

УДК 631.61 + 504.1 + 574 + 663.1

ОСТАТОЧНЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ В ДЕРНОВО-КАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ ПОСЛЕ РЕКУЛЬТИВАЦИИ И САМООЧИЩЕНИЯ

Баландина А.В., Кузнецов Д.Б.

*ГБОУ ВПО «Пермская государственная фармацевтическая академия» Минздрава России,
Пермь, e-mail: denis.pfa@gmail.com*

Проведено исследование по различным методам рекультивации на дерново-карбонатных почвах производственных объектах загрязненных нефтью. Проверка применимости в промышленных масштабах различных вариаций показала эффективность в отношении рыхления как способа сокращающего сроки деградации нефти с совместным применением дрожжевых культур, а также биопрепарата Байкала и удобрения диаммонийфосфата магния.

Ключевые слова: нефтезагрязнения, рекультивация, биопрепараты, рыхление

RESIDUAL OIL IN THE SOD-CALCAREOUS SOIL AFTER REMEDIATION AND SELF-CLEANING

Balandina A.V., Kuznetsov D.B.

Perm of state pharmaceutical academia, Perm, e-mail: denis.pfa@gmail.com

A study on various methods of remediation in sod-calcareous soils of industrial sites contaminated by oil. Check the applicability of a commercial scale variations shown efficacy in loosening as a way to reduce the period of degradation of oil to the joint use of yeast cultures, as well as a biological product Baikal and fertilizer diammonium phosphate magnesium.

Keywords: oil pollution, reclamation, biological products, loosening

Характерной чертой современного общества является высокий уровень потребления энергии. Доля углеводородного топлива в настоящее время составляет 2/3 мирового уровня потребления энергии, а нефти – более половины. В будущем потребность индустриально развитых стран в энергии также будет удовлетворяться за счет нефти.

Негативным последствием интенсификации нефтедобычи является загрязнение природной среды нефтепродуктами. На сегодняшний день нефть стала одним из самых распространенных загрязняющих веществ в окружающей среде. Основные причины разливов нефти и нефтепродуктов – это коррозия и механические повреждения трубопроводов, нарушение герметичности резервуаров и аварии на нефтепромыслах [3].

При добыче, транспортировке, переработке и использовании нефти и нефтепродуктов теряется около 50 млн. т в год. В результате загрязнения нефтепродуктами огромные территории становятся непригодными для сельскохозяйственного использования [7].

В связи с интенсификацией нефтедобычи в настоящее время особую важность приобретает проблема разработки методов оценки загрязнения почв нефтепродуктами, а также проблема прогноза изменений свойств почв при нефтезагрязнении. Необходимость освоения и использования

почв в районах добычи, транспортировки, переработки и хранения нефти и нефтепродуктов требует разработки приемов их рекультивации [1]. Решение же задач рекультивации нефтезагрязненных земель невозможно без изучения изменения свойств почв под влиянием нефтяного загрязнения, а также исследования превращений соединений нефтепродуктов в почвах [2].

Цель работы – оценить возможные изменения свойств дерново-карбонатных почв при нефтезагрязнении и последующем восстановлении с помощью рекультивации и самоочищения.

В работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить содержание углеводородов нефти в дерново-карбонатных почвах загрязненных нефтью.

2. Определить химические показатели свойств нефтезагрязненных рекультивированных и самовосстанавливающихся почв: pH водной суспензии, содержание подвижных соединений фосфора, калия, общее содержание углерода органических соединений.

Полевые исследования

В рамках полевых исследований было изучено 4 производственных объекта на стадии самовосстановления (самоочищения). На этих объектах рекультивационные мероприятия не выполнялись в полном объеме, а лишь проведена засыпка мест не-

фтезагрязнения привезенной почвой. Было изучено 4 образца, отобранных из горизонта «А» дерново-карбонатных суглинистых почв и расположенных в местах технических разливов нефти, различающихся по времени восстановления, и 10 образцов горизонта «А» дерново-карбонатных почв с экспериментальным разливом нефти. Образцы отбирались с глубины 0–20 см и характеризовали гумусоаккумулятивный горизонт почвы.

Описание образцов почв на стадии самовосстановления после технических разливов нефти:

Образец 1* – отобран в месте разлива нефти 2003 года во время замены старой нефтепроводящей трубы на новую. Площадь загрязнения составила 2 м², глубина пропитки почвенного профиля около 20 см.

Образец 2* – образец почвы, загрязненный при аварийном сливе нефти, произошедшем в 1996 г.

Образец 3* – почва, загрязненная во время технических работ на нефтепроводе (1991 г.)

Образец 4* – почва с территории технического разлива нефти (конец 70-х – начало 80-х годов), место отбора образца расположено между двух амбаров хранения нефтепродуктов.

Амбар – земляное сооружение для аварийных сливов нефти, используемое также при ремонтных работах на нефтепроводе (представляет собой углубление в почве с обваловкой по краям, с утрамбованным дном). Амбар, рядом с которым был отобран образец 3*, в свое время был переполнен водой и нефтью, площадь загрязнения составила 84 м². Впоследствии загрязненная территория и сам амбар были зарыты, перекрыты почвой.

Четвертый объект представляет собой территорию, загрязненную нефтью более чем за 25 лет до момента исследования. Два амбара, находящиеся рядом друг с другом и соединенные протоком, были заполнены водой с небольшой нефтяной пленкой на поверхности. Площади загрязнения амбаров составляли 81 и 146 м².

Модельные мелкоделяночные опыты

Были отобраны образцы почвы с площадок Ильинского района Пермского края. На этих площадках искусственно смоделировали условия загрязнения, эквивалентные экспериментальному разливу нефти с последующей комплексной рекультивацией, выполненной в 2011 г. Рекультивационные

участки представляют опытные площадки, имитирующие нефтяное загрязнение невысокого уровня. На площадках испытывают различные биопрепараты, удобрения и мелиоранты на возможность и относительную эффективность разложения нефти в почве. На момент взятия образцов площадки находились на стадии послерекультивационного восстановления. Расположение опытных площадок: 10 участков по 2 ряда площадью 1 м² каждый, расстояние между участками составляет 0,5 м, а между рядами 1 м.

На площадках испытывали различные нефтеразлагающие препараты в условиях, максимально приближенных к естественным.

Описание исследуемых образцов:

1. Почва (без нефтеразлагающих препаратов).

2. Почва без нефти (фоновый образец).

3. Почва + вермикомпост (3 т/га).

4. Почва + навоз КРС (40 т/га).

5. Почва + известь (40 кг/га).

6. Почва + биопрепарат «Альбит» (10 мг/м²).

7. Почва + вермикомпост + субстрат (3 т/га).

8. Почва + биопрепарат Байкал (10 мг/м²).

9. Почва + диаммонийфосфат магния (40 кг/га).

10. Почва + дрожжевая культура (100 кг/га).

В первый год вносили по 20 л нефти первичной очистки на каждую площадку (имитация разлива), кроме образца № 2. В течение первого месяца шло рыхление почвы с частотой 1 раз в неделю (1 образец не подвергали рыхлению). Во второй месяц внесли первую дозу различных препаративных форм, при рыхлении с той же частотой в целях удаления легких фракций нефти. Весной второго года вносили препараты по аналогичной схеме. После прогрева почвы на глубину 20–30 см во второй год осуществлялся засев нефтотолерантных трав (овсяница, райграс). Всходы появились через 15 дней на следующих площадках: № № 3, 6, 7, 10. Через 18 дней всходы появились на площадках № № 4, 8. На остальных объектах появились ослабленные всходы через 28 дней.

Результаты исследования и их обсуждение

Оценка нефтяного загрязнения исследуемых образцов.

Первый уровень – содержание УВ нефти 50 мг/кг – отражает региональный фон содержания загрязнения. Такое содержание УВ нефти наблюдается у фонового образца

и образцов опытных площадок № 8, 9, 10, с внесением «Байкала», диаммоний фосфата магния, и дрожжевой культуры соответственно. Второй уровень – содержание УВ нефти 1000 мг/кг – соответствует почвам, требующим наблюдения за динамикой загрязнения и устранения причины загрязнения, почвы с таким содержанием УВ следует считать грязными (образцы 2*, 4* и 5). При

третьем сигнальном уровне (5000 мг/кг) требуется рекультивация почв и грунтов. В РФ в настоящее время максимально допустимый уровень содержания нефти в почвах, согласно нормативным документам, составляет не более 1000 мг/кг почвы. В целом, по содержанию УВ нефти, экстрагируемых CCl_4 , изученные нами дерново-карбонатные почвы слабозагрязнены.

Таблица 1

Общее содержание углеводородов в фоновом и нефтезагрязненных образцах

Образец	Общее содержание УВ, %	Общее содержание УВ, мг/кг почв	Содержание УВ нефти, %	Содержание УВ нефти, мг/кг почв
Фон	0,005	50	0,005	50
<i>Рекультивированные почвы</i>				
1	0,360	3600	0,360	3600
2	0,005	50	< 0,005	50
3	0,004	40	< 0,005	< 40
4	0,086	860	0,035	350
5	0,185	1850	0,099	990
6	0,063	630	0,020	200
7	0,102	1020	0,036	360
8	0,026	260	0,008	80
9	0,005	50	0,005	< 50
10	0,005	50	0,005	< 50
<i>Почвы на стадии самоочищения</i>				
1*	0,038	380	0,012	120
2*	0,309	3090	0,105	1050
3*	0,037	370	0,013	130
4*	0,420	4200	0,166	1660

Однако, судить о степени нефтяного загрязнения почв только по содержанию неполярных углеводородов, извлекаемых CCl_4 экстракцией, неправильно, особенно по прошествии достаточно большого количества времени после загрязнения. При оценке нефтезагрязнения почв, стоит принять во внимание превышение в исследуемых загрязненных почвах содержания «Сорг» над фоновым. Еще Кодина [5] и Кахаткина [4] отмечали при загрязнении нефтью увеличение в 1,5–3 раза абсолютного содержания органических соединений, не растворяющихся в процессе фракционирования гумуса или так называемого негидролизуемого остатка (НО). Было установлено, что чем сильнее выражено нефтяное загрязнение и больше срок взаимодействия нефти с почвой, тем в большей степени происходит возрастание содержания НО за счет углеводородов нефти. Новообразованные высокомолекулярные соединения могут закрепляться в почве в виде прочного органи-

минерального комплекса, и не извлекаться из почвы органическими растворителями.

Показатели химического состояния изученных нефтезагрязненных почв

Актуальная кислотность

Актуальная кислотность является весьма информативным показателем состояния почв при химическом загрязнении. Поэтому в целях изучения возможного влияния нефтезагрязнения и рекультивации на экологическое состояние почвенного покрова мы исследовали pH водных суспензий исследуемых фоновых и загрязненных образцов (табл. 2).

Фоновая почва имеет $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7,66$, характерный для естественных незагрязненных дерново-карбонатных почв Пермского края. Рекультивированные нефтезагрязненные и образцы почв на стадии самоочищения имеют значения pH водной суспензии очень близкие к фоновому аналогу. Это говорит о том, что во-первых, источником загрязнения являлась очищенная от щелочных

пластовых вод нефть; во-вторых загрязнение почв очищенной нефтью в количестве 20 л/м² не оказывает влияния на значение актуальной кислотности почвы спустя 5 лет после разлива, при своевременном проведении рекультивационных мероприятий и без них. Актуальная кислотность почв, под-

верженных техническим и аварийным разливам, ниже значений кислотности фоновой почвы на 0,5–1 единицы pH, наиболее низкое значение наблюдается у почвы 3*. Это обусловлено локальными почвенными условиями, то есть определяется величиной pH фоновой почвы места отбора образцов.

Таблица 2

Величины pH водных суспензий фонового и нефтезагрязненных образцов

Образец	pH (H ₂ O суспензия)	Содержание P ₂ O ₅ , мг/100 г почвы	Содержание K ₂ O, мг/100 г почвы	Содержание углерода, %
Фон	7,66	1	44	2,89
<i>Рекультивированные почвы</i>				
1	7,73	1,56	60	3,49
2	7,66	1	44	2,89
3	7,63	1,38	19	0,66
4	7,69	1,89	68	3,40
5	7,62	2,22	99	3,80
6	7,65	2,07	68	2,93
7	7,60	3,00	86	3,91
8	7,67	2,82	99	2,63
9	7,60	1,65	95	2,69
10	7,55	6,90	170	3,95
<i>Почвы на стадии самоочищения</i>				
1*	7,23	< 0,5	22	8,33
2*	7,12	1,59	63	3,45
3*	6,70	< 0,5	26	5,02
4*	7,11	2,31	22	3,43

Содержание подвижных соединений фосфора и калия

При изучении экологического состояния нефтезагрязненных рекультивированных почв необходимо оценить уровень содержания питательных элементов – фосфора и калия. В этих целях исследовали содержание подвижных соединений фосфора в фоновом и нефтезагрязненных образцах по методу Мачигина ЦИНАО как наиболее динамичных показателей химического состояния почв (табл. 2). Как видно из табл. 2, исследуемые почвы отличаются невысоким содержанием подвижного фосфора. Например, содержание подвижного фосфора в фоновом образце дерново-карбонатной почвы составляет 1 мг/100 г почвы, по обеспеченности растений фосфором оценивается как граничное между низким и очень низким [6]. У большинства рекультивированных и двух образцов почв на стадии самоочищения содержание подвижных форм фосфора соответствует средней обеспеченности ими растений (1,6–3,0 мг P₂O₅ на 100 г почвы), а у образца 10 (с внесением дрожжевой культуры) – даже очень высокой. Наблюда-

емое повышенное содержание подвижных соединений фосфора в рекультивированных образцах, а также образцах 2* и 4* по сравнению с фоновым, объясняется положительным влиянием поверхностного внесения органических и минеральных удобрений, содержащих основные элементы питания (NPK). Очевидно, пятилетний срок является более чем достаточным периодом для восстановления активности почвенных микроорганизмов в указанных образцах.

Иная ситуация обстоит с почвами 1* (загрязнена в 2003 году, трех лет самовосстановления) и 3* (15-ти лет самовосстановления). Они характеризуются очень низким содержанием подвижных соединений фосфора – Столь малое содержание данного элемента в почве 1* объясняется, очевидно, интенсивным развитием углеродородокисляющих микроорганизмов в ней, что сопряжено с иммобилизацией биогенных элементов в их биомассе, в том числе и фосфора [3]. При массивном загрязнении (3* почва) на первое место выступает общеингибирующий эффект гидрофобизации почвы, обусловленный тяжелыми фрак-

циями нефти, выражающийся в подавление жизнедеятельности почвенной биоты [8]. Для того, чтобы микроорганизмы в такой почве смогли осуществлять кометаболическую деструкцию тяжелых фракций нефти, необходимо в первую очередь обеспечить снижение гидрофобности почвы, т.е. уменьшение концентрации в ней тяжелых фракций или снижение их гидрофобной активности. Гипотетически такими способами могут быть «разбавление» нефтезагрязненной почвы чистой почвой или хотя бы частичная нейтрализация этих фракций с помощью детергентов.

При загрязнении объемом 20 л нефти на 1 м² почвы, при проведении рыхления и высева нефетолерантных трав, а также при применении рекультивационных препаратов и без него, по прошествии 5 лет, содержание подвижных соединений фосфора полностью восстанавливается и превышает фоновое содержание в 1,5–7 раз. Полученные закономерности не противоречат ранее опубликованным результатам [8].

Как уже отмечалось, важным показателем химического состояния почв является содержание калия и, в частности, его подвижных форм. Мы изучили содержание подвижных соединений калия в фоновом и нефтезагрязненных образцах по методу Кирсанова. Содержание подвижных соединений калия в фоновой почве составляет 44 мг/100 г почвы, что соответствует очень высокому уровню обеспеченности им растений [6]. У всех рекультивированных почв и большинства почв на стадии самовосстановления наблюдается повышенное содержание подвижных форм калия по сравнению с фоновым аналогом. По-видимому, аналогично закономерностям содержания подвижных соединений фосфора, это объясняется влиянием внесения с поверхности органических и минеральных удобрений, содержащих главные элементы питания, а также восстановлением активности почвенной микрофлоры в указанных образцах. Самое высокое содержание калия наблюдается в почве с внесением дрожжевой культуры.

Можно констатировать, что при загрязнении нефтью в объеме 20 л/м² почвы при проведении рекультивационных мероприятий и без них по прошествии пяти лет с момента загрязнения содержание подвижных соединений калия полностью восстанавливается и даже превышает фоновые уровни содержания данного элемента в изученных рекультивированных почвах в 1,5–4 раза.

Почва 1* отличается пониженным уровнем содержания калия относительно фоновое образца, что характерно для почв с интенсивным развитием углеводородокисляющих микроорганизмов, в биомассе которых происходит иммобилизация элементов минерального питания растений. Пониженное содержание подвижных соединений калия в почвах 3* и 4* по сравнению с фоновым образцом наблюдается, очевидно, вследствие высокой гидрофобизации почвы, и подавления жизнедеятельности почвенной биоты (по аналогии с фосфором) как результат аврийного разлива нефти. Низкое содержание калия в 3 рекультивированной почве объясняется принадлежностью отобранного образца к подгумусоаккумулятивному горизонту исследуемой почвы, что подтверждается также низким общим содержанием углерода и характером спектральной отражательной кривой.

Следует отметить, что между содержанием подвижных соединений калия и фосфора в рекультивированных почвах и почвах на стадии самовосстановления наблюдается тесная корреляционная связь. Коэффициент корреляции между указанными величинами равен 0,91

Содержание углерода в фоновой дерново-карбонатной почве равно 2,89%. Содержание углерода в нефтезагрязненных образцах в большинстве случаев превышает его содержание в фоновой почве на 0,5–1%, в некоторых почвах (образцы 6, 8, 9) не отличается от фоновое. Содержание углерода в 3-м образце подвергнутом рекультивации, равное 0,66%, что объясняется особенностями отбора проб. Очевидно, частично был отобран горизонт, находящийся под гумусоаккумулятивным слоем.

Характерной особенностью изученных почв с мест технических разливов нефти является значительное превышение содержания углерода над его содержанием в фоновой почве – более 1%. Образец 1* из почвы, подверженной разливу, при замене старой системы нефтепровода на новую ветку в 2003 году имеет аномально высокое содержание углерода органических соединений – 8,33%, что обусловлено нефтяными компонентами. Заметим, что образец 3*, содержащий также относительно высокое количество углерода 5,02%, был загрязнен относительно давно – около 15 лет назад. Исходя из литературных данных, можно с уверенностью предположить, что для фракционного состава гумуса загрязненной почвы 1* будет характерно высокое содер-

жание «нерастворимого остатка», представляющего в данной почве так называемую «консервированную» часть нефти, а также часть нефти, предположительно включенную в состав молекул гумусовых кислот. Очевидно, это относится и к 3* загрязненной почве. Именно за счет этих фракций мы и получили столь большое содержание углерода в двух вышеописанных почвах. В будущем следует более подробно исследовать особенности группового и фракционного состава гумуса.

Содержание углеводородов нефти и общее содержание углерода в нефтезагрязненных дерново-карбонатных почвах определяются в первую очередь объемом ЗВ, длительностью процесса рекультивации, а также окислительно-восстановительным режимом исследуемых почв. Так, например, в образце 4*, отобранном между двух амбаров, сроком восстановления после нефтяного загрязнения более 25 лет, обнаруживается 1660 мг УВ нефти на 1 кг почвы, несмотря на то, что превышение содержания углерода над фоновым образцом составляет 0,52%. На месте взятия образца наблюдались восстановительные условия. Анаэробные процессы в переувлажненных почвах тормозят микробиологическую активность УВ – окисляющих бактерий, что не приводит к консервации ЗВ. Окислительно-восстановительные условия часто являются главным фактором в определении скорости деградации загрязнителя.

Таким образом, общее содержание углерода может служить первичной оценкой загрязнения почв нефтью.

Выводы

1. Рыхление как способ физической рекультивации значительно сокращает сроки деградации нефти в дерново-карбонатных почвах. Из мелиоративных препаратов наименее эффективной в вопросе очищения почвы от нефти является известь, а наиболее эффективным приемом является внесение дрожжевой культуры, а также биопрепарата Байкала и удобрения диаммонийфосфата магния.

2. Нефтезагрязненные рекультивированные и почвы на стадии самоочищения имеют значения pH водной суспензии очень близкие к фоновому аналогу. Это обусловлено

1) особенностями источника загрязнения – очищенной от щелочных пластовых вод нефти; 2) во-вторых загрязнение почв очищенной нефтью в количестве 20 л/м² не

оказывает влияния на значение актуальной кислотности дерново-карбонатных почв спустя 5 лет после разлива как при проведении рекультивационных мероприятий, так и без них.

3. Содержание углерода в рекультивированных нефтезагрязненных объемом 20 л/м², почвах по прошествии пяти лет, в большинстве случаев превышает его содержание в фоновом аналоге на 0,5–1%, в некоторых почвах не отличается от фонового. Содержание углеводородов нефти и общее содержание углерода в нефтезагрязненных дерново-карбонатных почвах определяются в первую очередь объемом ЗВ, длительностью процесса рекультивации, а также окислительно-восстановительным режимом исследуемых почв.

Общее содержание углерода может служить первичной оценкой загрязнения почв нефтью.

4. При загрязнении объемом 20 л нефти на 1 м² почвы, при проведении рыхления и высева нефтетолерантных трав, при внесении рекультивационных препаратов и без проведения восстановления свойств почв, по прошествии 5 лет, содержание подвижных соединений фосфора и калия полностью восстанавливается и превышает фоновое содержание в 1,5–7 раз.

Содержание подвижных соединений данных элементов зависит от активности углеводородоокисляющих микроорганизмов в почве.

Список литературы

1. Злотников А.К., Садовникова Л.К., Баландина А.В. и др. Биопрепарат Альбит в технологии очистки почв от нефтяного загрязнения // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2; URL: http://www.ogbus.ru/authors/Zlotnikov/Zlotnikov_1.pdf (дата обращения: 12.03.2013).
2. Злотников А.К., Садовникова Л.К., Баландина А.В. и др. Использование биопрепарата Альбит для рекультивации нефтезагрязненных почв // Вестник РАСХН. – 2007. – № 1. – С. 65–67.
3. Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв. // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 42–57.
4. Кахаткина М.И., Цуцаева В.В., Новак А.В. Состав гумуса пойменных почв, загрязненных нефтью. // Рациональное использование почв и почвенного покрова Западной Сибири. – Томск: Изд-во ТГУ, 1986. – С. 89–97.
5. Кодина Л.А. Геохимическая диагностика нефтяного загрязнения почвы. // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 112–122.
6. Минеев В.Г., Сычев В.Г. и др. Практикум по агрохимии. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 689 с.
7. Романова Э. П. и др. Природные ресурсы мира. – М.: МГУ, 1993.
8. Халимов Э.М., Левин С.В., Гузев В.С. Экологические и микробиологические аспекты повреждающего действия нефти на свойства почвы // МГУ, сер. Почвоведение. – 1996. – № 2. – С. 59–64.