

УДК 551.588.2 (3) (7); 57.045
DOI: 10.46698/r7153-0875-2724-n

Оригинальная статья

Биотрансформация углеводородов в составе нефтешлама (на примере объекта исторического загрязнения в Чеченской Республике)

М.Ю. Маркарова^{id}, Л.Ш. Махмудова^{id}, Н.А. Мамадиев^{id}

Грозненский государственный нефтяной технический университет
им. акад. М.Д. Миллионщикова, Россия, 364051,
г. Грозный, пр. Х.А. Исаева, 100, e-mail: mls66@mail.ru

Статья поступила: 15.07.2024, доработана: 30.08.2024, принята к публикации: 31.08.2024

Резюме: Актуальность работы. Проблема рекультивации земель и ликвидации шламонакопителей в Чеченской республике стоит остро из-за отсутствия фактического опыта таких работ и малочисленности исследований в этом направлении. Состав нефти на объектах исторических загрязнений и нефтеотходов в амбарах и шламонакопителях сильно варьирует, что предполагает и разные подходы в методах переработки. **Целью исследования** было изучение разных способов биодеструкции нефтяных углеводородов в составе нефтешламов бывшего Новогрозненского нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) по показателям изменения состава остаточной нефти в полевых и лабораторных опытах. **Методы исследования.** В полевом и лабораторно-вегетационном опытах проведено исследование методов детоксикации нефтешлама объекта накопленного экологического ущерба прошлых лет в Чеченской Республике. Оценку опытных грунтов проводили по изменению концентрации нефтепродуктов, структуры фракции нормальных парафинов и изоалканов, активности микробиоты. **Результаты работы.** Изучено влияние на скорость и качество биодеструкции нефтеуглеводородов комплекса методов биоремедиации с применением нефтеоокисляющих аборигенных микроорганизмов, структураторов и сидератов в аэробных и частично анаэробных условиях. Показано, что на первом этапе ремедиации (обработка почвы) происходит активная детоксикация нефти, снижение в 2–4 раза концентрации ПАУ. Наиболее эффективно разрушению ПАУ подвергаются при использовании комплекса приемов: биопрепарата, структуратора и укрывного материала. На стадии фиторемедиации почвогрунт очищается наиболее быстро (до 85–90% от начального уровня загрязнения) при предварительной подготовке путем ремедиации со структуратором и биопрепаратом в аэробных условиях. В этом случае концентрация алкановой фракции заметно снижается. При фиторемедиации почвогрунта, подготовленного в частично анаэробных условиях, концентрация n-алканов возрастает наряду со снижением общей концентрации нефти. Перспективность использования методов частично анаэробного нефтеоокисления при использовании укрывного материала определяется, в первую очередь, возможностью глубокой трансформации нефтепродуктов в почвенный углерод с перспективой повышения показателей почвенного плодородия и увеличения эффекта декарбонизации после нефтяных загрязнений.

Ключевые слова: нефтеотходы, нефтепродукты, алканы, биодеструкция, ремедиация.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова FZNU-2024-0004 «Комплексное изучение потоков парниковых газов на природных и антропогенно-нарушенных ландшафтах Чеченской Республики и разработка научно-обоснованных рекомендаций по восстановлению биоресурсного потенциала нарушенных земель».

Для цитирования: Маркарова М.Ю., Махмудова Л.Ш., Мамадиев Н.А. Биотрансформация углеводородов в составе нефтешлама (на примере объекта исторического загрязнения в Чеченской Республике). *Геология и геофизика Юга России*. 2024. 14(3): 204–216. DOI: 10.46698/r7153-0875-2724-n

DOI: 10.46698/r7153-0875-2724-n

Original paper

The biotransformation of hydrocarbons in the composition of oil sludge (on the example of a historical pollution site in the Chechen Republic)

M.Yu. Markarova^{id}, L.Sh. Makhmudova^{id}, N.A. Mamadiev^{id}

Grozny State Oil Technical University named after. acad. M.D. Millionshchikov,
100 H.A. Isaeva Ave., Grozny 364051, Russian Federation,
e-mail: mls66@mail.ru

Received: 15.07.2024, revised: 30.08.2024, accepted: 31.08.2024

Abstract: Relevance. The problem of land remediation and eliminating sludge reservoirs in the Chechen Republic is acute due to the lack of actual experience in such work and the small number of studies in this direction. The composition of oil waste varies greatly, which suggests different approaches and processing methods, especially if we are talking about the use of biotechnological methods. **The aim** of the study was to study different methods of biodestruction of petroleum hydrocarbons in the oil sludge of the former Grozny oil refinery in terms of changes in the composition of residual oil in field and laboratory experiments. **Research methods.** In field and laboratory-vegetation experiments, a study was conducted of methods for detoxifying oil sludge from an object of accumulated environmental damage of past years in the Chechen Republic. The toxicity of test soils was assessed by changes in the concentration of petroleum products, the structure of the fraction of normal paraffins and isoalkanes, and the activity of microbiota. **Results.** The influence on the rate and quality of biodestruction of petroleum hydrocarbons by a set of bioremediation methods using oil-oxidizing indigenous microorganisms, structurizers and green manures under aerobic and partially anaerobic conditions was studied. It has been shown that at the first stage of remediation (soil cultivation), active detoxification of the soil occurs, reducing the concentration of PAHs by 2–4 times. PAHs are destroyed most effectively when using a set of techniques: a biological product, a structurizer and a covering material. At the stage of phytoremediation, the soil is cleaned most quickly (up to 85–90% of the initial level of contamination) with preliminary preparation by remediation with a structurizer and a biological product under aerobic conditions. In this case, the concentration of the alkane fraction decreases noticeably. During phytoremediation of soil prepared under partially anaerobic conditions, the concentration of n-alkanes increases along with a decrease in the total concentration of oil. The prospects of using methods of partially anaerobic oil oxidation when using covering material are determined primarily by the possibility of deep transformation of oil products into soil carbon with the prospect of increasing soil fertility and increasing the effect of decarbonization after oil pollution.

Keywords: oil waste, petroleum products, alkanes, biodegradation, remediation.

Acknowledgements: *The work was carried out within the framework of the state assignment of GGNTU named after. Academician M.D. Millionshchikova FZNU-2024-0004 “Comprehensive study of greenhouse gas flows in natural and anthropogenically disturbed landscapes of the Chechen Republic and development of science-based recommendations for restoring the bioresource potential of disturbed lands”.*

For citation: Markarova M.Yu., Makhmudova L.Sh., Mamadiev N.A. The biotransformation of hydrocarbons in the composition of oil sludge (on the example of a historical pollution site in the Chechen Republic). *Geologiya I Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2024. 14(3): 204-216. DOI: 10.46698/r7153-0875-2724-n

Введение

В период с конца 90-х и до начала 2000-х годов для Чеченской Республики было характерно резкое ухудшение состояния почв. Наибольший вред приносило нефтяное загрязнение, происходящее по причине высокой изношенности нефтяной инфраструктуры (в первую очередь нефтепроводов и нефтехранилищ), а также из-за уничтожения нефтяной инфраструктуры в ходе проведения первой (1994–1996) и второй (1999–2009) военных чеченских кампаний [Вобликов и др., 2011; Экологически нестабильные ..., 2013].

Впоследствии в связи с интенсивной нефтедобычей наблюдалось локальное загрязнение нефтепродуктами в результате переливов из скважин, а также отчуждения земель под отстойники нефтяных вод и испарителей. Общая площадь отчужденных земель составила более тысячи га [Государственный доклад ..., 2014], в 2013 году общая площадь загрязненных земель региона составляла около 12 тыс. га. Химическое загрязнение (нефть и нефтепродукты) имело очаговый характер. Очаги загрязнения приурочены к местам расположения скважин, наливным эстакадам, линейным сооружениям (нефтепроводы) и местам, где ранее использовались установки по кустарной переработке нефти. Один из таких очагов – территория промзоны г. Грозного (Заводской район), то есть территория бывшего НПО «Грознефтеоргсинтез» (ныне правопреемник – ФГУП «Чеченнефтехимпром» Минэнерго РФ). Площадь загрязнения по разным оценкам составляет 150–350 га. При значительных загрязнениях земель имеет место и загрязнение геологической среды, особенно подземных вод [Государственный доклад ..., 2014, 2020; Чеченская республика в цифрах ..., 2019].

В Заводском районе г. Грозного сбор и хранение отходов нефтепереработки в шламовых амбарах привели к накоплению экологического ущерба углеводородами, относящимися к I – III классам опасности. Из органических соединений в почвогрунтах зафиксированы повышенные содержания бензапирена и нефтепродуктов. При фильтрации через грунт шламовый углеводородный загрязнитель мигрирует в подземные воды, загрязняя большие участки. Общий объем накопленных углеводородов Заводского района, оценивался в разные годы и разными исследователями от нескольких сотен тысяч до 2 млн кубометров. В соответствии с определением ГОСТ Р 54003-2010 [ГОСТ ..., 2011] пункт 3.21, исторические загрязнения – последствия хозяйственной деятельности людей в местах дислокации предприятий и организаций, которая осуществлялась в прошлом и обусловила нынешнее загрязнение территорий, наносящих вред окружающей среде и препятствующих использованию их в коммерческих и хозяйственных целях. В этой связи вопросы восстановления земель после нефтяных загрязнений в республике остаются актуальными.

Нефти, добываемые на территории Чеченской Республики обладают низкой плотностью, чрезвычайно подвижны в природной среде, при этом характеризуются как низкосернистые, слабообводненные, с незначительным выходом этил- и метилмеркаптанов. Это определяет с одной стороны высокий потенциал миграции в сопредельные среды и выраженную токсичность, с другой – достаточно короткий период стадии физического самоочищения и, соответственно, быстрое снижение токсичности после попадания в почву.

В легких фракциях преобладают парафиновые углеводороды (алканы), циклоалканы и ароматические углеводороды. Это наиболее подвижная часть нефти, ко-

торая может оказывать наркотическое и токсическое действие на живые организмы. Легкая фракция хорошо мигрирует по почвенному профилю и водоносным горизонтам, расширяя ареал первоначального загрязнения. На поверхности именно она, в первую очередь, подвергается физико-химическим процессам разложения. По данным Ю.И. Пиковского значительная часть этой фракции (от 20 до 40 %) разлагается и улетучивается из почвы уже в первые месяцы после загрязнения [Пиковский и др., 2015].

Скорость разрушения углеводородов во многом определяется концентрацией нефтяного загрязнения. Устойчивость индивидуальных углеводородов и различных компонентов сырой нефти к микробному воздействию в значительной степени обусловлена их структурой. Скорость биodeградации углеводородов микроорганизмами изменяется в порядке: парафины > ароматические углеводороды > циклопарафины. В составе нефтей, подвергающихся микробному разложению, возрастает доля смолисто-асфальтеновых компонентов, последовательно исчезают углеводороды: н-алканы > изо-, антеизоалканы > изопреноиды > моноциклические нафтены > прочие углеводороды [Пиковский и др., 2015].

Почвенные микроорганизмы играют главную роль в разложении не только нефтяных углеводородов, таких как алканы, ароматические углеводороды, но и смолисто-асфальтеновых компонентов, битумоидных соединений. Последние разлагаются крайне медленно, разные фракции различаются стабильностью и подвижностью в природных средах. Как правило, основными компонентами остаточной нефти после стадии самоочищения являются полярные вещества – смолы и асфальтены. Они сохраняются в течение многих лет либо в виде подвижной фракции, либо входят в состав гумусового комплекса почв [Гузев, Левин, 1991; Seo et al., 2009].

Микробиологические процессы ведут к частичному окислению и минерализации. Сырая нефть ингибирует биологическую активность, хотя численность микроорганизмов, особенно нефтеокисляющих, может быть достаточно высокой. Реакцией микробного сообщества на нефтяное загрязнение является его перестройка, происходит активизация групп, отвечающих за нефтеокисление, сопутствующих групп, участвующих в разрушении продуктов распада нефти [Гузев, Левин, 1991; Пиковский и др., 2015; Koshlaf, Ball, 2017; Nasreen, Kalsoom, 2018].

Для очищения почв от нефти различными авторами предлагается использовать методы биоремедиации, такие как использование биопрепаратов, минеральных и органических удобрений, зеленых удобрений, компостов, разрыхлителей. В частности, для очистки почв от нефти предлагают использовать растительные компосты [Youse et al., 2021], иммобилизовать бактериальные консорциумы на поглощающие носители, например на биоуголь [Zhang et al., 2019]. Для оценки токсичности углеводородов и определения эффективности биоремедиации применяют методы, основанные на определении концентрации нефти и отдельных углеводородных соединений, реакции микробиоты и растений [Bioremediation and phytoremediation ..., 2022].

В 2022–2023 гг. мы проводили исследования по изучению изменения концентрации полиароматических соединений в составе нефтешлама Новогрозненского НПЗ имени Н. Анисимова и НПЗ имени А. Шерипова в полевом опыте [Маркарова и др., 2022, 2023]. Исследование продолжено в 2024 году, изучено последствие испытанных методов на этапе фиторемедиации, в том числе по эффективно-

сти очищения почвы и изменению концентрации отдельных алканов в остаточной нефти.

Целью исследования было изучение биодеструкции нефтяных углеводородов в составе нефтешламов Новогрозненского НПЗ имени Н. Анисимова и НПЗ имени А. Шерипова с применением разных способов ремедиации.

Объекты и методы исследования

В 2022 году заложен полевой эксперимент на участке нефтяного амбара Новогрозненского НПЗ имени Н. Анисимова и НПЗ имени А. Шерипова [Маркарова и др., 2022]. Цель опыта – детоксикация нефтешлама и подготовка почвогрунта к заселению высшими растениями.

Опыт включал пять вариантов: 1 – контроль; 2 – обработка нефтешлама биопрепаратом нефтеокисляющего действия МБК-А; 3 – внесение в почву измельченной соломы, целлюлозолитического консорциума ТД и МБК-А; 4 – обработка нефтешлама биопрепаратом нефтеокисляющего действия МБК-А и укрывание участка пленкой П; 5 – внесение в почву измельченной соломы С, обработанной целлюлозолитическим консорциумом и МБК-А, укрывание участка пленкой (спанбондом).

МБК-А – это экспериментальный консорциум бактерий углеводородокисляющего действия, относящихся к родам *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Rhodococcus*, выделенных непосредственно из проб нефтешлама экспериментального участка. Для опыта бактерии выращивали на жидких полусинтетических средах, содержащих стерильный нефтешлам с экспериментального участка, в условиях интенсивной аэрации. Титр живых клеток в рабочем растворе составлял не менее $2-4 \times 10^9/1$ мл. Расход 1 литр на 4 м².

Целлюлозолитический консорциум ТД представляет собой споровую форму природного гриба *Trichoderma lignorum*, для опыта его выращивали на субстрате из пропаренной пшеницы в условиях твердофазной ферментации. Использование ТД было обусловлено необходимостью разрушения целлюлозы в составе соломы, использованной в вариантах 3 и 5. Внесение соломы в опытный субстрат является одним из предложенных авторами элементов технологии переработки нефтешламов, роль которого состоит в разрыхлении нефтешламовых отходов и увеличении их гидрофильности и аэрофильности.

В грунт всех вариантов при закладке опыта внесено минеральное удобрение азофоска N₁₆P₁₆K₁₆ из расчета 60 кг действующего вещества на 1 га. Выбор удобрения нитроаммофоска с концентрацией действующих веществ по азоту, фосфору и калию по 16 % обусловлен активизацией биологического окисления нефти почвенными микроорганизмами. Известно [Пиковский и др., 2015; Гузев, Левин 1991], что для разложения углеводородов требуется присутствие азота, фосфора и калия, которые участвуют в процессах клеточного метаболизма в том числе и нефтеокисляющих бактерий при потреблении ими углеводородов нефти.

Доза удобрения 60 кг действующего вещества на 1 га была давно принята в работах по рекультивации земель и считается рекомендованной при проведении рекультивации загрязненных нефтью земель, включена в нормативные документы (например, ГОСТ Р 57447—2017 «Наилучшие доступные технологии. Рекультивация земель и земельных участков, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Основные положения»).

Через год после закладки опыта пробы анализируют по показателям концентрации нефти и нефтепродуктов, ПАУ и численности микофлоры отдельных трофических групп [Маркарова и др., 2023]. В 2024 году проведена оценка структуры фракции нормальных алканов и изоалканов в составе остаточной нефти. Наблюдения продолжили в лабораторно-вегетационном опыте, провели высеv тестовых трав (использовали горчицу красную), состав алкановой фракции оценили через 4 месяца после высева растений.

Определение содержания нефтеуглеводородов в почве осуществляли гравиметрическим методом в соответствии с ПНДФ 16.1.41-04 (ПНДФ 16.1.41-04 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом), массовую долю ПАУ по М76 ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Определение структуры алкановой фракции проводили хроматографическим методом [Груздев, 2022].

Численность группы углеводородокисляющей микрофлоры (УОМ) определена в соответствии с методами почвенной микробиологии [Методы почвенной ..., 1991].

Результаты и обсуждение

В 2023 году провели оценку эффективности примененных методов биоремедиации по снижению массовой доли ПАУ и нефтепродуктов в полевом опыте. Было показано [Маркарова и др., 2023], что наиболее эффективная очистка почвогрунтов и снижение массовой доли различных ПАУ были в вариантах с соломой и биопрепаратом. За 10 месяцев при однократной обработке почвогрунтов концентрация загрязнения снижалась на 50–70%, доля высокотоксичных ПАУ, в том числе бенз(а)пирена, в 2 раза. Это закономерно снижало и показатели фитотоксичности.

В 2024 году в опытные почво-грунты высеяли семена горчицы красной. Горчица красная широко применяется в практике сельскохозяйственного производства как зеленое удобрение (сидерат). В нашем опыте она использована с целью улучшения водно-физических и агрохимических свойств загрязненного грунта, а также для активизации комплекса микробиоты, участвующей в разрушении сложных высокомолекулярных соединений в составе остаточной нефти. Считается, что именно они могут включаться в процессы почвообразования и переходить в гуминовые соединения, что позволяет сохранить углерод нефти в почве, но уже в качестве почвенного органического вещества. При проведении работ по рекультивации загрязненных нефтью земель этап фиторемедиации является важным элементом ускорения очищения и восстановления природных свойств почвы. Как было показано ранее [Маркарова и др., 2023], уровень фитотоксичности почвы после проведения ремедиации снизился до значений, приемлемых для развития растений.

Считается, что алкановая фракция в составе нефти наиболее доступна для микробной атаки и первой подвергается разрушению при биоремедиации. Оценка структуры алкановой фракции в опыте до высева трав и через 4 месяца показала следующее. Если до высева трав наибольшая концентрация алканов с длиной цепи от 14 до 26 атомов углерода характеризовала контрольную пробу (рис. 1), а наименьшая их концентрация была в варианте с укрывным материалом, соломой и биопрепаратом, то через 4 месяца выращивания растений картина сильно изменилась.

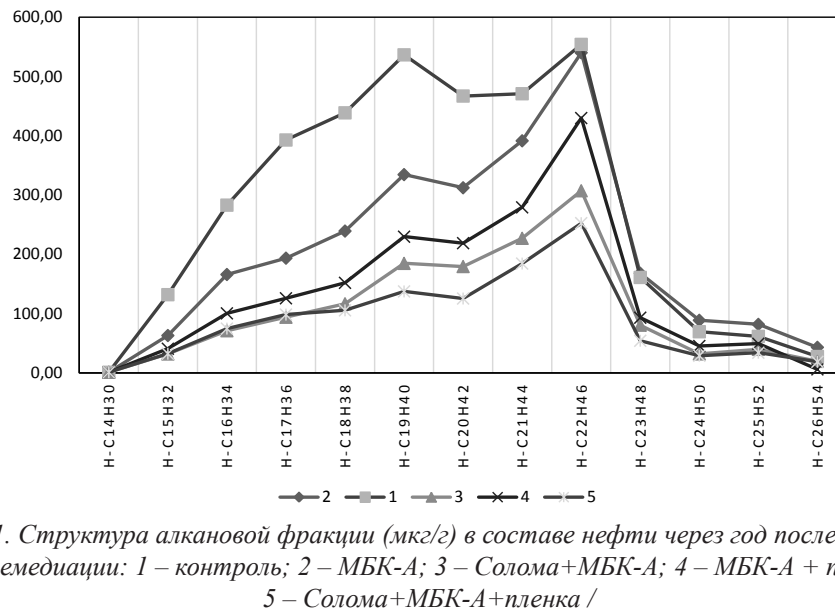


Рис. 1. Структура алкановой фракции (μg/g) в составе нефти через год после начала биоремедиации: 1 – контроль; 2 – MBK-A; 3 – Солома+MBK-A; 4 – MBK-A + пленка; 5 – Солома+MBK-A+пленка /

Fig. 1. Structure of the alkane fraction (μg/g) in the oil one year after the start of bioremediation: 1 – control; 2 – MBK-A; 3 – Straw+MBK-A; 4 – MBK-A + spunbond; 5 – Straw+MBK-A+spunbond

Бактериальный консорциум в составе биопрепарата MBK-A продуцирует биосурфактанты, которые, как отмечает ряд авторов, стимулируют разрушение многих соединений нефти за счет поверхностно-активного эффекта, усиливающего доступность сложных углеводородов нефтеокисляющему консорциуму почв [Jorfi et al., 2013; Lv et al., 2022; Sar et al., 2023].

Ряд авторов в своих исследованиях отмечают, что анаэробное разложение парафинов происходит с полной их трансформацией в метан [Liu et al., 2020]. В нашем опыте в частично анаэробных стартовых условиях в варианте с укрывным материалом, соломой и биопрепаратом массовая доля парафинов с длиной цепи C14-C20 выросла в 1,5–2,0 раза (рис. 2, 3), в варианте почвы, ранее рекультивированной под спанбондом с биопрепаратом концентрация снизилась в 4 раза, особенно в ряду C15-C20.

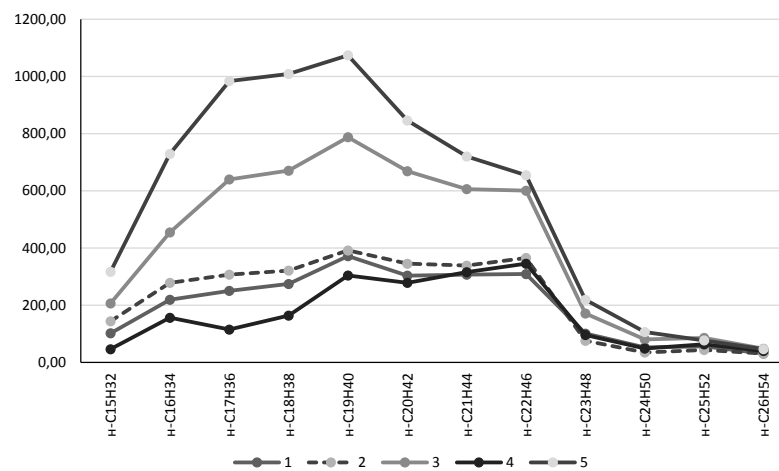


Рис. 2. Структура алкановой фракции (μg/g) через 4 месяца после высева трав: 1 – контроль; 2 – MBK-A; 3 – Солома+MBK-A; 4 – MBK-A + пленка; 5 – Солома+MBK-A+пленка /

Fig. 2. Structure of the alkane fraction (μg/g) 4 months after sowing grasses: 1 – control; 2 – MBK-A; 3 – Straw+MBK-A; 4 – MBK-A + spunbond; 5 – Straw+MBK-A+spunbond

В контрольной пробе было незначительное, на 25–30%, снижение массовой доли алканов с длиной цепи C20-C22. В почве опыта без укрывного материала с соломой и биопрепаратом произошло снижение доли алканов с длиной цепи C21-C26 (рис. 3).

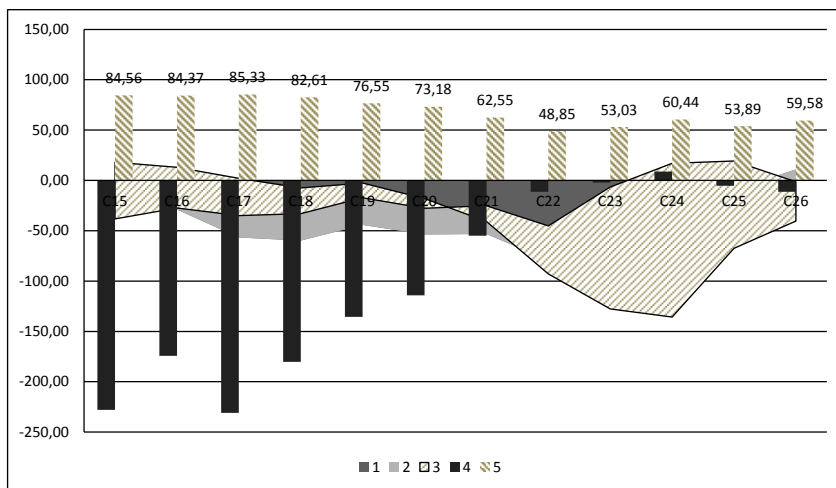


Рис. 3. Изменение концентрации n-алканов (%) в составе остаточной нефти через 4 месяца после высева трав: 1 – контроль; 2 – МБК-А; 3 – Солома+МБК-А; 4 – МБК-А + пленка; 5 – Солома+МБК-А+пленка /

Fig. 3. Change in n-alkanes concentration (%) in residual oil 4 months after sowing grasses: 1 – control; 2 – MBK-A; 3 – Straw+MBK-A; 4 – MBK-A + spunbond; 5 – Straw+MBK-A+spunbond

Аналогичная картина наблюдалась и при трансформации изопреноидов (рис. 4). В контрольном варианте их концентрация осталась почти неизменной, во всех остальных за 4 месяца опыта выросла от 2-х до 6 раз.

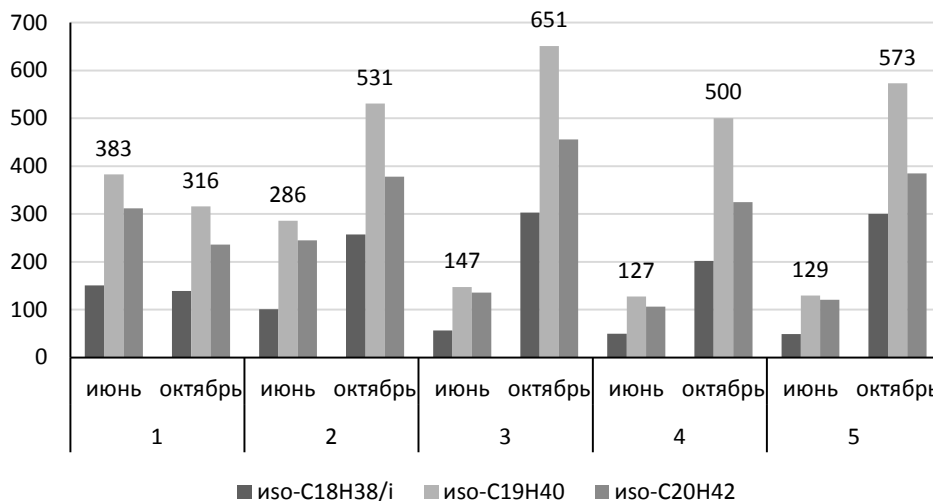


Рис. 4. Трансформация изопреноидов (µг/г) в опыте через 4 месяца после высева трав: 1 – контроль; 2 – МБК-А; 3 – Солома+МБК-А; 4 – МБК-А + пленка; 5 – Солома+МБК-А+пленка /

Fig. 4. Transformation of isoprenoids (µg/g) in the experiment 4 months after sowing grasses: 1 – control; 2 – MBK-A; 3 – Straw+MBK-A; 4 – MBK-A + spunbond; 5 – Straw+MBK-A+spunbond

Снижение массовой доли алкановой фракции обычно расценивают как результат активной жизнедеятельности микробиоты, отвечающей за разрушение легких

нефтеуглеводородов. А с учетом ранее полученных эффектов от примененных методов ремедиации такие данные нелогичны.

Однако результаты становятся понятными после оценки изменения концентрации остаточной нефти (табл. 1) и активности нефтеокисляющей микробиоты (рис. 5) во время вегетационного опыта.

В частично анаэробных условиях в проведенном нами опыте показано, что применение укрывного материала и структуратора, наряду с биопрепаратом нефтеокисляющего действия и на фоне развития растительности в наибольшей степени ускорило разрушение тяжелых соединений нефти, что в свою очередь привело к образованию новых промежуточных легких соединений.

Таблица 1 / Table 1

**Концентрация нефтеуглеводородов в почвогрунте опытных вариантов /
Concentration of petroleum hydrocarbons in soil and ground
of experimental variants**

№	Наименование варианта / Name of variant	Октябрь / October 2023 г.	Июнь / June 2024 г.	Эффективность очистки почвы от нефти / Efficiency of soil cleaning from oil	Эффективность от контроля / Efficiency from control
		мг/г		%	кратность
1	контроль без обработки / untreated control	300	240	20	0
2	обработка почвы МБК «А» / MBK «A» soil treatment	150	70	53	1,67
3	внесение в почву соломы и МБК «А» / application of straw, MBK «A»	120	15	88	3,38
4	обработка почвы МБК «А» и укрывание площадки пленкой / application of straw and MBK «A» to the soil	125	48	62	2,08
5	внесение в почву соломы, МБК «А» и укрывание площадки пленкой / application of straw, MBK «A» into the soil and covering the site with film	110	23	79	2,95

Наибольшая стартовая активизация микробиоты в опыте была характерна для варианта без укрывного материала с биопрепаратом и соломой, поскольку почва была в лучших условиях по аэрации (рис. 5). Именно в данном варианте прошло максимально эффективное разрушение парафиновой фракции (рис. 3).

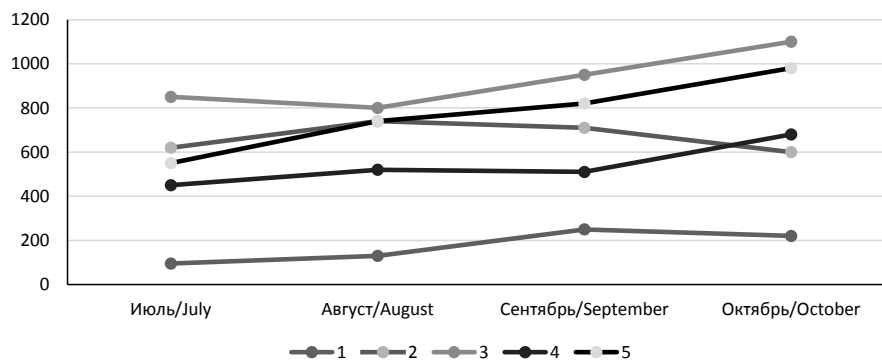


Рис. 5. Динамика численности нефтеокисляющих микроорганизмов в почве опыта (тыс. КОЕ/1 г в.с.п). 1 – контроль; 2 – МБК-А; 3 – Солома+МБК-А; 4 – МБК-А + пленка; 5 – Солома+МБК-А+пленка /

Fig. 5. Dynamics of oil-oxidizing microorganisms in the experimental soil (thousand colonies/1 g of air-dry soil): 1 – control; 2 – MBK-A; 3 – Straw+MBK-A; 4 – MBK-A + spunbond; 5 – Straw+MBK-A+spunbond

С точки зрения полного очищения почвы от нефти этот способ очищения почвы и почвогрунта из нефтешламохранилищ более эффективен для ремедиации. С позиций декарбонизации и сохранения углерода в почве, перехода его в почвенную составляющую более предпочтительным будет использование укрывного материала, поскольку он создает условия для более глубокой трансформации тяжелых и трудноразрушаемых фракций нефти, а значит и возрастают шансы на более качественную очистку почвы с эффектом улучшения ее плодородия.

ВЫВОДЫ

Проведенный опыт показал, что биологические методы активизации нефтеокисления в составе нефтеотходов объектов исторических загрязнений могут быть эффективными при использовании таких приемов, как обработка биопрепаратами нефтеокисляющего действия наряду со структураторами с последующей фиторемедиацией. В аэробных условиях доля легких парафинов, в том числе высвобождающихся при биодеструкции тяжелых фракций, достаточно быстро потребляется почвенными нефтеокисляющими микроорганизмами и удаляется из почвы путем вымывания или испарения. Эффективность этого приема на стадии фиторемедиации может достигать 85–90% очистки почвогрунтов от нефти. С учетом высокой плотности и гидрофобности нефтешлама использование структураторов и разрыхлителей является необходимым условием активизации почвенного нефтеокисляющего пула. Разница в эффективности нефтеокисления с соломой и без нее была в наших опытах двукратной.

При разложении тяжелых углеводородов в ограниченно аэробных условиях за счет активизации биологического нефтеокисления происходит временное увеличение доли легких парафинов в составе остаточной нефти. Перспективность использования методов частично анаэробного нефтеокисления при использовании укрывного материала, определяется в первую очередь возможностью глубокой трансформации нефтепродуктов в почвенный углерод с перспективой повышения показателей почвенного плодородия и увеличения эффекта декарбонизации после нефтяных загрязнений.

Литература

1. Вобликов Б.Г., Калашник Ж.В., Усманов А.Х., Корнилов Ю.В. Проблемы экологической безопасности и способы рекультивации земель, загрязненных нефтепродуктами в Чеченской республике. // Вестник АГТУ. – 2011. – Т. 52. № 2 – С. 73–77.
2. ГОСТ Р 54003-2010. Экологический менеджмент. Оценка прошлого накопленного в местах дислокации организаций экологического ущерба. Общие положения. М.: Стандартинформ, 2011. – 25 с.
3. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Чеченской Республики в 2021 году». Грозный: МИНПРИРОДЫ ЧР, 2020. – 205 с.
4. Государственный доклад «О состоянии окружающей среды Чеченской Республики в 2013 году» составлен под руководством Заместителя министра природных ресурсов и охраны окружающей среды ЧР А.М. Джайрханова». Грозный, 2014.
5. Груздев И.В. Анализ объектов окружающей среды хроматографическими методами. Практикум: учебное пособие. Сыктывкар: СГУ им. Питирима Сорокина, 2022. – 65 с.
6. Гузев В.С., Левин С.В. Перспективы эколого-микробиологической экспертизы состояния почв при антропогенном воздействии. // Почвоведение. – 1991. – № 9. – С. 50–62.
7. Маркарова М.Ю., Махмудова Л.Ш., Керимов И.А. Анализ парниковых газов на нефтезагрязненных территориях и разработка методов их биорекультивации (на примере г. Грозный). // Геология и геофизика Юга России. – 2022. – Т. 12. № 4. – С. 153–168.
8. Маркарова М.Ю., Махмудова Л.Ш., Мамадиев Н.А., Дускаев М.З., Гагаева З.Ш. Детоксикация углеводородов в составе нефтешлама на объектах исторических загрязнений Чеченской республики. // Грозненский естественнонаучный бюллетень. – 2023. – Т. 8. № 4 (34). – С. 65–70.
9. Методы почвенной микробиологии и биохимии. / Под редакцией Д.Г. Звягинцева, М.: МГУ, 1991. – 304 с.
10. Пиковский Ю.И., Исмаилов Н.М., Дорохова М.Ф. Основы нефтегазовой геоэкологии. / Под редакцией А.Н. Геннадиева. – М.: ИНФРА-М, 2015. – 399 с.
11. Чеченская Республика в цифрах. Краткий статистический сборник. / Под редакцией Р.Д. Дигаев, А.Х. Магомадова, Х.С. Абушева, Л.Э. Шагидаева, Л.А.-С. Магомадова, С.А.-А. Чуликова. Грозный: Чеченстат, 2019. – 168 с.
12. Экологически нестабильные территории Чеченской Республики должны быть ликвидированы. // Промышленная и экологическая безопасность и охрана труда. – 2013. – Т. 85. № 11. – С. 14–17.
13. Bioremediation and phytoremediation technologies in sustainable soil management. Vol. 3: Inventive Techniques, Research Methods, and Case Studies. / Eds. J.A. Malik, M.R. Goyal. – New York: Academic Press, 2022. – 550 p.
14. Zhang B., Zhang L., Zhang X. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by petroleum-degrading bacteria immobilized on biochar. // The Royal Society of Chemistry. – 2019. – № 9. – pp. 35304–35311.
15. Koshlaf E., Ball A.S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. // AIMS Microbiology. – 2017. – Vol. 3. No. 1. – pp. 25–49.
16. Youse K., Mohebb A., Pichtel J. Biodegradation of weathered petroleum hydrocarbons using organic waste amendments. // Applied and Environmental Soil Science. – 2021. – Vol. – pp. 1–12.
17. Liu Y.F., Chen J., Liu Z.L., Shou L.B., Lin D.D., Zhou L., Yang S.Z., Liu J.F., Li W., Gu J.D., Mu B.Z. Anaerobic degradation of paraffins by thermophilic actinobacteria under methanogenic conditions. // Environ Science & Technology. – 2020. – Vol. 54. Issue 17. – pp. 10610–10620. DOI: 10.1021/acs.est.0c02071.
18. Nasreen Z., Kalsoom S. Biodegradation of petroleum industry oily sludge and its application in land farming: a review. // International Journal of Environment and Waste Management. – 2018. – Vol. 21. No.1. – pp. 37–57.

19. Sar P., Kundu S., Ghosh A., Saha B. Natural surfactant mediated bioremediation approaches for contaminated soil. // RSC Advances. – 2023. – Vol. 44. No. 13. – pp. 30586–30605.
20. Jorfi S., Rezaee A., Mobeh-ali G.-A., Jaafarzadeh N.A. Application of biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* sp4 for bioremediation of soils contaminated by pyrene. // Soil and Sediment Contamination. – 2013. – Vol. 22. No. 8. – pp. 890–911.
21. Seo J.S., Keum Y.S., Li Q.X. Bacterial degradation of aromatic compounds. International Journal of Environmental Research and Public Health. – 2009. – Vol. 6. – pp. 278–309.
22. Lv Y., Bao J., Zhu L. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites. // Energy Reports. – 2022 – Vol. 8. – pp. 7976–7988.

References

1. Voblikov B.G., Kalashnik Zh.V., Usmanov A.Kh., Kornilov Yu.V. Problems of environmental safety and methods of reclamation of lands contaminated with oil products in the Chechen Republic. Bulletin of ASTU. 2011. Vol. 52. No. 2. pp. 73–77. (In Russ.)
2. GOST R 54003-2010. Ecological management. Evaluation of the past ecological damage accumulated in places of arrangement of organizations. General principles. Moscow. Standartinform. 2011. 25 p. (In Russ.)
3. The State report “On the state and environmental protection of the Chechen Republic in 2021”. Grozny. Ministry of Natural Resources of the Chechen Republic. 2020. 205 p. (In Russ.)
4. The State report “On the State of the Environment of the Chechen Republic in 2013” was compiled under the leadership of the Deputy Minister of Natural Resources and Environmental Protection of the Chechen Republic A.M. Dzhaikhanov”. Grozny. 2014. (In Russ.)
5. Guzev V.S. Analysis of environmental objects by chromatographic methods. Practicum. Textbook. Syktyvkar. Pitirim Sorokin State University. 2022. 65 p. (In Russ.)
6. Guzev V.S., Levin S.V. Prospects of ecological-microbiological expertise of soil condition under anthropogenic impact. Soil Science. 1991. No. 9. pp. 50–62. (In Russ.)
7. Markarova M.Yu., Makhmudova L.Sh., Kerimov I.A. Analysis of greenhouse gases in oil-contaminated areas and development of methods for their bioremediation (using the example of Grozny). Geology and Geophysics of Russian South. 2022. Vol. 12. No. 4. pp. 153–168. (In Russ.)
8. Markarova M.Yu., Makhmudova L.Sh., Mamadiev N.A., Duskaev M.Z., Gagaeva Z.Sh. Detoxification of hydrocarbons in oil sludge at historical pollution sites in the Chechen Republic. Grozny Natural Science Bulletin. 2023. Vol.8. No. 4 (34). pp. 65–70. (In Russ.)
9. Methods of soil microbiology and biochemistry. Ed. D.G. Zvyagintsev. Moscow. MSU. 1991. 304 p. (In Russ.)
10. Pikovsky Yu.I., Ismailov N.M., Dorokhova M.F. Fundamentals of oil and gas geoecology. Ed. A.N. Gennadiev. Moscow. INFRA-M. 2015. 399 p. (In Russ.)
11. The Chechen Republic in numbers. Brief statistical collection. Eds. R.D. Digaev, A.Kh. Magomadova, Kh.S. Abusheva L.E. Shagidaeva, L.A.-S. Magomadova, S.A.-A. Chulikova. Grozny. 2019. 168 p. (In Russ.)
12. Ecologically unstable territories of the Chechen Republic should be liquidated. Industrial and environmental safety and labor protection. 2013. Vol. 85. No. 11. pp. 14–17. (In Russ.)
13. Bioremediation and phytoremediation technologies in sustainable soil management. Vol. 3: Inventive Techniques, Research Methods, and Case Studies. Eds. J.A. Malik, M.R. Goyal. New York: Academic Press. 2022. 550 p.
14. Zhang B., Zhang L., Zhang X. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil by petroleum-degrading bacteria immobilized on biochar. The Royal Society of Chemistry. 2019. № 9. pp. 35304–35311.
15. Koshlaf E., Ball A.S. Soil bioremediation approaches for petroleum hydrocarbon polluted environments. AIMS Microbiology. 2017. Vol. 3. No. 1. pp. 25–49.

16. Youse K., Mohebb A., Pichtel J. Biodegradation of weathered petroleum hydrocarbons using inorganic waste amendments. *Applied and Environmental Soil Science*. 2021. Vol. pp. 1–12.
17. Liu Y.F., Chen J., Liu Z.L., Shou L.B., Lin D.D., Zhou L., Yang S.Z., Liu J.F., Li W., Gu J.D., Mu B.Z. Anaerobic degradation of paraffins by thermophilic actinobacteria under methanogenic conditions. *Environ Science & Technology*. 2020. Vol. 54. Issue 17. pp. 10610–10620. DOI: 10.1021/acs.est.0c02071.
18. Nasreen Z., Kalsoom S. Biodegradation of petroleum industry oily sludge and its application in land farming: a review. *International Journal of Environment and Waste Management*. 2018. Vol. 21. No.1. pp. 37–57.
19. Sar P., Kundu S., Ghosh A., Saha B. Natural surfactant mediated bioremediation approaches for contaminated soil. *RSC Advances*. 2023. Vol. 44. No. 13. pp. 30586–30605.
20. Jorfi S., Rezaee A., Mobeh-ali G.-A., Jaafarzadeh N.A. Application of biosurfactants produced by *Pseudomonas aeruginosa* sp4 for bioremediation of soils contaminated by pyrene. *Soil and Sediment Contamination*. 2013. Vol. 22. No. 8. pp. 890–911.
21. Seo J.S., Keum Y.S., Li Q.X. Bacterial degradation of aromatic compounds. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2009. Vol. 6. pp. 278–309.
22. Lv Y., Bao J., Zhu L. A comprehensive review of recent and perspective technologies and challenges for the remediation of oil-contaminated sites. *Energy Reports*. 2022 Vol. 8. pp. 7976–7988.