И третья причина – присутствие в почве биотоксинов, которые выделяются в почву некоторыми микроорганизмами, растущими на загрязненной почве. Главным образом, такой способностью обладают почвенные грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

Появление растительности на поверхности нефтезагрязненной почвы – визуальное свидетельство того, что ее обработка прошла успешно и на ней начинается образование фитоценоза. Однако рост растительности на нефтезагрязненной почве не является гарантией того, что она очищена от углеводородов нефти. Даже если в почве, прошедшей рекультивацию, отсутствуют нормальные алканы, и содержание остаточной нефти, являющееся одним из основных объективных критериев процесса рекультивации, достаточно низкое, в ней, как правило, остается высокое содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Данные соединения трудно поддаются микробному разложению и процесс их деструкции может протекать в течение нескольких десятков лет. Такая почва, прошедшая процедуру очистки, не может быть использована для выращивания сельскохозяйственной продукции, ввиду того, что ПАУ являются соединениями, обладающими сильной мутагенной и канцерогенной активностью, кроме того, данные соединения могут аккумулироваться в растениях и представлять потенциальную опасность для здоровья людей.

В природных биоценозах ПАУ могут передаваться по пищевым цепочкам и также быть источником различных заболеваний у растений и животных, включая и человека.

Таким образом, нефтезагрязненная почва, прошедшая все этапы рекультивации, еще не может считаться очищенной, если в ней содержание

ПАУ выше значения ПДК. Более того, одним из авторов данной книги разрабатывается метод рекультивации нефтезагрязненной почвы, заключающийся в том, чтобы не деструктировать углеводороды нефти до углекислого газа и воды, а трансформировать их в вещества, близкие по своим свойствам и структуре к гумусовому веществу почвы. На первых этапах превращения углеводородов нефти данное гумусоподобное вещество выделяется из образцов проб нефтезагрязненной почвы гексановой или хлороформенной вытяжкой одновременно с асфальтенами и битумами нефти, что ведет к возрастанию процента остаточной нефти. Это противоречит основной догме рекультивации нефтезагрязненной почвы – минерализовать как можно больше углеводородов нефти и в достаточно сжатые сроки. В связи с этим содержание остаточной нефти может не являться критерием очистки нефтезагрязненной почвы. Если основными критериями рекультивации нефтезагрязненной почвы считать появление устойчивого растительного покрова, снижение до предельно допустимой концентрации бенз(а)пирена и остаточной нефти, то, по-видимому, остаются только два первых, по которым можно судить о результатах рекультивации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.с. 1030319 СССР, МКИ А, 02 F 1/40. Сорбент для удаления нефти и нефтепродуктов с поверхности воды / Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Ставицкий В.В. и др. Опубл. 23.07.83. Бюл. № 27.
2. А.с. 1076446 СССР, МКИ А С 21 Т 15/00//С 02 А 3/34 К 1/40. Штамм PSEUDOMONAS PUTIDA 36, используемый для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов /Дядечко В.Н., Толстокорова Л.Е., Морозова Т.Н. Опубл. 28.02.84. Бюл. № 8.
3. А.с. 1214705 СССР, А С 09 К 3/32, Е 02 В 15/04. Состав для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений /Дашдиев Р.А. Опубл. 28.02.86. Бюл. № 8.
4. А.с. 1428809, МКИ А, 1 Е 02 В 15/04, С 02 F 3/34. Способ очистки воды и почвы от нефтяных загрязнений /Дядечко В.Н., Толстокорова Л.Е., Морозова Т.Н. Опубл. 07.10.88. Бюл. № 37.
5. А.с. 1445574 СССР МКИ А1, А1, А 01 В 79/02. Способ рекультивации земель в зоне буровых скважин /Демиденко А.Я., Демуржан В.М., Фесенко Н.Н. и др. Опубл. 23.12.88. Бюл. № 47.
6. А.с. 1530116 СССР, МКИ А1, А 01 В 79/02. Способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтесодержащими продуктами / Литвиненко В.И., Трушин В.Г. Опубл. 23.12.89. Бюл. № 47.
7. А.с. 1544787 СССР, А1 С 09 К 3/32. Способ отверждения нефти, нефтепродуктов и растительных масел / Дашдиев Р.А., Геокчаев Т.Б., Магеррамова С.В. Опубл. 23.02.90. Бюл. № 7.
8. А.с. 1606520 СССР, МКИ А1, С 09 К 3/32. Способ собирания пролитого масла / Грибанов Г.А., Геокчаев Т.Б., Дашдиев Р.А. Опубл. 15.11.90. Бюл. № 42.
9. А.с. 1710515 РФ, МКИ А1, С 02 F 1/40. Состав для биохимической ликвидации нефтяных загрязнений с поверхности водоемов /Дорош М.М., Коваленко В.И., Евтушенко Г.Н. Опубл. 07.02.92. Бюл. № 5.
10. А.с. 1749340 РФ, МКИ А-1, Е 01 Н 12/00. Способ очистки загрязненного нефтепродуктами грунта /Абрашин Ю.Ф., Жулев С.М., Марков Н.С., Попов Г.Н. Опубл. 23.07.92. Бюл. № 27.
11. А.с. 1803418 СССР, МКИ А1, С 09 К 3/326 Е 02 В 15/04. Состав для очистки поверхности воды от пролитого масла / Сулейманов А.Б., Геокчаев Т.Б., Дашдиев Р.А. Опубл. 23.03.93. Бюл. № 11.
12. А.с. 1805097 РФ, МКИ А1, С 02 F 3/34, Е 02 В 15/14. Штамм бактерий RHODOCOCCUS ERYTHROPOLIS, используемый для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов /Ягафова Г.Г., Скворцова И.Н., Зиновьев А.П. и др. Опубл. 15.04.93. Бюл. № 14.

13. А.с. 815019 СССР, М. Кл3 С 09 К 3/32. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов /Макарова Л.Е. Опубл. 23.08.81. Бюл. № 11.

14. А.с. 834086 СССР, МКИ Кл3 С 09 К 3/32. Состав для локализации пленки нефти и нефтепродуктов на поверхности воды /Нестерова М.П., Ануфриева Н.М., Левина Р.М. и др. Опубл. 30.05.81. Бюл. № 20.

15. А.с. 966106 СССР, МКИ Кл3 С 09 К 3/32. Состав для очистки поверхности воды от нефтяных загрязнений / Семанов Г.Н., Мурашев И.А., Шокин В.В. и др. Опубл. 15.10.82. Бюл. № 38.

16. А.с. № 2049739 РФ, МКИ С1. С 02 F 3/34, Е 02 В 15/04, В 09 С 1/10, С 09 К 3/32//В 09 С 101:00. Способ очистки почвы от загрязнения нефтью и нефтепродуктами /Антропова О.Н., Леу С.Л. Опубл. 10.12.95. Бюл. № 34.

17. А.с. № 815019 СССР. МКИ Кл3 С 09 К 3/32. Способ очистки поверхности воды от нефти и нефтепродуктов /Макарова Л.Е. Опубл. 23.08.81. Бюл. № 11.

18. Абзалов Р.З., Гиззатуллин С.Г., Гумеров Р.С., Сахабутдинова А.З. Влияние минеральных удобрений на свойства нефтезагрязненных серых лесных почв лесостепной зоны Башкирии //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем: Сб. науч. тр. М.: Наука, 1988. С. 168-177.

19. Абзалов Р.З., Сахабутдинова А.З., Гумеров Р.С. Почвовосстановляющая роль сельскохозяйственных культур и удобрений в зависимости от загрязнения почв нефтью //Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах: Тр. V Всесоюз. совещ., Обнинск, 1987 г. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. С. 322-326.

20. Алхимекова Г.М. Способ биологической рекультивации плодородных земель, загрязненных буровыми сточными водами //Инф. листок /Волгоград. ЦНТИ. 326-97. Серия Р. 68.94.29.

21. Амрахов Э.К., Шамилов Т.О., Азизова С.К. Спектрофотометрические исследования почв, загрязненных нефтью //Агропочвовед. и плодородие почв: Тез. докл. Всесоюз. науч. конф., 16-18 дек. 1986 г: Ч.1: Воспр-во и оптимиз. плодород. почв. Л., 1986. С. 54-55.

22. Андерсон Р.К., Багаутдинов Ф.Я., Бойко Т.Ф. и др. Использование микробиологического метода для очистки нефтезагрязненных почв //Интродукция микроорганизмов в окруж. среду. М.: ВИНИТИ, 1994. С. 10.

23. Антоненко А.М., Занина О.В. Влияние нефти на ферментативную активность аллювиальных почв Западной Сибири //Почвоведение. 1992. №1. С. 38-43.

24. Арчегова И.Б., Евдокимова Т.В., Котелина И.С., Кузнецова Е.Г., Турубанова Л.П. Восстановление – конструктивная часть проблемы защиты природы. //Освоение Севера и проблемы рекультивации: Докл. III Междунар. конф. С.-Петербург, 27-31 мая 1996 г. Сыктывкар, 1997. С. 4-10.

- 25.Базенкова Е.И., Колесникова Н.М., Калачникова И.Г. Способ рекультивации нефтезагрязненных почв //Инф. листок /Свердл. ЦНТИ. № 362-95. Серия Р.68.29.15. 1996.
- 26.Бирюков В. Всё как у людей //Нефть России. 1996. № 9 (23). С. 8-9.
- 27.Борзенков И.А., Ибатулин Т.Ф., Милехина Р.Р. и др. Использование микроорганизмов для ликвидации нефтяных загрязнений почв //Интродукция микроорганизмов в окруж. среду. М.: ВИНИТИ, 1994. С. 14-15.
- 28.Бочкарев Г.П. Пути утилизации отработанных буровых растворов //Нефтяное хозяйство. 1982. С. 21-25.
- 29.Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. М.: Недра, 1997. 483 с.
- 30.Быков И.Ю. Техника экологической защиты Крайнего Севера при строительстве скважин. Л.: изд-во ЛГУ, 1991. 240 с.
- 31.Войкова И.В., Конев Ю.Е. Микробиологическая очистка воды и почвы от нефти и нефтепродуктов //Интродукция микроорганизмов в окруж. среду. М.: ВИНИТИ, 1994. С. 12-13.
- 32.Волкова М.А., Чикина Т.А., Зубков В.М. Изучение возможности очистки водоемов от нефти с помощью сорбента и микроорганизмов-деструкторов нефти //Микробное разнообразие: состояние, стратегия сохранения, экологические проблемы: Материалы Междунар. конф. 8-11 окт., 1996 г. Пермь, 1996. С.21-22.
- 33.Гайнутдинов М.З., Самосова С.М., Артемьева Т.И. и др. Рекультивация нефтезагрязненных земель лесостепной зоны Татарии //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 177-197.
- 34.Гайнутдинов М.З., Храмов И.Т., Гилязов М.Ю. К вопросу рекультивации земель, нарушенных нефтяной промышленностью //Вопр. химиз. сел. хоз-ва в ТатАССР. Казань, 1985. С. 28-30.
- 35.Гарейшина А.З., Ахметшина С.М, Ибатуллина Л.М. Очистка почвы от загрязнения нефтью //Загрязнение окруж. среды: Пробл. токсикол. и эпидемиол: Тез. докл. Междунар. конф., Москва-Пермь, 11-19 мая 1993 г. Пермь, 1993. С. 22.
- 36.Горленко В.М., Кузнецова В.А. Бактериальное восстановление сульфатов при совместном культивировании *Desulfovibrio desulfuricans* и углеводородокисляющих бактерий на минеральной среде с нефтью //Прикл. биохимия и микробиология. 1966. Вып.2. С. 264-271.
- 37.Государственный доклад о состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1995 году. М., 1996. С. 211-213.
- 38.Грищенков В.Г., Гаязов Р.Р., Токарев В.Г. и др. Микробиологическая деструкция мазута и его компонентов //Биотехнологии защиты окружающей среды: Тез. докл. Пущино, 18-19 октября 1994 г. С. 5.

39. Даниленко Л. Как разложить нефть с помощью торфа? //ЭКОС. № 1-2 (8). С. 26.
40. Дедков В.С., Смирнов Ю.Г., Кайгородов С.Ю. Очистка и биологическая рекультивация загрязненных нефтью болот методом сетевых взрывов //Докл. III Международ. конф. «Освоение Севера и проблемы рекультивации». Санкт-Петербург, 27-31 мая 1996 г. С. 349-353.
41. Демиденко А.Я., Демурджан В.М. Пути восстановления плодородия нефтезагрязненных почвенных экосистем //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем М.: Наука, 1988. С. 197-206.
42. Зіменка Т.Г., Картыжова Л.Я. Вплив нефтяного загрязнення на біологічну активність дерново-подзолистої легкосуглинистої ґрунту. (Уплыу нафтавага забруджування на біялагічну актинасць дзярнова-подзолістай легкасуглінкавай ґлебы) //Весці АН БССР. Сер. Біял. н. 1986. № 6. С. 52-55, 124.
43. Загрязненность подземных горизонтов и возможность ее ликвидации /Середин В.В., Селезнев И.А., Иларионов С.А. и др. //Микробиология охраны биосферы в регионах Урала и Северного Прикаспия. Оренбург, 1991. С. 112-113.
44. Звягинцев Д.Г. Биологическая активность почв и их диагностика //Проблемы и методы биологической диагностики и индикации почв. М., 1977.
45. Зимонина Н.М. Почвенные водоросли нефтезагрязненных почв. Киров, 1998. 171 с.
46. Иванов И.П. Инженерно-геологические условия месторождений полезных ископаемых. Ленингр. горн. ин-т. Л., 1982.
47. Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 42-56.
48. Исмаилов Н.М., Ахмедов А.Г., Ахмедов В.А. Рекультивация нефтезагрязненных земель сухих субтропиков Азербайджана //Там же. С. 206-221.
49. Исмаилов Н.М., Пиковский Ю.И. Современное состояние методов рекультивации нефтезагрязненных земель //Там же. С. 222-230.
50. Кагарманов Н.Ф. и др. Утилизация отработанных буровых растворов в промышленности //Безопасность труда в промышленности. М., 1982. С. 56-67.
51. Кагарманов Н.Ф., Шарипов А.У., Минхайров К.Л. Использование пластмассовых баллонов (пламилона) для сбора нефти с поверхности водоемов //Нефтяное хозяйство. 1978. № 9. С. 21-23.
52. Калинин Н.Ф., Бухал Л.П. Субстрат для рекультивации нарушенных почв //Инф. листок /ПМФ ЦНТИ. № 8-95. Серия Р. 87.21.23.
53. Карапов А.М. Регулирование теплового режима нефтезагрязненных земель в условиях их биологической рекультивации //Тез. докл. 8 Все-

союз. съезда почвовед. Новосибирск, 14-18 авг. 1989 г. Кн. 1. Новосибирск, 1989. С. 37.

54.Касельман Г.С., Махмудбеков Э.А. Защита окружающей среды при добыче, транспорте и хранении нефти и газа. М., 1981. 117 с.

55.Кахаткина М.И., Середина В.П., Цуцаева В.В. Гумусовое состояние пойменных почв нефтегазоносных районов Томской области //Тез. докл. 7 делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. Ташкент, 9-13 сент. 1985 г. Ч.2. Ташкент, 1985. С. 110.

56.Кvasников Е.И., Клюшникова Т.М. Микроорганизмы - деструкторы нефти в водных бассейнах. Киев: Наукова думка, 1981. 132 с.

57.Киреева Н.А., Кузяхметов Г.Г. Роль грибов и водорослей в загрязненных нефтью почвах //Ботан. исслед. на Урале. Свердловск, 1985. С.4.

58.Кодина Л.А. Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения почвы //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М., 1988. С. 112-122.

59.Колесникова Н.М., Базенкова Е.И., Епишина О.А. Разработка основ технологической рекультивации сельскохозяйственных угодий, загрязненных нефтью и нефтепродуктами //Факторы и механизмы регуляции развития бактериальных популяций: Сб. науч. тр. Свердловск, 1990. С. 84-91.

60.Колесникова Н.М., Плещеева О.В. Микробоценоз почвы в условиях нефтяного загрязнения //Микробиол. методы защиты окруж. среды: Тез. докл. Пущино, 5-7 апр. 1988 г. Пущино, 1988. С. 144-145.

61.Королев В.А., Некрасова М.А., Митоян Р.А. Электрохимическая очистка грунтов от загрязнений //Экология и промышленность России. 1998. № 8. С. 11-14.

62.Купревич В.Ф., Щербакова Т.А. Почвенная энзимология. Минск: Наука и техника, 1966. 275 с.

63.Ладыгин В.К., Баранова Л.А. Опыт рекультивации сельскохозяйственных угодий, загрязненных нефтепродуктами //Инф. листок /ПМТ ЦНТИ. № 234-94. Серия Р. 52.01.94.

64.Лефтон И.В. Бакпрепарат для очистки воды и почвы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами //Инф. листок /Свердл. ЦНТИ. № 514-96. Серия Р. 61.51.19.

65.Маркарова М.Ю. Биологически активный сорбент для очистки воды и грунта от нефти и нефтепродуктов //Инф. листок /Коми ЦНТИ. № 19-96.

66.Маркарова М.Ю. Использование углеводородокисляющих бактерий для восстановления нефтезагрязненных земель в условиях Крайнего Севера: Дис. ... канд. биол. наук. Пермь, 1999. 156 с.

67.Минаев Е. Как взять богатства у природы, не навредив ей. //Нефть России. 1995. №11 (14). С.19-21.

68. Минибаева В.Г., Даутов Р.К., Садриева Г.Р. К вопросу охраны почвенного покрова в нефтедобывающих районах /Казан. ин-т биологии; Казан. филиал АН СССР. Казань, 1986. 7с. Деп. в ВИНИТИ 3.03.86. № 1383-13.
69. Молчанова О.С., Нестерова М.П., Антонова Н.М. Физико-химические методы защиты водно-болотных экосистем от нефтяного загрязнения //Нефтяное хозяйство. 1992. № 3. С. 35-37.
70. Мукатанов А.Х., Ривкин П.Р. Влияние нефти на свойства почв //Нефтяное хозяйство. 1980. №4. С. 53-54.
71. Наливайко Г.Н., Назаров А.Д. Использование микроорганизмов для очистки нефтезагрязненных почв в условиях Севера Томской области //Многоцел. гидрохим. исслед. в связи с поисками полезн. ископаемых и охраной подзем. вод: Тез. докл. Всерос. совещ., Томск, ноябрь 1993 г. Томск, 1993. С. 83-84.
72. Немировский И.А., Ануфриева Н.М., Горницкий А.Б. Исследование полиуретанового пенопласта как средства удаления нефти с поверхности моря //Тр. ин-та океанологии АН СССР . 1975. С. 29-32.
73. Оборин А.А., Калачникова И.Г., Масливец Т.А. и др. Самоочищение и рекультивация нефтезагрязненных почв Предуралья и Западной Сибири //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 140-158.
74. Пат. 18009822 РФ, МКИ A3, C 02 F 3/34. Способ очистки воды, почвы и поверхностей от загрязнений нефтью и нефтепродуктами /Битеева М.Б., Щеблыкин И.Н., Бирюкова В.В. и др. Опубл. 15.04.93. Бюл. № 14.
75. Пат. 2007372 РФ, МКИ C1 C 02 F 3/34, E02 B 15/04. Способ очистки воды и почвы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами /Битеева М.Б., Щеблыкин И.Н., Изюмский В.П. и др. Опубл. 15.02.94. Бюл. № 3.
76. Пат. 2009626 РФ, МКИ C1, 5 A 01 B 79/02. Способ рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтесодержащими продуктами / Парfenюк В.И., Беляев А.Г., Хамантуров Р.М. Опубл. 30.03.94. Бюл. № 6.
77. Пат. 2019527 РФ. МКИ C 02 F 3/34, E02 B 15/04 C 09 K 17/00. Способ очистки почв от нефтяных загрязнений / Ильинский В.В., Комарова Т.И., Аракелян Э.И., Корнелли Т.В. Опубл. Бюл. № 17.
78. Пат. 2023683 РФ, МКИ C1. C1 C 02 F 3/34, E 02 B 15/04, C 12 P 39/00. Консорциум микроорганизмов RHODCJCCUS SP., RHODCJCCUS MARIS, RHODCJCCUS ERYTHROPOLIS, PSEUDOMONAS STUTZERI, CANDIDA SP., используемый для очистки почвенных и солоноватых экосистем от загрязнения нефтепродуктами /Борзенков И.А., Милехина Е.И., Беляев С.С. и др. Опубл. 30.11.94. Бюл. №22.
79. Пат. 2038333 РФ, МКИ C1. C 02 F 3/34, E 02 B 15/04. Способ очистки воды и почвы от загрязнений нефтью и нефтепродуктами /Битеева М.Б., Щеблыкин И.Н., Бирюков В.В. и др. Опубл. 27.06.95. Бюл. № 18.

- 80.Пат. 2039714 РФ, МКИ C1. С 02 F 3/34, С 12 N 1/20 С 12 R 1:00, (С 12 N 1/20). Способ очистки воды и почвы от нефтяных загрязнений /Яненко А.С., Аракелян Э.И., Герасимова Т.В. и др. Опубл. 20.07.95. Бюл. № 20.
- 81.Пат. 2041172 РФ, МКИ C 02 F 3/34, E 02 15/04, С 12 N 1/20//C 12 R 1: 32, (12 N 1/20). Способ очистки нефти и нефтепродуктов /Белонин М.Д., Рогозина Е.А., Свечина Р.М. и др.
- 82.Пат. 2044434 РФ, МКИ 6 A 01 B 79/02, С 05 F 11/00. Способ рекультивации нарушенных почв /Коровкин А.С., Врублевский В.С., Коровкин В.А. и др. Опубл. 9.02.87. Бюл. № 27.
- 83.Пат. 2049871 РФ, МКИ C1,б E 01 H 12/00. Способ очистки песка от нефти и нефтепродуктов /Бордуков В.В., Шараев А.С., Федюкин В.А., Журавкова М.И. Опубл. 10.12.95. Бюл. № 34.
- 84.Пат. 5067984 США, МКИ 5 BCS S 7/00. Адсорбент из нефти /T. Starr. Опубл. 26.11.91. Т. 1132, № 4.
- 85.Пат. 5184917 США, МКИ 5 B 09 B 3/00. Method of hydrocarbon decontamination /Rez. D.; Polar Marine Inc. Опубл. 09.02.93. № 867, 488.
- 86.Пат. 5275507 США. МКИ 5 B 09 B 5/00. Способ обезвреживания почвы /Y. Hatter. Опубл. 04.01.94. Т. 1158, № 1.
- 87.Пат. 5304704 США. Способ и установка для восстановления почвы /N. Kammernad. Опубл. 19.04.94. Т. 1161, № 3.
- 88.Пиковский Ю.И. Природные и техногенные потоки углеводородов в окружающей среде. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. 207с.
- 89.Пиковский Ю.И., Калачникова И.И., Оглоблина А.В., Оборин А.А. Экспериментальные исследования трансформации нефти в почвах. //Тр. III Всесоюз. совещ. по исслед. миграции загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах, Обнинск, 1981 г. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С.191-195.
- 90.Проскуряков В.А., Смирнов О.В. Очистка нефтепродуктов и нефтесодержащих вод электрообработкой. С.-Пб, 1992. 111 с.
- 91.Проспект ГосНИИсинтезбелок /АО «Петронафт». Алма-Ата.
- 92.Проспект фирмы «Инство».
- 93.Путанс Б.Д. Предотвращение загрязнения морской среды при бурении и эксплуатации газовых и нефтяных скважин за рубежом: Обзор. информ. /ВНИИГазпром. Сер. Разработка и эксплуатация морских нефтяных и газовых месторождений. М., 1981. 67 с.
- 94.Разработка основ технологии рекультивации загрязненных нефтепродуктами сельскохозяйственных угодий: Отчет по хоздоговорной теме 082-9/85 за период 1982-1985 гг.(Первый этап). Пермь, 1985. 118 с.
- 95.Высокоэффективные универсальные оксидные адсорбенты на основе ультрадисперсных порошков металлов. Рекламный листок Института химии нефти СО РАН г. Томск.

96. Светлов В.А. Рекультивация земель после капитального ремонта нефтепровода //Инф. листок /Нижегород. ЦНТИ. 292-96. Серия Р. 52.01.94.73.39.31.
97. Семенович В. Сколько нефти на земле? //Нефть России. 1995. № 11(14). С.3-7.
98. Сидоров А.А. Опыт применения центрифуги при бурении скважин на месторождениях Западной Сибири //Реф. науч.-техн. сб. ВНИИО-ЭНГ. Сер. Бурение. М., 1983.
99. Скрябин Г.К., Головлева Л.А. Использование микроорганизмов в органическом синтезе. М.: Наука, 1976. 332 с.
100. Славнина Т.П., Кахаткина М.И., Середина В.П. и др. Влияние загрязнения нефтью и нефтепродуктами на свойства почв //Мелиорация земель Сибири – науч. основы и использ. и охраны земел. ресурсов Сибири. Красноярск, 1986. С. 141-144.
101. Солнцева Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М.: Изд-во МГУ, 1998. 376 с.
102. Солнцева Н.П., Пиковский Ю.И., Никифорова Е.М. и др. Проблемы загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами: геохимия, экология, рекультивация //Докл. симп. 7 делегат. съезда Всесоюз. об-ва почвоведов. Ташкент, 9-13 окт. 1985 г. Ч. 6. Ташкент, 1985. С. 246-254.
103. Состояние и охрана окружающей среды Пермской области в 1997 г. (Материалы к Государственному докладу о состоянии окружающей среды Российской Федерации в 1997 г.) Пермь, 1998. С. 71-73.
104. Сулейманов А.Б., Геокчаев Р.Э., Алекперов Р.Э. О применении некоторых сорбентов для удаления пленочной нефти с водной поверхности //Азерб. нефт. хоз-во. 1986. №7. С. 34-35.
105. Таусон В.О, Алешина В.И. О восстановлении сульфатов бактериями в присутствии углеводородов //Микробиология. 1932. Т.1, вып.3. С. 17-27.
106. Тишкина Е.И., Хазиев Ф.Х. Изменение свойств серой лесной нефтезагрязненной почвы и пути восстановления ее плодородия //Пробл. рекультивации нарушенных земель: Тез. докл. 5 Урал. совещ., 14-18 нояб. 1988 г. Свердловск, 1988. С. 139-140.
107. Толкачев Г.М., Молоконина В.Н., Тупицына Г.И. и др. Сорбент для очистки поверхности водоемов и почвы от нефти и нефтепродуктов: Инф. листок /ПЦНТИ. № 267-96. Серия Р. 87.53.13.
108. Угрехелидзе Д.Ш. Метаболизм экзогенных алканов и ароматических углеводородов в растениях. Тбилиси: Мецниереба, 1976. 223 с.
109. Феклистов В.Н., Мелиев Б.У. Исследование пенных сорбентов для сбора нефтепродуктов //Экол. и прогрес. технол. в стр-ве для условий Сибири и Севера: Матер. Респ. научн.-техн. конф. с междунар. участием «Горн. Алтай-93». Барнаул, 27 сент. – 1 окт. 1993 г. Барнаул, 1993. С. 134-136.

110. Фильченкова В.И., Артемьева Т.И., Жеребцов А.К. и др. Динамика биологической активности чернозема при нефтяном загрязнении и процессе самоочищения //Биодинам. почв: Тез.докл. З Всесоюз. симп. Харку, 25-27окт. 1988 г. Таллинн, 1988. С. 160.
111. Хазиев Ф.Х., Фахтиев Ф.Ф. Изменение биохимических процессов в почвах при нефтяном загрязнении и активация разложения нефти //Агрохимия. 1981. Т.1. № 10. С. 102-111.
112. Цуцаева В.В., Пуговкин М.М., Савушкин М.Ю. Текстильный горошек – эффективный сорбент для ликвидации разливов нефти //Нефтяное хозяйство. 1991. № 8. С. 33-34.
113. Чугунов В.А., Холодненко В.П., Кобелев В.С.и др. Исследование применимости биотехнологического способа ликвидации массированного нефтяного загрязнения в системе сбора городских сточных вод //Интродукция микроорганизмов в окруж. среду: Тез. докл. конф. Москва, 17-19 мая 1994 г. М.: ВИНТИ, 1994. С. 115.
114. Шилова И.И. Биологическая рекультивация нефтезагрязненных земель в условиях таежной зоны //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 159-177.
115. Шипин Е.И. Технология ускоренной утилизации микромицетами загрязненных нефтью земель: Инф. листок о научно-техническом достижении № 91-2971. Рубрика 61.01.94.
116. Шишов В.А. и др. Снижение загрязняющих свойств отработанных буровых растворов //Нефтяное хозяйство. 1984. № 4. С. 21-34.
117. Штина Э.А., Некрасова К.А. Водоросли загрязненных нефтью почв //Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. М.: Наука, 1988. С. 57-81.
118. Ягубова Г.Ш. Технология технической и биологической рекультивации нефтезагрязненных земель Апшерского полуострова //Соверш. землеустройства в условиях перестройки хоз. механизма в АПК: Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф., 31 мая – 2 июня 1989 г. Ч. 3. М., 1989. С. 399-402.
119. Atlas R.M. and Bartha R. Microbial ecology. Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Mealo Park, Calif. 1987. 563 P
120. Bioremediation of petroleum contaminated soil using vergetation: a microbial study /Lee Euisang, Banks M. K.//J.Environ.Sci. and Health. A. 1993. Vol. 28. № 10. С. 2187-2198.
121. Bioventing for in situ remediation /Lee Michael D., Swindoll Michael //Hydrol. Sci. J 1993. Vol. 38. № 4. С. 273-282.
122. Canadian research on the use of soil for treatment of petroleum wastes. Bulman T.L., Fowlie P.J. A., Lesage S., Webber M.D. //Trans. 13 Cohqr. Int. Soc. Soil Sci. Hamburq, 13-20 Aug. 1986. Vol. 2. S.I. S. a. P. 257-258.

123. Effects of soil texture on respiration and metal solubility in heating oil- amended soils /Zibilske L.V., Risser J. A. //Bull. Environ. Contam. and Toxicol. 1986. Vol. 36, №4. P. 540-547.
124. Foght J.M., Westlike D.W.S. Biomediation of oil spilis //Spill Technol. Newslett. 1992. Vol. 17, № 3. P. 1-10.
125. Heider J., Spormann A.M., Beller H.R., Widdel F. Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons //FEMS Microbiology review. 1999. Vol. 22. P. 459 – 473.
126. In siti bioventing of diesel fuel spill /Bulman T.L., Newland M., Wester F. //Hydrol. Sci.J. 1993. Vol. 38, № 4. P. 297-308.
127. Laboratory study of air sparing: airflow visualization /Wei Ji, Dahmani., Ahfeld D.P., Lin Jia Ding, III E.H. //Ground Water Monit. and Rem. 1993. Vol. 13, № 4. P. 115-126.
128. Schuzler H., Webb L.E. Erfahrungen mit der biologischen Aufbereitung von mineralölbelastetem Erdreich und Grundwasser //Korrespond. Abwasser. 1988. Vol. 35, № 3. P. 236-241.
129. Sveum Per, Faksness Liv-Guri Enhanced biological degration of crude oil in a Spitsbergen tundra site /Proc/ 16th Arct. ahd Mar. Oilspill Program Techn. Semin., Calgary, 1993, June 7-9, Vol. 1. – Ottawa, 1993. P. 377-391.
130. Verfahren zur Bodenreinigung. Hölter Heinz, Iqelbücher Heinrich, Gresch Heinrich, Dewert; Hölter Heinz. Заявка 3619494, ФРГ. Заявл. 10.06.86 № Р 3619494.8, опубл. 17.12.87. МКИ А 62 Д 3/00, В 01 Д 53/00.
131. Walker J.D., Colwell R.R. Longchain n-alcanes occuring during microbial degradation of petroleum. //Canad. J. Microbiol. 1976. Vol. 22, № 7. P. 886-891.

Научное издание

Кузнецов Федор Михайлович,
Иларионов Сергей Александрович,
Середин Валерий Викторович,
Иларионова Светлана Юрьевна

РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Редактор, корректор Н.В. Бабинова

Лицензия ЛР № 020370 от 29.01.97

Подписано к печ. 10.04.2000. Формат 60 × 90/16.
Печать офсетная. Набор компьютерный.
Усл. печ.л. 6,5. Уч.-изд.л. 7. Тираж 100 экз. Заказ 42

Редакционно-издательский отдел и ротапринт
Пермского государственного технического университета
Адрес: 614600, Пермь, Комсомольский пр., 29а