

УДК 58.083.12:[502.65:665.6]

Рогозина Е.А., Калимуллина Г.М.

ДИНАМИКА УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ БИОПРЕПАРАТАМИ СЕРИИ «НАФТОКС»

Балансовая сторона утилизации нефтяного загрязнения (нефтяная нагрузка 10 л/м²) через два месяца после внесения в почву биопрепаратов серии «Нафтокс» была нами подробно рассмотрена ранее [Рогозина, Калимуллина, 2007]. В данной статье изложены результаты мониторинга, проведенного через одиннадцать месяцев после начала очистных работ.

На основе балансовых расчетов оценены масштабы утилизации нефтяного загрязнения в целом и отдельных его фракций. Рассмотрена динамика происходящих процессов.

Показано, что утилизация нефтяного загрязнения под действием биопрепаратов является сложным разнонаправленным процессом. Потеря менее устойчивых к биоокислению фракций сопровождается возрастанием содержания устойчивых к биоокислению фракций, таких как спиртобензольные смолы и асфальтены.

Ключевые слова: почва, нефтяное загрязнение, очистка, биопрепарат, динамика, эффективность.

Биологическая очистка нефтезагрязненных почв включает следующие виды работ:

- детальная комплексная нефтеэкологическая экспертиза загрязненной почвы как основы для разработки регламента очистки;
- комплекс агротехнических и агрохимических мероприятий, включающий обработку нефтезагрязненной почвы биопрепаратами;
- контроль за снижением степени нефтяной нагрузки на почву и за изменением основных агрохимических показателей очищаемой почвы.

Каждый из перечисленных видов работ подчинен определенной цели и направлен на решение конкретных задач для ее достижения.

Так, целью проведения детальной комплексной нефтеэкологической экспертизы является выбор способа очистки и разработка регламента ее проведения. При этом решаются такие вопросы как:

- целесообразен ли биологический способ очистки: если да, то:
 - справится ли естественный биоценоз с нефтезагрязнением почвы или необходима интродукция углеводородокисляющих микроорганизмов (внесение в почву биопрепарата);
 - какой оптимальный вариант условий жизнеобеспечения естественного или интродуцированного биоценоза;

- предположительное заключение о целесообразности одно-дву-трехкратной активизации естественного биоценоза или обработки загрязненной почвы биопрепаратом;

- выбор способа очистки, если по результатам экспертизы биологический способ очистки признан нецелесообразным.

Согласно разработанной во ВНИГРИ концепции, нефтеэкологическая экспертиза включает исследование, с одной стороны, физико-химических и агрохимических свойств загрязненной почвы, состава и количества в ней природного биоценоза, в первую очередь, углеводородокисляющих микроорганизмов, а, с другой стороны – содержания и состава нефтяного загрязнения, площади распространения и глубины его проникновения в почву [Рогозина и др., 1999].

Контроль эффективности работы биопрепарата и изменения основных агрохимических параметров очищаемой почвы включает определение степени оставшейся нефтяной нагрузки, наличия углеводородокисляющих микроорганизмов и условий их жизнеобеспечения. Эти исследования преследуют цель – определить насколько эффективно прошло очищение почвы от нефтезагрязнения и насколько необходима последующая активизация природного биоценоза или дополнительная обработка почвы биопрепаратом.

В 2006 г. коллективом сотрудников Центра экологической безопасности (Санкт-Петербург) под руководством доктора биологических наук, профессора Л.П. Капелькиной были начаты исследования по оценке эффективности различных способов, включая биологический, очистки нефтезагрязненных почв. Испытания проходили на специально подготовленном полигоне, загрязненном нефтью (степень нагрузки нефти - 10 л/м²). До начала работ по очистке загрязненный полигон в течение двух недель выдерживался без каких-либо нарушений. ВНИГРИ принимало участие в этих работах – в очередной раз проходила апробация биопрепаратов серии «Нафтокс» и технология их применения.

По результатам выполненных во ВНИГРИ химико-битуминологических анализов нефтезагрязненной почвы до и через два месяца после внесения биопрепаратов нами была рассчитана и проанализирована балансовая сторона утилизации нефтяного загрязнения [Рогозина, Калимуллина, 2007]. Согласно проведенным расчетам через два месяца после обработки загрязненной почвы биопрепаратами суммарная утилизация нефтяного загрязнения (по снижению содержания в почве хлороформенного битумоида) составила 3,6% (Нафтокс – 4Д) и 2,5% (Нафтокс – 5КВ) от исходного содержания – 8,55% и 8,74% соответственно. Несколько выше зафиксирована эффективность биопрепаратов по снижению содержания в почве «нефтепродуктов». Очистка почвы биопрепаратом

«Нафтокс-4Д» составила 3,8 – 26,3%, в среднем 8,6%, биопрепаратом «Нафтокс – 5КВ» - 1,7 – 27,4 %, в среднем 9,1%, от исходного содержания «нефтепродуктов». Расчетами было показано, что степень утилизации конкретных фракций нефтяного загрязнения неодинакова и зависит она от устойчивости последних к биодegradации. Этот вопрос был ранее рассмотрен Л.А. Кодиной при разработке классификации компонентов нефти по их устойчивости к биодegradации [Кодина, 1988].

На фоне снижения содержания масел (5,2 и 4,1%), бензольных смол (9,1 и 4,5%), метаново-нафтеновых углеводородов (15,1 и 10,3%) и н-алканов C₁₁- C₂₄₋₂₅ (53,1 и 37,0%) наблюдалось возрастание содержания спирто-бензольных смол, асфальтенов, ароматических, изопреноидных углеводородов, н-алканов C₂₅₋₂₆ – C₃₇. Приведенные выше данные характеризуют потерю конкретных фракций относительно их исходного содержания в нефтезагрязненной почве на участках, обработанных Нафтоксом-4Д и 5КВ соответственно.

В 2007 г. через 11 месяцев после начала очистки были отобраны в интервале 0-5 см образцы почвы контрольных и обработанных биопрепаратами участков и переданы на анализ*.

На основе результатов анализов нами были выполнены балансовые расчеты, позволившие оценить состояние экспериментальных участков через 11 месяцев от начала очистных работ и не только сопоставить его с состоянием этих участков через два месяца после внесения биопрепаратов [Рогозина, Калимуллина, 2007], но и выявить динамику утилизации различных фракций нефтяного загрязнения и изменение некоторых характеристик почвы.

Содержание влаги в почве контролируется такими факторами как ее влагоемкость, рельеф местности, обилие атмосферных осадков, температура воздуха. Большое влияние оказывает степень нефтяного загрязнения почвы.

Согласно результатам анализа, содержание влаги в средних пробах контрольных участков, участков 7-4Д и 8-5КВ** составляет 32,2, 18,1 и 14,4% соответственно. При сопоставлении этих данных с аналогичной характеристикой образцов отбора 2006 г. (через 2 месяца от начала очистных работ) четко проявляется выравнивание несоответствия между содержанием влаги в пробах контрольных и обработанных «Нафтоксом» участков:

2006 г. – 21,1% (К) против 1,72% (уч. №7) и 0,66% (уч. №8)

*Анализы были выполнены в комплексной лаборатории химических и физических методов исследования УВ сырья и нефтематеринских пород под руководством к. г.-м. н. А.И. Шапиро.

**Участки нефтезагрязненной почвы под №7 обработаны в 2006 г. биопрепаратом Нафтокс-4Д, под №8 – биопрепаратом Нафтокс-5КВ.

2007 г. – 32,2% (К) против 18,1% (уч. №7) и 14,4% (уч. №8).

Вполне логично предположить, что на очищаемых от нефтяного загрязнения участках возросла влагоёмкость почвы.

Значение рН на участках 7-4Д и 8-5КВ соответствует значению рН слабокислой области (5,5), рН на контрольных участках - 6,5.

Через 11 месяцев значительные изменения произошли в микробиологической обстановке очищаемых участков. В 2006 г. через 2 месяца после начала эксперимента, несмотря на резкое снижение влаги и перехода значения рН почвы в слабокислую область, в почве, обработанной биопрепаратами, в интервале глубин 0-5 см сохранился, наряду с грибами и бациллами, высокий титр углеводородокисляющих микроорганизмов – $n \cdot 10^6$ на участках 7-4Д и $n \cdot 10^7$ на участках 8-5КВ. В почве контрольных участков присутствовали только грибы и бациллы.

Микробиологическим анализом, проведенном через 11 месяцев после начала очистных работ на участках 7-4Д и 8-5КВ в интервале глубин 0-5 см углеводородокисляющие бактерии (шт. 4Д и шт. 5-КВ) в концентрации 10^4 кл/г почвы не были обнаружены. Более низкий титр этих бактерий из-за методических сложностей не определялся. Во всех пробах почвы, включая контрольные, обнаружены в большом количестве грибы ($n \cdot 10^6$), в основном рода *Penicillum*, *Aspergillum*, и палочки ($n \cdot 10^5$ - $n \cdot 10^6$). Анализ проводился на среде МПА. На среде в присутствии $C_{15}H_{32}$, во всех пробах, включая пробы почвы контрольных участков, наблюдался значительный рост грибов ($n \cdot 10^6$) и палочек ($n \cdot 10^5$ - $n \cdot 10^6$). Внесенные в почву углеводородокисляющие бактерии на этой среде не были обнаружены.

Перед началом очистки (2006) нагрузка по «нефтепродуктам» [РД 52.18.575-96. Методические указания, 1999] в интервале 0-5 см на участках №7 составила 48653 – 69637, в среднем 55544 мг/кг почвы, на участках №8 содержание «нефтепродуктов» находилось в пределах 46150 – 59370, в среднем 52682 мг/кг. Расчеты показали, что степень очистки биопрепаратом «Нафтокс-4Д» (уч. №7) варьировала в пределах 3,8 – 26,3%, в среднем 8,6%, биопрепаратом «Нафтокс -5КВ» (уч. №8) – 1,7 – 27,4%, в среднем 9,1%, от исходного содержания «нефтепродуктов» в загрязненной почве.

Через 11 месяцев после начала очистки степень утилизации нефтяного загрязнения значительно возросла: на участках 7-4Д до 49,7 – 62,9%, в среднем 53,3%, на участках 8-5КВ до 29,6 – 59,0%, в среднем до 49,1%, от исходного содержания.

Если на первом этапе очистки степень утилизации «нефтепродуктов» в среднем не превышала 8,6 и 9,1%, то на втором этапе (через последующие 9 месяцев) она составила в

среднем 44,7 и 40,0% от исходного содержания. В абсолютном выражении нагрузка по «нефтепродуктам» через 11 месяцев снизилась до 25890 мг/кг на участках 7-4Д и до 26830 мг/кг на участках 8-5КВ против 55544 и 52682 мг/кг соответственно на начало эксперимента.

Загрязненность полигона, как видим, остается по-прежнему высокой. Установленный Госкомэкологией России (1999) «высокий» уровень загрязнения почвы (3000 – 5000 мг/кг) превышен более, чем в 5-8 раз.

Нефтяное загрязнение участков, определяемое по содержанию в почве хлороформенного битумоида на втором этапе в среднем в 2,2 раза превышает определенное по содержанию «нефтепродуктов».

На первом этапе очистки это превышение составляло 1,7. Возросшее значение этого отношения свидетельствует о продолжающейся утилизации наименее устойчивых к биохимическому окислению фракций хлороформенного битумоида. Достаточно четко это прослеживается в изменении качественного состава нефтяного загрязнения. На рис. 1 и 2 представлен качественный состав исходной нефти, состав битумоидов до очистки, через два и одиннадцать месяцев после очистки.

В групповом составе нефтяного загрязнения (см. рис. 1) четко прослеживается снижение относительного содержания масел и заметное относительное накопление остальных фракций. В составе нефтяного загрязнения через 11 месяцев после начала очистки более чем в два раза возросло относительное содержание спиртобензольных смол и асфальтенов, по сравнению с исходной нефтью, и почти в 2 раза, по сравнению с хлороформенным битумоидом до начала очистки. В последнем наблюдается относительный максимум в содержании бензольных смол. Изменение состава хлороформенного битумоида до очистки, по сравнению с исходной нефтью, следует, видимо, связывать с проникновением фракции масел в почву на глубину 0-5 см и более 5 см и, частично, с испарением в атмосферу за время подготовки полигона к экспериментальным работам.

Дальнейшее относительное снижение бензольных смол, как и масел, следует связывать, в основном, с биоочисткой.

В составе фракции масел (см. рис. 2) аналогичная картина наблюдается в отношении Me-Nf углеводов. Относительное их содержание максимально во фракции масел хлороформенного битумоида до начала очистки. Затем относительное их содержание заметно снижается. Поведение ароматических углеводов в процессе очистки неоднозначно.

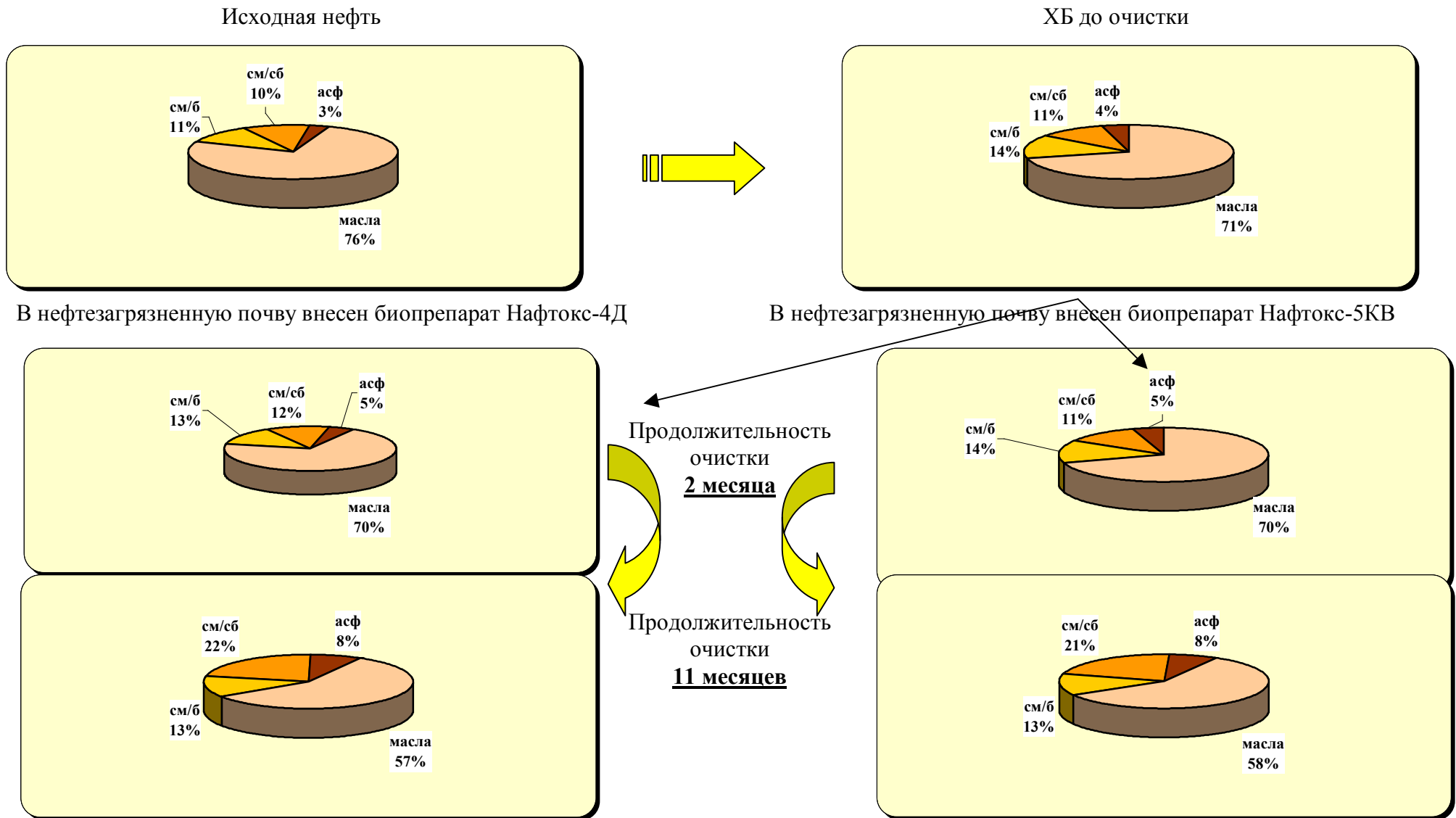


Рис. 1. Динамика изменения группового состава (%отн) нефтяного загрязнения почвы в процессе очистки биопрепаратами серии «Нафтoкс»

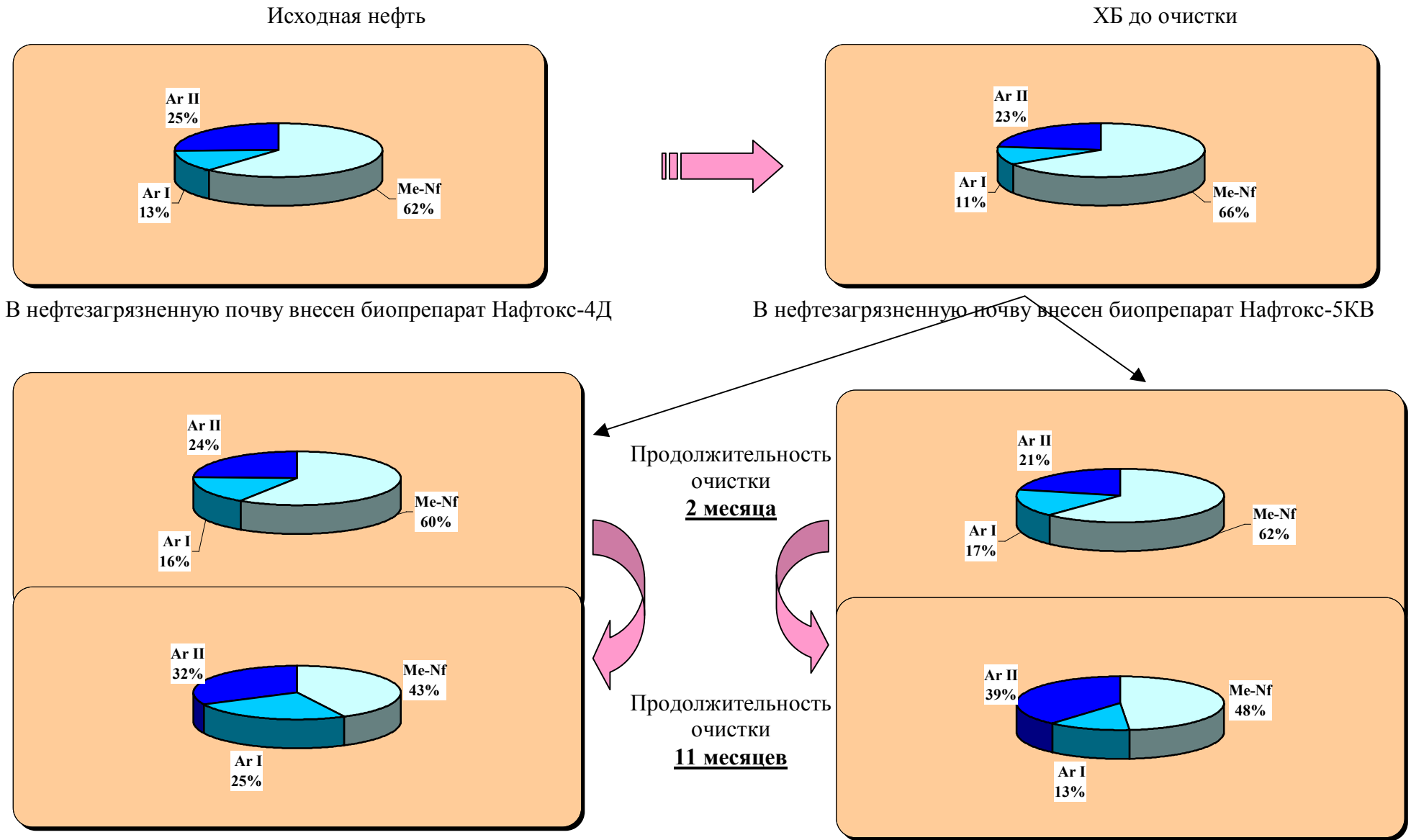


Рис. 2. Динамика изменения качественного состава (%отн) фракции масел нефтяного загрязнения почвы в процессе очистки биопрепаратами серии «Нафтокс»

Мы неоднократно подчеркивали, что произошедшие изменения в качественном составе битумоидов в целом и отдельных их фракций являются величинами относительными, не позволяющими судить о фактической утилизации исходного нефтяного загрязнения. Проведенные нами балансовые расчеты позволили оценить абсолютную потерю битумоида в целом и отдельных его фракций через 11 месяцев после начала очистки и рассмотреть динамику происходящих процессов.

Рис. 3 и 4 иллюстрируют содержание в очищаемой почве битумоида в целом и отдельных его фракций до очистки, через два и 11 мес. после начала эксперимента.

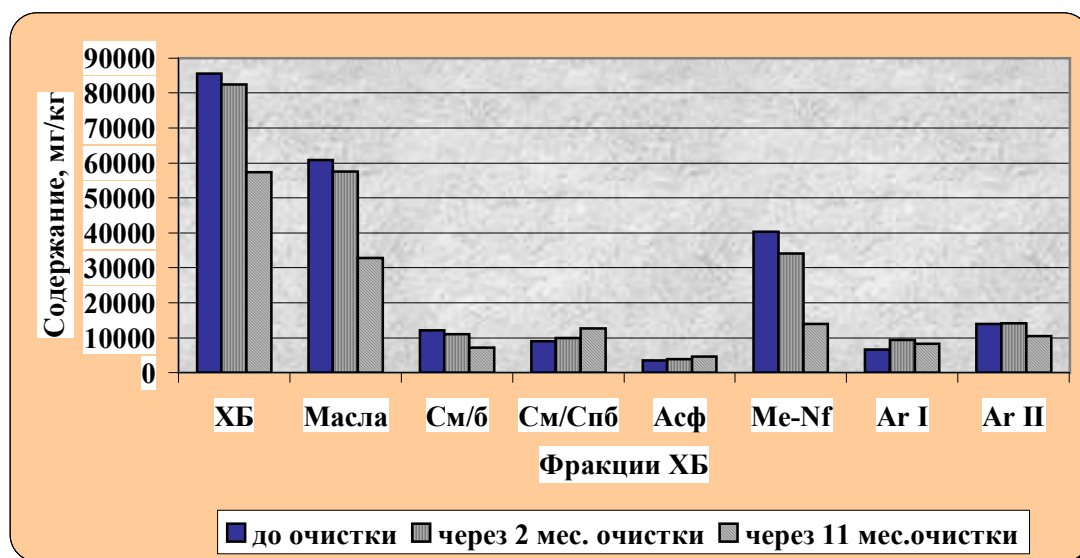


Рис. 3. Динамика изменения содержания хлороформенного битумоида и отдельных его фракций в процессе очистки нефтезагрязненной почвы биопрепаратом Нафтокс-4Д

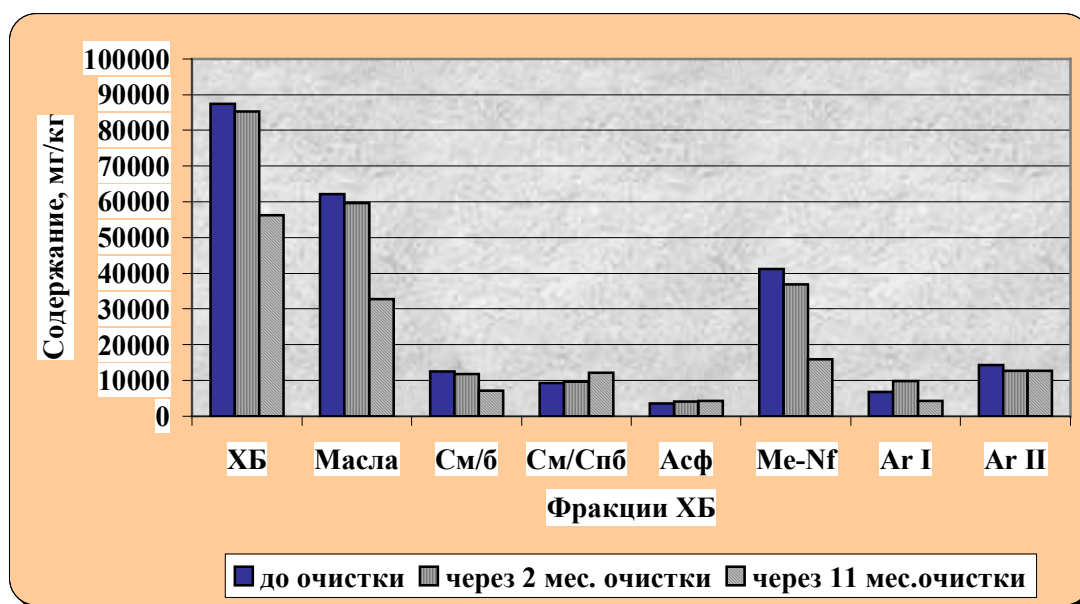


Рис. 4. Динамика изменения содержания хлороформенного битумоида и отдельных его фракций в процессе очистки нефтезагрязненной почвы биопрепаратом Нафтокс-5KB

Как следует из рисунков, в почве осталось значительное количество битумоидов, хотя и заметно снизилось содержание масел, бензольных смол и метаново-нафтеновых углеводородов. В процессе очистки на участках 8-5КВ в почве значительно снизилось содержание Ar I.

Об эффективности происходящих процессов более наглядно свидетельствует степень утилизации конкретных составляющих нефтяного загрязнения в % относительно исходного их содержания в загрязненной почве. На рис. 5 дано сопоставление эффективности утилизации нефтяного загрязнения участков, обработанных биопрепаратом Нафтокс-4Д (7-4Д) и Нафтоксом-5КВ (8-5КВ) за 11 мес. от начала эксперимента.

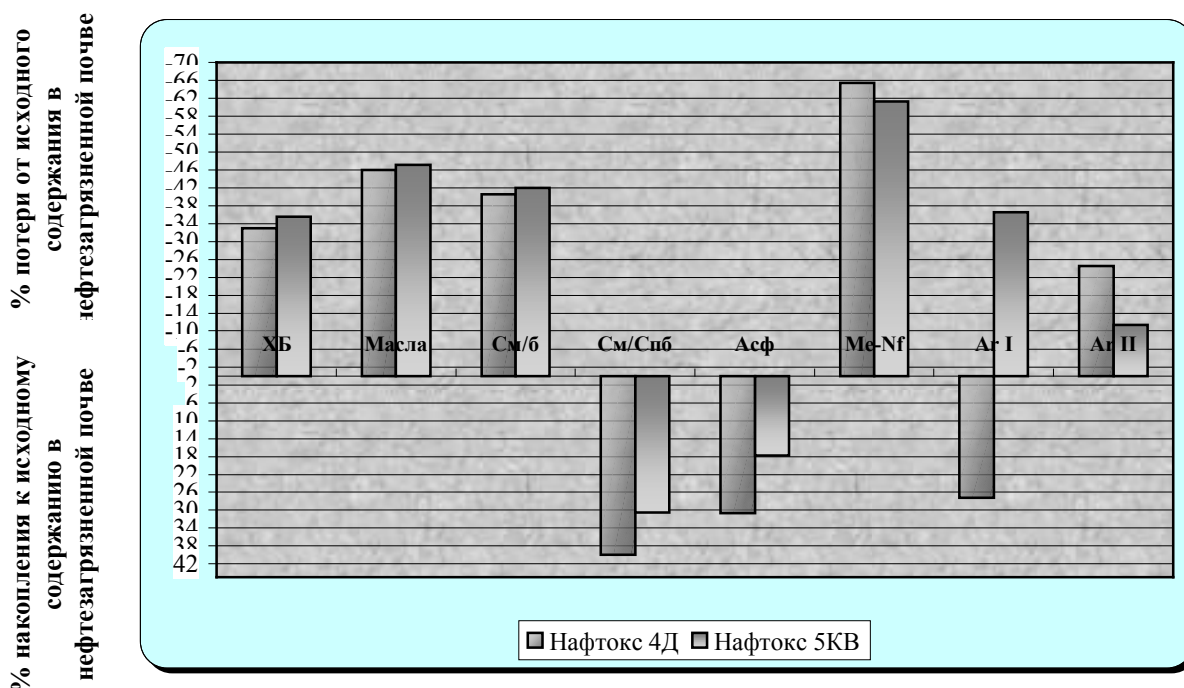


Рис. 5. Степень утилизации битумоида и отдельных его фракций в нефтезагрязненной почве, обработанной биопрепаратами серии «Нафтокс» (срок очистки 11 мес. Интервал очистки 0-5 см)

Процесс очистки, как и ранее нами было отмечено [Рогозина, Калимуллина, 2007], прошел разнонаправлено – со снижением содержания одних компонентов и накоплением других по отношению к их исходному содержанию.

Из рис. 5 следует, что через 11 мес. от начала эксперимента активность утилизации битумоида в целом, масел, бензольных смол и ароматических углеводородов (Ar I) на участках 8-5КВ оказалась несколько выше, чем на участках 7-4Д.

Утилизация же фракции Me-Nf и ароматических углеводородов (Ar II) на участках 8-5КВ произошла в меньшей степени, чем на участках 7-4Д. В разной степени произошло и

накопление спиртобензольных смол и асфальтенов по отношению к их исходному содержанию. Так возрастание исходного содержания спиртобензольных смол произошло на 40,0%, асфальтенов на 30,6% на участках 7-4Д, на участках 8-5КВ - 30,5 и 17,7% соответственно. На участках 7-4Д заметно увеличение содержания Ar I.

Рассмотрение балансовой стороны утилизации нефтяного загрязнения на I этапе очистки [Рогозина, Калимуллина, 2007] показал более высокую активность препарата «Нафтокс-4Д» по сравнению с препаратом «Нафтокс-5КВ» (табл. 1).

Таблица 1

Балансовая сторона утилизации нефтяного загрязнения на глубине 0-5 см через два месяца после внесения в почву биопрепаратов (I этап очистки)

Биопрепарат	Утилизация битумоида и его фракций (% отн. исходного содержания)									
	ХБ	М	См/б	См/Спб	Асф.	Ме-Nf	Ar I	Ar II	н-алканы	изопрен.
4Д	3,6	5,2	9,1	+9,6	+9,5	15,1	+43,0	+0,6	33,5	+64,8
5КВ	2,5	4,1	4,5	+4,3	+15,0	10,3	+47,7	10,9	17,6	+21,8

Для сопоставления активности работы биопрепаратов на II этапе очистки (04.09.06 – 15.06.07) были проведены балансовые расчеты, при которых абсолютная потеря битумоида и отдельных его фракций была отнесена не к исходному их содержанию в почве, а к оставшемуся содержанию на конец I этапа очистки (табл. 2).

Таблица 2

Балансовая сторона утилизации нефтяного загрязнения на глубине 0-5 см на II этапе очистки (04.09.06 – 15.06.07 г.)

Биопрепарат	Утилизация битумоида и его фракций (% отн. от содержания на конец I этапа)							
	ХБ	М	См/б	См/Спб	Асф.	Ме-Nf	Ar I	Ar II
4Д	30,5	43,1	34,5	+27,7	+19,2	59,3	11,1	24,9
5КВ	33,9	44,9	39,2	+25,1	+2,3	56,9	57,3	0,6

Как показали балансовые расчеты, и на II этапе (04.09.2006 – 15.06.2007) продолжают сложные биохимические процессы преобразования нефтяного загрязнения: – наряду с утилизацией битумоида в целом и менее устойчивых к биоокислению его фракций наблюдается возрастание содержания спиртобензольных смол и асфальтенов. На участках, обработанных биопрепаратом «Нафтокс-4Д», произошло снижение содержания

ароматических углеводородов (Аг I), но в меньшей степени, чем на участках 8-5КВ. В отношении Аг II – картина обратная. Незначительное снижение содержания этой фракции на участках 8-5КВ объясняется, скорее всего, заметной потерей ее на I этапе очистки.

В целом на II этапе очистки утилизация битумоида и большинства его фракций происходит активнее на участках № 8-5КВ, чем на участках № 7-4Д.

Значительной утилизации подверглась Me-Nf фракция – 59,3% (7-4Д) и 56,9% (8-5КВ).

На сегодняшний день мы не располагаем результатами выполненных в лаборатории анализов этой фракции, но можем предположить, что в количественном составе n-алканов (C₁₁ – C₂₄₋₂₅) и изопреноидов (C₁₁ – C₂₄₋₂₅) также произошли значительные изменения на этом этапе очистки.

На основе вышеизложенного можно отметить следующее:

1. Одноразовая обработка почвы биопрепаратами серии «Нафтокс» оказалась недостаточной для более полной утилизации нефтяного загрязнения. Через 11 месяцев после начала очистки нагрузка «нефтепродуктов» на почву составляла ~26000 мг/кг, что превышало «высокий» уровень загрязнения почвы (3000-5000 мг/кг, данные Госкомэкологии России) более, чем в 5-8 раз.

2. Заметно изменилась микробиологическая ситуация в нефтезагрязненной почве – штаммы углеводородокисляющих бактерий, составляющих основу биопрепаратов, в концентрации 10⁴ кл/г почвы не были обнаружены. Более низкий титр этих бактерий из-за методических сложностей не определялся. Титр грибов и палочек оказался достаточно высоким. Изменение микробиологической обстановки могло произойти по ряду причин, включая затрудненный доступ воздуха к очищаемому слою почвы, снижение значения рН и содержания таких элементов как К, N, P. Важное значение имеет и влажность очищаемой почвы. Несмотря на регулярную поливку полигона основными исполнителями проекта – осень 2006г, весна и начало лето 2007 г. были достаточно сухими.

Согласно разработанной ВНИГРИ технологии проведения очистных работ необходим был более частый контроль и корректировка условий очистки.

3. Несмотря на высокую первоначальную степень нефтяной нагрузки (10 л/м²) и некоторые недочеты в использовании технологии очистки биопрепараты серии «Нафтокс» при одноразовой обработке почвы показали достаточно высокую эффективность. По «нефтепродуктам» степень утилизации составила в среднем около 50%, по хлороформенному битумоиду – 34%.

4. Выполненные расчеты, анализ балансовой стороны и динамики утилизации различных составляющих битумоида показали, насколько сложны процессы биохимической очистки почв от нефтяного загрязнения и насколько необходим своевременный контроль за ходом очистных работ.

Авторы благодарны Л.П. Капелькиной и Л.Г. Бакиной за представленную возможность отбора проб нефтезагрязненной почвы, Н.А. Орловой за помощь и консультации при исследовании микробиологической обстановки на полигоне и надеются на дальнейшее сотрудничество.

Литература

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

Рогозина Е.А., Шиманский В.К., Хотянович А.В. и др. Комплексная нефтеэкологическая экспертиза – основа для выбора регламента рекреации почвенных экосистем // Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений. Доклады Юбилейной конференции. Т. 3. СПб.: ВНИГРИ, 1999. С. 376-380.

Рогозина Е.А., Калимуллина Г.М. Балансовая сторона утилизации нефтяного загрязнения почвы биопрепаратами серии «Нафтокс» // Нефтегазовая геология. Теория и практика: электр. науч. журн. ВНИГРИ [Электронный ресурс]. СПб.: ВНИГРИ, №2, 2007. <http://www.ngtp.ru/rub/7/022.pdf>.

РД 52.18.575-96. Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом ИКС. Методика выполнения измерений. М.: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. 1999.