

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ

В. П. Мурыгина^{1}, С. Н. Гайдамака¹, М. А. Гладченко¹,
А. А. Зубайдуллин², Е. Г. Раевская³*

¹Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва, *e-mail: vp_murygina@mail.ru

²ЗАО Сибирский научно-исследовательский и проектный институт рационального
природопользования («СибНИПИРП»), г. Нижневартовск

³Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

Поступила в редакцию 30.03.2018 г.

В России геоконтейнерная технология обезвоживания впервые была применена для очистки озерных донных отложений от нефтяного загрязнения в 2013 г. в Западной Сибири, ХМАО-ЮГРА. Физико-химические и биологические исследования очищенных проб грунта из геоконтейнеров показали, что содержание нефтепродуктов в них снизилось на 80,6%-97,5%, ароматических углеводородов на 64,6%-92,5%, а содержание смолисто-асфальтеновой фракции на 45,2%-77,1% по сравнению с исходным загрязнением. Грунты из геоконтейнеров обогатились разнообразными видами микроорганизмов, в том числе способными фиксировать азот из воздуха. Концентрации аммонийного азота и растворимых фосфатов повысились в 2 и 1,5 раза, соответственно. В грунтах из геоконтейнеров отсутствовала фитотоксичность и наблюдалась в 3-6 раз более высокая биологическая активность по сравнению с исходными озерными донными отложениями, загрязненными нефтью. Примененная технология вполне пригодна для использования ее в качестве технологии очистки грунтов от нефтяного загрязнения, а также для снижения их фитотоксичности.

Ключевые слова: донные отложения, нефтяные загрязнения, геоконтейнеры, очистка.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время за рубежом для очистки донных отложений от разнообразных загрязнителей применяются энергоемкие и затратные технологии, во многих из которых используются наноматериалы [1-5]. В России для очистки донных осадков от нефти применяют аэраторы или компрессоры, собирают всплывшую нефть подручными средствами или нефтесборщиками, сооружают активные боны для доочистки нефтяной пленки, всплывающей на поверхность [6-9]. Распыляют компрессором над поверхностью микроорганизмы-нефтедеструкторы вместе с аэрируемой водой [10, 11] или применяют придонных обитателей, например, червей-трубочников

[12, 13]. Не так давно в России стали применять геоконтейнеры для очистки донных отложений различных водоемов от нефтяных загрязнений [5, 14, 15].

Геотекстильные контейнеры, или геоконтейнеры, различных размеров изготавливают из специальной ткани, способной пропускать воду и растворенные в ней вещества, но хорошо задерживающей твердые частицы различных размеров. Геоконтейнеры можно применять в промышленных и в полевых условиях без ограничений, при температурах окружающей среды от +60°C до -40°C, без укрытия от солнечной инсоляции, в сухую и в дождливую погоду [16]. Для быстрого и полного выхода влаги из тонкодисперсных суспензий таких, как илы, осадки и шламы, их обрабатывают кондиционирующим реагентом - флокулянт. Со временем происходит усадка субстанции, заполняющей геоконтейнеры, а после замораживания, оттаивания и подсушивания под солнцем в геоконтейнерах формируется обезвоженный грунт – товарный продукт - в полном соответствии с химическим составом основного исходного материала [16, 17].

В 2013 г. была разработана и применена компанией ООО «ЭкоВек» (ХМАО-Югра, Западная Сибирь) геоконтейнерная технология для очистки донных отложений из трех безымянных озер, загрязненных нефтью. Для геоконтейнеров была подготовлена специальная технологическая площадка, изолирующая их от земли слоем водонепроницаемой ткани или пленки и слоем гравия. Вытекающую воду собирали в специально подготовленные прудки, где происходила естественная очистка воды от остаточных нефтяных углеводородов, которая затем самотеком стекала в безымянные озера. Требовалось оценить эффективность применения геоконтейнерной технологии обезвоживания этих осадков для дальнейшего ее применения.

Целью исследований являлась оценка изменений физико-химических свойств, биологической активности и фитотоксичности донных отложений из трех безымянных озер, загрязненных ранее нефтью, после применения геоконтейнерной технологии обезвоживания в сравнении с исходными загрязненными нефтью донными отложениями.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Геоконтейнеры располагались на технологической площадке рядами в два-три слоя (друг над другом) для улучшения и ускорения выхода несвязанной воды из них, а также для минимизации воздействия на земельные ресурсы. Всего на площадке было размещено и заполнено 44 геоконтейнера, длина которых варьировала от 17,5 м до 55 м. В качестве флокулянта, для уплотнения торфянистых донных отложений с высоким содержанием нефтепродуктов, к пульпе добавляли Праестол 852 и Праестол 655 - в оптимальной действующей дозе 1,6-2,0 кг/тонн [16].

В геоконтейнер № 1 был добавлен в количестве 22,5 кг биопрепарат МД-сухой с общей численностью микроорганизмов 10^{11} КОЕ/кг для ускорения деградации нефти и нефтепродуктов. Геоконтейнеры, заполненные пульпой с озерными донными отложениями, загрязненными нефтью, пролежали в течение

двух лет, подвергаясь замораживанию и оттаиванию в соответствии со сменой времен года в Нижневартовском районе ХМАО-Югра.

Через 2 года случайным образом были выбраны 14 геоконтейнеров (как из верхнего, так и из нижнего яруса) для оценки качества очистки донных отложений в них, с экстраполяцией результатов на все остальные геоконтейнеры.

Отбор проб. Из 4-х точек из каждого выбранного геоконтейнера были отобраны усредненные пробы обезвоженного донного осадка (в дальнейшем называемого грунтом) (рис. 1).

Пробы грунта (две верхних и две нижних) по краям геоконтейнеров отбирали винтовым пробоотборником длиной 2 м. С каждого пробоотборника, вынутого из геоконтейнера, грунт в общем количестве около 1-1,5 кг снимали из середины с трех точек, затем его тщательно перемешивали и отбирали по 500 г каждой пробы на анализы (рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Геоконтейнеры на технологической площадке (а); отбор проб пробоотборником (б).

Пробы грунта из геоконтейнеров представляли собой уплотненный торф коричневого и темно-коричневого цвета со слабым запахом нефти.

Геоконтейнеры в дальнейшем в таблицах и рисунках для краткости обозначали словом Туба 1, Туба 2 и т.д.

Методы физико-химического анализа. Количественный анализ углеводородов (УВ): содержание в образце нефтепродуктов (НП), ароматических УВ и смолисто-асфальтеновых соединений, а также окисленных веществ в почвах после обезвоживания и в исходных донных отложениях, загрязненных нефтью, проводился гравиметрическим методом по [18]. Анализы гексановых фракций, полученных с помощью колоночной хроматографии, проводили на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М (компании МетаХром) с использованием свидетелей ундекана, додекана, тетрадекана и гексадекана в концентрации 5 мкг/мл в соответствии с [19, 20].

Анализ полиароматических углеводородов (ПАУ) проводили в ацетонитриле методом ВЭЖХ на хроматографе Knauer с УФ детектором по

[21]. В качестве внешних стандартов использовали фенантрен, пирен и бензо[е]пирен в концентрациях 10 мкг/мл для каждого вещества.

Влажность и pH образцов грунтов определяли стандартными методами, описанными в [22]. Количественное определение растворимого азота и фосфора, а также ферментативную активность грунтов проводили колориметрическим методом с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1202 по [22].

Общую численность аэробных микроорганизмов (ОЧМ) определяли на экспресс-пластинках Petrifilmtm (3М, США) и на селективных твердых питательных средах в чашках Петри [23]. Количество углеводород окисляющих (УВО) бактерий определяли в модифицированной жидкой среде с сырой нефтью в качестве единственного источника углерода по [24].

Фитотоксичность грунтов после применения геоконтейнерной технологии оценивали по прорастанию семян редиса сорта Рубин в пластиковых посадочных горшках (10 x 12 см²) с грунтом из геоконтейнеров в сравнении с исходными загрязненными нефтью осадками. Через 2 недели проводили подсчет проросших и проклюнувшихся семян. В качестве контроля всхожести семян использовали чистую газонную почву.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты гравиметрических анализов по остаточному содержанию УВ в грунтах из геоконтейнеров, ранее сильно загрязненных нефтью и прошедших обезвреживание в течение двух лет, показали, что масса материала, экстрагируемого хлороформом из проб грунта (МЭХ), в 4-9 раз уменьшилась в геоконтейнерах по сравнению с исходным загрязнением (рис. 2).

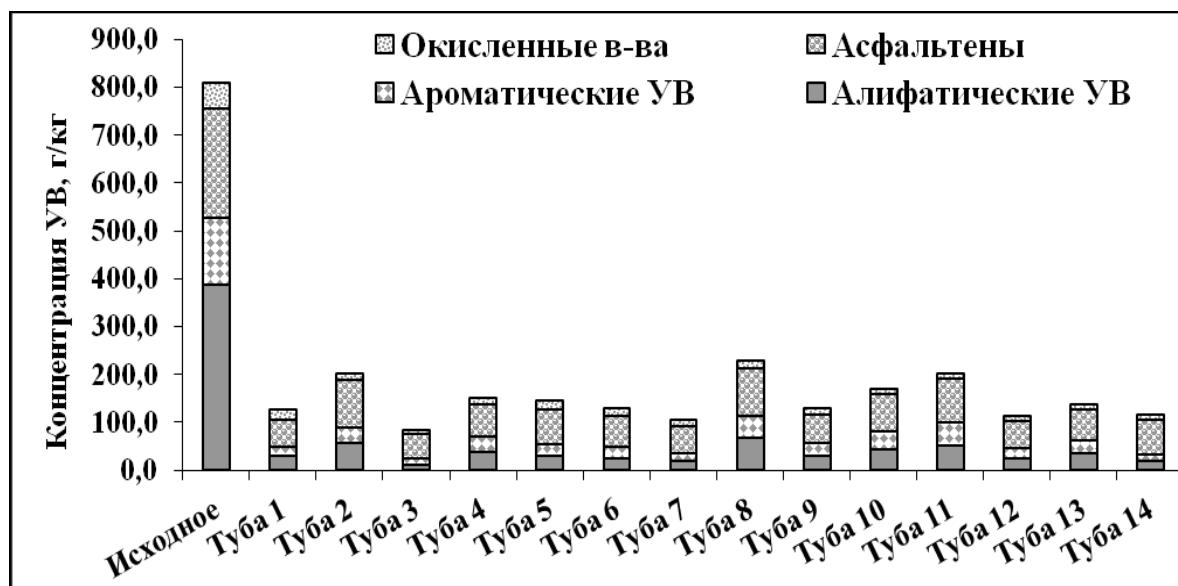


Рис. 2. Изменение фракционного состава нефтяного загрязнения после двухлетнего обезвреживания донных отложений в геотубах.

Гексановая фракция, соответствующая нефтепродуктам (НП), полученная при фракционировании МЭХ, составляет величины от 9,5% до 29,0%. И только

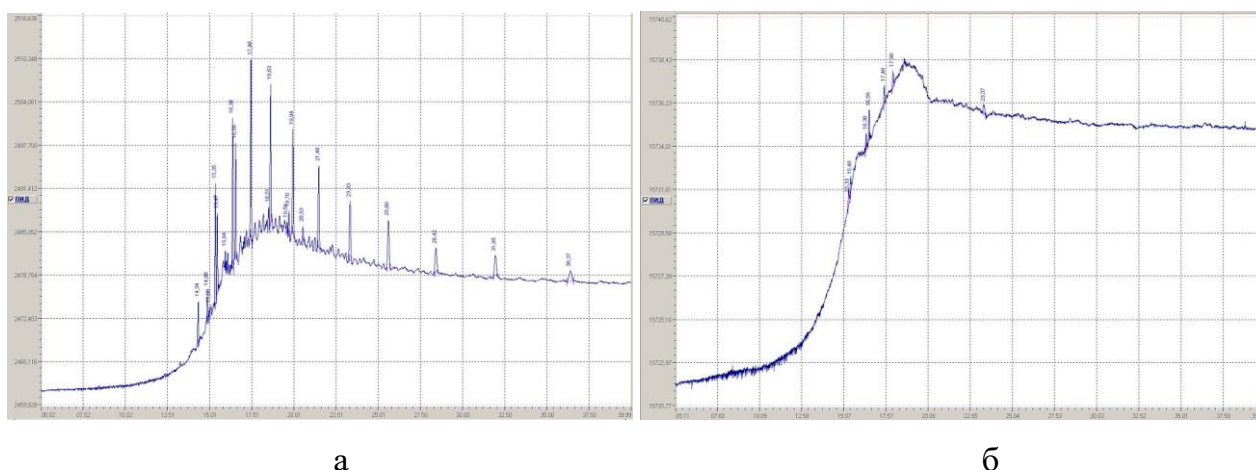
в четырех пробах грунта из геоконтейнеров содержание НП составляет 30,0-37,0%. Для сравнения: в исходных загрязненных нефтью донных отложениях содержание НП составляет 45,5% - 50,5%, тогда как в сырой нефти содержание НП обычно варьирует от 50 до 65%. Это свидетельствует о том, что в донных отложениях на дне озер до их извлечения происходили процессы деструкции нефтяного загрязнения.

Содержание ароматических УВ (бензольная фракция) в исходных загрязнениях варьирует от 16 до 19%, тогда как в пробах из геоконтейнеров можно наблюдать как деградацию (уменьшение до 10-12%), так и трансформацию ароматических УВ (увеличение до 25-29%) за счет деятельности аборигенной микрофлоры.

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ (спирто-бензольная фракция) в грунтах из геоконтейнеров выросло в 2-3 раза, а содержание окисленных веществ стало выше в 1,4-2,4 раза, чем в исходных загрязненных нефтью донных отложениях.

Таким образом, содержание НП, ароматических УВ и смолисто-асфальтеновых веществ в обезвоженных озерных донных отложениях уменьшилось на 80,6%-97,5%, 64,6%-92,5% и 45,2%-77,1%, соответственно. Результаты гравиметрического анализа показывают, что процесс деградации активно прошел во всех геоконтейнерах, но особенно глубоко в геотубах №№ 3, 7, 12 и 14.

Газохроматографический (ГХ) анализ гексановых фракций углеводородов из грунтов геоконтейнеров, содержащих n- и i-алифатические, насыщенные и ненасыщенные УВ и ПАУ, подтвердил факт деградации и трансформации нефтяного загрязнения в геотубах под действием аборигенной микрофлоры (рис. 3).



количество пиков ниже или выше, чем в исходном загрязнении, а процент деградации НП, вычисленный по суммам высот пиков (4 пробы из каждой геотубы), близок к результатам, полученным гравиметрическим методом.

Таблица 1. Результаты газохроматографического анализа нефтепродуктов из геоконтейнеров в сравнении с донным осадком, загрязненным нефтью

Наименование	Σ пиков, шт.	Σ высот пиков, мВ	Деградация, %
Исходное загрязнение	21	$187,8 \pm 9,3$	0
Туба 1	15/14	$18,6 \pm 6,9$	90,1
Туба 2	14/17	$35,4 \pm 14,3$	81,2
Туба 3	13/18	$15,8 \pm 3,2$	91,5
Туба 4	16/23	$36,3 \pm 17,1$	81,6
Туба 5	12/18	$31,0 \pm 17,7$	83,5
Туба 6	17/16	$37,7 \pm 4,9$	79,9
Туба 7	13/20	$22,3 \pm 12,9$	88,1
Туба 8	25/17	$76,3 \pm 4,2$	59,4
Туба 9	20/24	$78,3 \pm 29,5$	58,3
Туба 10	21/17	$62,8 \pm 12,3$	66,5
Туба 11	13/16	$81,4 \pm 29,3$	56,7
Туба 12	13/17	$40,9 \pm 21,2$	78,2
Туба 13	17/12	$39,3 \pm 21,1$	79,1
Туба 14	12/5	$22,6 \pm 18,4$	88,0

Примечание: в графе Σ пиков указано максимальное и минимальное количество пиков НП, обнаруженных в пробах из верхних/нижних точек геоконтейнеров

Анализ методом ВЭЖХ содержания полиароматических углеводородов, выделенных из гексановой фракции ацетонитрилом и обладающих канцерогенной активностью, в грунтах из геоконтейнеров показал их практически полное отсутствие, за исключением проб из геоконтейнера № 1. В геоконтейнере № 1, где был применен бактериальный препарат МД, обнаружен пик, по времени выхода близкий к бензопирену, причем во всех пробах из этого геоконтейнера. Однако концентрация его - невелика и появление этого пика не является чем-то особенным. Бензопирен иногда обнаруживается при применении биопрепаратов в процессе рекультивации почв, загрязненных нефтью, но и он позже тоже утилизируется микроорганизмами [25].

Агрохимический анализ донных отложений с нефтяным загрязнением и грунтов из геоконтейнеров показал, что практически все пробы имели кислые значения pH с влажностью в среднем около 80%; грунты были обогащены аммонийным азотом и фосфором в полтора-два раза по сравнению с

ГЕОКОНТЕЙНЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ

загрязненными донными отложениями, что свидетельствует о прохождении в геотубах активных биологических процессов (табл. 2).

Таблица 2. Агрохимический анализ исходных донных отложений и грунтов из геоконтейнеров

Наименование	Место отбора	pH	Влажность, %	NH ₄ , мг/кг почвы	PO ₄ , мг/кг почвы
Исходное загрязнение	1	4,74	47,3 ± 1,1	17,0 ± 0,4	217,7 ± 3,6
	2	5,19	47,3 ± 1,6	17,0 ± 0,9	173,4 ± 2,5
	3	5,19	47,3 ± 2,2	17,6 ± 0,6	150,9 ± 4,6
	4	5,90	47,3 ± 2,0	23,4 ± 0,5	219,7 ± 5,1
Туба 1	верх	5,78	82,3 ± 6,5	42,6 ± 1,4	121,2 ± 1,2
	низ	5,18	84,6 ± 1,1	47,9 ± 0,9	149,6 ± 3,3
Туба 2	верх	4,69	83,6 ± 4,8	53,8 ± 1,5	176,6 ± 4,1
	низ	5,44	84,0 ± 0,2	45,2 ± 2,5	166,2 ± 4,0
Туба 3	верх	5,61	82,3 ± 3,0	52,5 ± 1,0	160,0 ± 3,6
	низ	5,72	84,8 ± 0,9	49,3 ± 2,4	217,2 ± 3,1
Туба 4	верх	5,69	80,8 ± 5,2	40,1 ± 0,9	294,2 ± 6,6
	низ	5,62	80,8 ± 5,2	36,8 ± 3,0	202,9 ± 1,2
Туба 5	верх	5,61	81,6 ± 5,3	60,5 ± 4,5	188,1 ± 2,1
	низ	5,44	83,2 ± 0,9	56,9 ± 5,0	203,7 ± 4,1
Туба 6	верх	5,54	80,5 ± 7,9	39,5 ± 3,2	135,8 ± 1,0
	низ	5,60	84,6 ± 1,0	36,1 ± 2,3	163,8 ± 2,5
Туба 7	верх	4,81	80,1 ± 7,5	29,3 ± 1,0	231,6 ± 3,2
	низ	4,98	81,1 ± 5,8	37,8 ± 0,7	186,9 ± 2,3
Туба 8	верх	4,33	83,0 ± 3,5	32,3 ± 0,5	199,9 ± 2,1
	низ	4,27	81,5 ± 6,5	25,1 ± 0,6	128,7 ± 1,0
Туба 9	верх	5,33	82,6 ± 3,0	36,2 ± 1,1	122,2 ± 2,6
	низ	5,47	82,9 ± 4,6	27,7 ± 0,4	110,6 ± 3,0
Туба 10	верх	4,23	84,0 ± 1,0	40,7 ± 0,7	164,6 ± 1,6
	низ	4,76	83,7 ± 5,7	32,3 ± 2,0	148,7 ± 2,2
Туба 11	верх	4,16	84,8 ± 2,1	40,3 ± 2,5	181,5 ± 2,1
	низ	4,42	87,9 ± 0,3	31,7 ± 1,0	144,4 ± 2,1
Туба 12	верх	5,17	83,8 ± 3,5	39,9 ± 1,2	144,5 ± 3,0
	низ	5,21	86,7 ± 2,0	45,3 ± 1,3	162,2 ± 3,5
Туба 13	верх	5,00	83,5 ± 3,0	47,7 ± 0,5	303,1 ± 5,1
	низ	5,12	85,8 ± 0,6	53,4 ± 3,0	191,4 ± 2,1
Туба 14	верх	4,67	81,1 ± 6,5	65,3 ± 2,2	274,3 ± 1,0
	низ	4,94	85,4 ± 1,1	68,6 ± 3,3	308,1 ± 2,5

Микробиологический анализ донных отложений и грунтов из геоконтейнеров показал, что практически во всех пробах (за очень малым исключением) присутствовали и микроскопические мицелиальные грибы нескольких видов (пенициллы, аспергиллы и мукоровые), и актиномицеты и другие виды бактерий. Кроме типичных гетеротрофов, способных утилизировать практически любую органику, в том числе УВ; обнаружены олигонитрофилы, способные фиксировать азот из воздуха. В пробах исходных донных отложений,

загрязненных нефтью, всех видов микроорганизмов было на 3-5 порядков меньше (табл. 3, рис. 4).

Таблица 3. Численность различных групп микроорганизмов в исходных донных отложениях, загрязненных нефтью, и в грунтах из геоконтейнеров

Пробы	Место отбора	Микроорганизмы, КОЕ/г				УВО, кл/г
		ГТ, КОЕ/мл	Микромицеты, Актиномицеты	Аммонификаторы	Олиготрофы	
		Петри фильм	чашки Петри	чашки Петри	чашки Петри	пробирки
Исход- ный осадок	1- 5	$3.4 \cdot 10^6$ - $1.3 \cdot 10^8$	$2.1 \cdot 10^4$ - $4.5 \cdot 10^6$	$4.5 \cdot 10^4$ - $4.4 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^4$ - $8.4 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^1$ - $4.2 \cdot 10^3$
Туба 1	верх/ низ	$1.2 \cdot 10^8$ - $5.7 \cdot 10^8$	$3.9 \cdot 10^5$ - $1.6 \cdot 10^4$	$8.6 \cdot 10^7$ - $8.3 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^5$ - $1.3 \cdot 10^5$	$7.8 \cdot 10^6$ - $3.3 \cdot 10^5$
Туба 2	верх/ низ	$4.1 \cdot 10^8$ - $3.1 \cdot 10^8$	$1.0 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^8$ - $9.2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$ - $1.1 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^2$
Туба 3	верх/ низ	$1.1 \cdot 10^8$ - $2.8 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^6$ - $1.5 \cdot 10^5$	$1.0 \cdot 10^7$ - $6.9 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^5$ - $2.6 \cdot 10^5$	$6.4 \cdot 10^5$ - $7.9 \cdot 10^3$
Туба 4	верх/ низ	$9.4 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^8$	$2.3 \cdot 10^5$ - $6.1 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^7$ - $4.1 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^5$ - $2.2 \cdot 10^5$	$4.5 \cdot 10^5$ - $4.4 \cdot 10^5$
Туба 5	верх/ низ	$8.7 \cdot 10^8$ - $1.5 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^5$ - $9.3 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^7$ - $6.0 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^6$ - $1.4 \cdot 10^5$	$7.0 \cdot 10^5$ - $6.5 \cdot 10^2$
Туба 6	верх/ низ	$2.1 \cdot 10^8$ - $1.5 \cdot 10^8$	$6.8 \cdot 10^5$ - $3.9 \cdot 10^4$	$2.4 \cdot 10^7$ - $1.0 \cdot 10^7$	$3.1 \cdot 10^5$ - $1.2 \cdot 10^6$	$4.0 \cdot 10^4$ - $5.8 \cdot 10^3$
Туба 7	верх/ низ	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.2 \cdot 10^7$	$6.8 \cdot 10^5$ - $7.2 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$8.4 \cdot 10^6$ - $3.4 \cdot 10^6$	$6.0 \cdot 10^6$ - $8.0 \cdot 10^3$
Туба 8	верх/ низ	$4.1 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^7$	$9.6 \cdot 10^6$ - $1.9 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.9 \cdot 10^7$ - $2.5 \cdot 10^6$	$6.4 \cdot 10^5$ - $8.5 \cdot 10^3$
Туба 9	верх/ низ	$3.1 \cdot 10^7$ - $1.7 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.7 \cdot 10^6$ - $3.2 \cdot 10^6$	$8.7 \cdot 10^5$ - $5.9 \cdot 10^3$
Туба 10	верх/ низ	$2.2 \cdot 10^7$ - $1.9 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^5$ - $2.9 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^7$ - $1.4 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^6$ - $3.6 \cdot 10^6$	$7.9 \cdot 10^5$ - $7.0 \cdot 10^5$

Туба 11	верх/ низ	$9.4 \cdot 10^7$ - $4.6 \cdot 10^7$	$9.4 \cdot 10^6$ - $2.8 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^8$ - $2.7 \cdot 10^7$	$8.1 \cdot 10^7$ - $1.5 \cdot 10^7$	$8.0 \cdot 10^5$ - $6.2 \cdot 10^3$
Туба 12	верх/ низ	$3.9 \cdot 10^7$ - $4.4 \cdot 10^7$	$8.5 \cdot 10^5$ - $2.1 \cdot 10^5$	$2.1 \cdot 10^7$ - $1.6 \cdot 10^7$	$8.1 \cdot 10^6$ - $9.3 \cdot 10^6$	$7.4 \cdot 10^6$ - $5.4 \cdot 10^4$
Туба 13	верх/ низ	$6.1 \cdot 10^7$ - $1.7 \cdot 10^7$	$3.5 \cdot 10^6$ - $4.6 \cdot 10^5$	$8.3 \cdot 10^7$ - $1.5 \cdot 10^7$	$2.8 \cdot 10^7$ - $8.5 \cdot 10^6$	$8.2 \cdot 10^6$ - $5.8 \cdot 10^5$
Туба 14	верх/ низ	$2.1 \cdot 10^7$ - $2.3 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^6$ - $4.5 \cdot 10^5$	$3.7 \cdot 10^7$ - $1.1 \cdot 10^7$	$3.0 \cdot 10^6$ - $2.9 \cdot 10^6$	$8.4 \cdot 10^6$ - $6.7 \cdot 10^4$

Примечание: ГТ - гетеротрофные микроорганизмы; УВО - углеводородокисляющие микроорганизмы

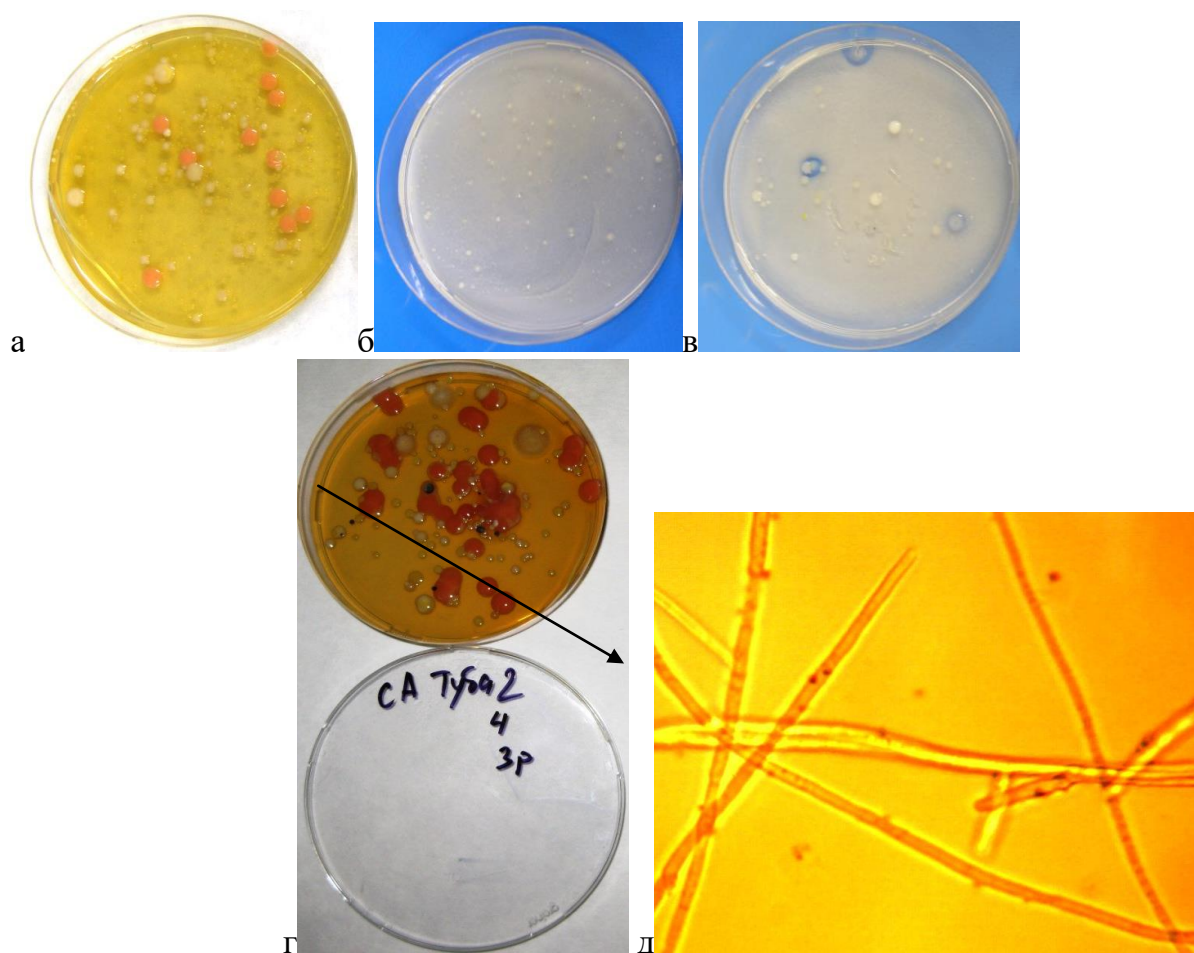


Рис. 4. Колонии микроорганизмов, высеянные из грунтов из геоконтейнеров на сусло-агаре (а), на среде Эшби (б) не образующие кислот и (в) кислотообразующие, (г) микромицеты, (д) микромицет под микроскопом (x100).

Какой-либо закономерности в распределении разных видов микроорганизмов в пробах, отобранных из верхних и нижних частей геоконтейнеров, не наблюдалось.

Анализ биологической активности грунтов из геоконтейнеров и исходных донных отложений показал, что низко активными являются только исходные донные отложения, загрязненные углеводородами нефти (рис. 5, а-г). Дегидрогеназная активность в грунтах из геоконтейнеров в 1,6 - 6 раз выше, а пероксидазная активность в 3,4 раза выше, чем в исходных донных отложениях. Наивысшей дегидрогеназной активностью обладал грунт из геоконтейнера № 1, в который одновременно с закачиванием донных отложений ввели бактериальный препарат-нефтедеструктор МД, но такая же высокая активность была обнаружена в грунтах из геоконтейнеров №№ 7, 9 и 10, куда биопрепарат не добавляли.

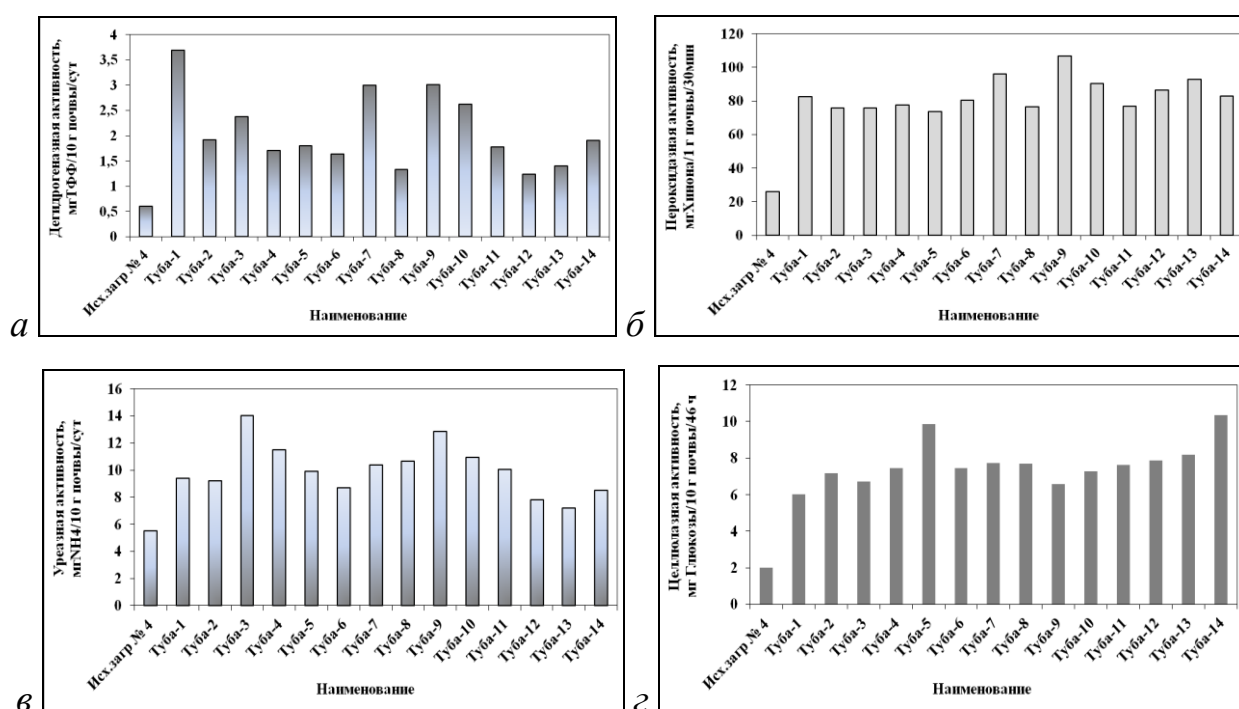


Рис. 5. Биологическая активность грунтов из геоконтейнеров: а) дегидрогеназная б) пероксидазная, в) уреазная, г) целлюлазная.

Уреазная и целлюлазная активности были в 2-4 раза выше в грунтах из геоконтейнеров по сравнению с такими же активностями исходных донных отложений, загрязненных нефтью. Эти результаты подтверждают тот факт, что в грунтах в геоконтейнерах активно проходят биохимические процессы, обусловленные развитием в них микроорганизмов.

Фитотоксичность оценивали в пробах грунтов из 14 геоконтейнеров и в исходных осадках, загрязненных нефтью. Фитотоксичными были только загрязненные донные осадки. Было обнаружено, что все исследованные грунты из геоконтейнеров фитотоксичностью не обладали, и на них проросло от 53% до 100% высеянных семян. Пробы, отобранные из верхних слоев

геоконтейнеров, как правило, показывали более высокий процент прорастания семян редиса, чем пробы, отобранные из нижних слоев геоконтейнеров.

Таким образом, проведенные исследования показали, что технология обезвоживания озерных донных отложений, загрязненных нефтью, с помощью геотекстильных контейнеров, вполне пригодна для использования ее в качестве технологии очистки от нефтяного загрязнения, а также для снижения их фитотоксичности. Получившийся грунт может использоваться для укрепления берегов и создания возвышенностей, в качестве разбавителя для рекультивации загрязненных земель, в качестве рекультивационного слоя для механически нарушенных земель, для озеленения газонов в поселениях городского типа, для укрепления откосов при строительстве дорог.

Полученные результаты продемонстрировали также, что применение биопрепаратов-нефтедеструкторов, вводимых одновременно с закачиванием в геоконтейнеры донных отложений, в сочетании с добавкой флокулянта Праестол не дало никаких преимуществ ни в отношении деградации углеводов, ни в повышении биологической активности грунта из геоконтейнера № 1 (за исключением дегидрогеназной активности), ни в численности микроорганизмов различных видов, ни в содержании биогенных элементов. Аборигенные микроорганизмы, попавшие в геоконтейнеры из донных отложений и из воздуха, в процессе заполнения их пульпой, успешно справляются с очисткой донных отложений от нефтяного загрязнения.

ВЫВОДЫ

Полученные в результате исследования данные показывают, что содержание нефтепродуктов, ароматических углеводов, смолисто-асфальтеновых веществ в грунтах из геотекстильных контейнеров после 2-х летнего обезвоживания снизилась на 80,6%-97,5%, 64,6%-92,5% и 45,2%-77,1%, соответственно. Донные отложения, ранее загрязненные нефтью и прошедшие обезвоживание в геоконтейнерах, существенно изменили свои физико-химические свойства. Они обогатились разнообразными видами микроорганизмов, в том числе способными фиксировать азот из воздуха, что особенно ценно для последующего использования грунтов в природе. Увеличилось содержание аммонийного азота в грунтах в среднем в 2 раза, а содержание свободных форм фосфора в среднем в полтора раза по сравнению с исходными загрязненными нефтью донными отложениями. Грунты после применения геоконтейнерной технологии стали обладать более высокой биологической активностью: так, дегидрогеназная активность в них стала в 1,6 - 6 раз выше, пероксидазная - в 3,4 раза выше, уреазная и целлюлазная активности в 2-4 раза выше, чем в исходных донных отложениях, что позволяет использовать очищенные грунты в природе в качестве рекультиванта.

Таким образом, примененная технология может быть успешно использована для очистки загрязненных нефтью озерных донных отложений, а также для снижения их фитотоксичности.

Список литературы

1. Presenter's Manual for: Remediation of Contaminated Sediments. Office of Solid Waste and Emergency Response. USEPA, 2004. P. 58. <http://www.cluin.org/download/contaminantfocus/sediments/Presenters-Manual-Dredging.pdf> (дата обращения 30.03.2018).
2. *Blazauskas N., Larsson L., Rostmark S.* Technologies and Solutions for Handling of Contaminated Sediments. State-of-the-art review. Title of project: Sustainable Management of Contaminated Sediments. Report. 2012, P. 132.
3. *Harrington J., Smith G.* Guidance on the Beneficial Use of Dredge Material in Ireland. Report commissioned by Environmental Protection Agency, October 2013, P. 96.
4. *Wilson M.-C., Ciubotariu R., Hague W.J.* 2013. A Successful Multi-Layer Sediment Capping Structure in Shallow Water. // In: Seventh International Conference on Remediation of Contaminated Sediments (Dallas, TX; February 4-7, 2013). Battelle Memorial Institute, Columbus, OH. www.battelle.org/sedimentscon
5. *Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н., Гладченко М.А., Лопатин К.И., Смирнов А.Д.* Донные отложения водных объектов и технологии для очистки их от различных загрязнений. М.: Изд-во ООО ИГ Изопроект, 2016.
6. Патент 2246451 РФ, 2003.
7. Патент 2260652 РФ, 2004.
8. Патент 009507 Евразийского патентного ведомства, 2004.
9. *Лушников С.В., Воробьев Д.С.* // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2006. № 10. С. 11.
10. Патент 2322400 РФ, 2006.
11. Патент 2533800 РФ, 2014.
12. *Воробьев Д.С., Франк Ю.А., Лушников С.В., Залозный Н.А., Носков Ю.А.* // Сибирский экологический журнал. 2010. № 1. С. 21.
13. *Воробьев Д.С.* Дис. ... докт. биол. наук. Томск: ТГУ, 2013.
14. *Ермолаев С.В., Ярыгина А.А.* // Уголь. 2016. № 4 С. 29.
15. Скорая помощь для Комсомольского озера // газета «Местное время» от 16 марта 2011 г.
16. Проект очистки озера от нефтезагрязнения в районе куста 14 Южно-Аганского лицензионного участка и рекультивация прежней территории. Отчет. Нижневартовск: СибНИПИРП, 2012. Т. 5. Раздел 5. Подраздел 7.
17. *Рублевская О.Н., Краснопев А.Л.* // Водоснабжение и санитарная техника. 2011. № 4. С. 65.
18. *Карпов А.В., Селезнев С.Г., Аринбасаров М.У., Грищенков В.Г., Боронин А.М.* // Прикладная биохимия и микробиология. 1998. Т. 34. № 6. С. 609.
19. *Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А.* Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. М.: Бином, 2005.
20. *Зенкевич И.Г., Другов Ю.С.* // Журнал аналитич. химии. 2013. Т. 68. № 10. С. 940.
21. *Алексеев Д.А., Герасимова С.А., Михайлик Ю.В.* // Сборник материалов II международной научной конференции «Современные проблемы загрязнения почв» (28 мая-1 июня 2007). М.: МГУ, 2007. С. 181-184.
22. Практикум по агрохимии под ред. Минеева. М.: Изд. МГУ, 2001.
23. Практикум по микробиологии под ред. Нетрусова А.И. М.: Академия, 2005.
24. *Назина Т.Н., Розанова Е.П., Беляев С.С., Иванов М.В.* Химические и микробиологические методы исследования пластовых жидкостей и кернов нефтяных месторождений. Препринт. Пущино: Биологический Пресс Центр 1988.
25. *Singh A., Parmar N., Kuhad R.C.* Bioaugmentation, Biostimulation and Biocontrol. Book Soil Biology. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. V. 108. P. 5.

GEOTUBE DEHYDRATING TECHNOLOGY FOR PURIFICATION OF OIL-POLLUTED LIMNETIC BOTTOM SEDIMENTS

V. P. Murygina^{1}, S. N. Gaydamaka¹, M. A. Gladchenko¹, A. A. Zubaidullin², and E. G. Raevskaya³*

¹Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia,
*e-mail: vp_murygina@mail.ru

²ZAO Siberian Scientific Research and Design Institute of Environmental Management,
Nizhnevartovsk, Russia,

³Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia

Abstract – A geotube dehydrating technology was used to purify limnetic bottom sediments from oil pollution for the first time in the Russian Federation in Western Siberia (Yugra, Khanty-Mansiysk Autonomous District) in 2013. Physicochemical and biological studies of purified soil samples from geotubes revealed decrease in the content of oil products by 80.6%-97.5%, aromatic hydrocarbons by 64.6%-2.5%, and tar-asphaltene fraction by 45.2%-77.1% as compared to the initial polluted samples. Soils from geotubes were found to be enriched in various kinds of microorganisms, including those capable of fixing nitrogen from the air. A 2-fold and 1.5-fold increase was found in concentrations of ammonium nitrogen and soluble phosphates, respectively. Phytotoxicity was not observed in the soils from geotubes, furthermore, a 3-6 fold increase of biological activity was also discovered as compared to the initial oil-polluted limnetic bottom sediments. Consequently, the geotube technology can be successfully applied for cleaning soils from oil pollution, as well as for reducing their phytotoxicity.

Keywords: bottom sediments, oil pollution, geotube technology, purification.