

Экотоксикологические характеристики нефтезагрязнённых грунтов (шламов) после их реагентной обработки

© 2019. О. А. Куликова¹, аспирант,
В. А. Терехова^{2,3}, д. б. н., профессор, зав. лабораторией,
Е. А. Мазлова¹, д. т. н., профессор, Ю. А. Нишкевич², инженер,
К. А. Кыдралиева^{4,5}, д. х. н., профессор,

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65,

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д. 1,

³Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова,
115093, Россия, г. Москва, Стремянный пер., д. 36,

⁴Московский авиационный институт,
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4,

⁵Институт прикладной биохимии и машиностроения,
127299, Россия, г. Москва, ул. К. Цеткин, д. 4,

e-mail: letap.msu@gmail.com

Представлены результаты экспериментальной обработки нефтесодержащих отходов с территории Варьёганского месторождения (Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, Тюменская область) поверхностно-активным реагентом с целью снижения их токсичности. Эффект обработки реагентом БОК-6 образцов грунтовых нефтешламов, содержащих 7,92–18,67 масс.% нефтепродуктов (при массовом соотношении нефтешлам : реагент = 1 : 10 в течение 30 мин при 60 °С и перемешивании 120 об./мин), проанализированный в батарее биотест-систем, показал снижение токсических свойств нефтесодержащих отходов. Об этом свидетельствуют увеличение недействующих концентраций водных экстрактов из очищенных нефтешламов в биотестах на дафниях *Daphnia magna* и инфузориях *Paramecium caudatum*, а также уменьшение их отрицательного фитотоксического эффекта. При аппликатном способе фитотестирования (при контакте семян с твёрдой массой образцов) наблюдалась большая чувствительность семян *Raphanus sativus*, *Avena sativa*, *Sinapi salba* к токсическому действию исследуемых образцов, чем при элюатном (взаимодействие с водным экстрактом). Проведённые исследования показывают, что применение физико-химических методов очистки растворами поверхностно-активных веществ способствует обезвреживанию нефтесодержащих отходов, снижая содержание нефтепродуктов.

Ключевые слова: ремедиация, почвогрунты, нефтешламы, нефтяное загрязнение, поверхностно-активные вещества, экотоксичность, биотестирование.

Ecotoxicological characteristics of oil-contaminated soils (sludges) after their reagent treatment

© 2019. О. А. Kulikova¹ ORCID: 0000-0002-2300-3496, V. A. Terekhova^{2,3} ORCID: 0000-0001-9121-639X,
E. A. Mazlova¹ ORCID: 0000-0001-8976-1292, Yu. A. Nishkevich² ORCID: 0000-0001-8307-7342,
K. A. Kydralieva^{4,5} ORCID: 0000-0002-4596-4140

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University),
65, Leninsky Prospekt, Moscow, Russia, 119991,

²M. V. Lomonosov Moscow State University,
1, Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119992,

³Plekhanov Russian University of Economics,
36, Stremyanny Pereulok, Moscow, Russia, 117997,

⁴Moscow Aviation Institute (National Research University),

4, Volokolamskoe Shosse, Moscow, Russia, 125993,

⁵Joint-Stock Company Institute of the Applied Biochemistry and Machine-Building,
4, Klary Tsetkin St., Moscow, Russia, 127299,
e-mail: letap.msu@gmail.com

The article presents the results of an experimental processing of the ground oil sludges from the territory of the Varyogan oil field (Khanty-Mansi Autonomous Area – Yugra, Tyumen Region), using surface-active reagent for decreasing toxicity. The efficiency of the chemical reagent treatment of the oil sludge samples (OS), 7.92–18.67 wt% oil contented, was characterized. The treatment was carried out at a mass ratio of oil sludge:reagent = 1:10 for 30 minutes at 60 °C and 120 rpm. The effect of the oil sludges treatment by the BOK-6 reagent, analyzed in a battery of biotest systems, showed a decrease in the toxicity level of the samples. This tendency is evidenced by a decrease in the No Observed Effect Concentration (NOEC) of aqueous extracts from the treated samples in biotests with crustacea *Daphnia magna* and infusoria *Paramecium caudatum*, as well as a decrease of negative phytoeffect caused by treated samples versus untreated. In the process of phytoassay with the applicative method (upon contact of seeds with a solid mass of samples), the observed sensitivity of *Raphanus sativus*, *Avena sativa*, *Sinapis alba* seeds was higher than with the eluate (interaction with water extract) testing method. In general, the conducted studies showed that the physicochemical treatment methods with surfactants solutions contribute to the neutralization of oil sludges, reducing the content of petroleum products.

Keywords: remediation, soil, oil sludge, oil pollution, surfactants, ecotoxicity, biotesting.

Приоритетными в современной природоохранной сфере считаются задачи обеспечения устойчивого функционирования и восстановления экосистем, нарушенных в процессе осуществления хозяйственной деятельности человека, связанной с добычей, транспортировкой, хранением, переработкой нефти и использованием нефтепродуктов [1–3]. Восстановление природных объектов при загрязнении высокотоксичными нефтепродуктами, которые характеризуются низкой скоростью фото- и биodeградации, остаются серьёзной экологической проблемой, угрожающей распространением в окружающей среде опасных компонентов и их переносом в подземные воды и пищевую цепь. Нефтяное загрязнение почв приводит не только к морфологическим и структурным изменениям, снижению плодородия, но и к изменению тонких механизмов функционирования почв, окислительно-восстановительных процессов, снижению активности почвенных ферментов и биоразнообразия микробных комплексов, что приводит к нарушению экологического баланса в наземных биомах, трансформации трофических звеньев естественных биогеоценозов или даже их гибели [4–8].

Существует немало технологий очистки нефтезагрязнённых почв и почвогрунтов, применяющихся как *in situ*, так и *ex situ* [9–14]. В последние несколько десятилетий ремедиация природных сред на основе современных биотехнологических методов, в частности, биостимуляция и биоаугментация, вызывают большой интерес. Однако эти методы эффективны лишь для небольшой категории нефтепродуктов, представленных лёгкими

нефтяными углеводородами, и адаптированы к конкретным условиям. До настоящего времени на практике наиболее распространёнными оказываются варианты термической и физико-химической обработки [15–18].

Изъятие нефтезагрязнённых почв из природной среды и перемещение в накопители отходов переводит их в категорию нефтешламов. Ужесточение требований к внедрению экологически безопасных технологий и стремление к минимизации загрязнений приводят к необходимости повышения качества очистки загрязнённых нефтепродуктами почв, почвогрунтов, нефтешламов, других природных и техногенных субстратов [19]. Особое внимание при этом заслуживает использование физико-химических, в частности, реагентных, способов очистки. Промывка нефтезагрязнённых субстратов горячими растворами реагентов – поверхностно-активными веществами (ПАВ), согласно ГОСТ Р 57447-2017 и Industrial Emission Directive 2010/75/EU (Final Draft 2017), относится к наилучшим доступным технологиям. Однако химические реагенты, применяющиеся для промывки отходов нефтяной индустрии, могут приводить к риску вторичного загрязнения окружающей среды.

Цель данного исследования заключалась в оценке эффективности нейтрализации токсичности нефтешламов (НШ) методом реагентной обработки раствором ПАВ.

Объекты и методы исследования

Образцы нефтешламов (НШ-1 и НШ-2), отобранные из двух шламохранилищ пред-

приятия ОАО «Варьёганнефть» (Ханты-Мансийский автономный округ – Югра, Тюменская область), характеризовались разной обводнённостью и степенью выветренности.

Для определения содержания нефти и нефтепродуктов предварительно просушенные на воздухе образцы нефтешламов обрабатывали согласно EPA method 3545 Pressurized Fluid Extraction (PFE) с использованием экстрактора Thermo Scientific Dionex ASE 150, в качестве растворителя использовали спектрально чистый *n*-гексан. Анализ проводили с использованием анализатора «Флюорат-02» в соответствии с ПНД Ф 16.1:2.21-98 (М 03-03-2012).

С учётом большого количества мешающих проведению анализа факторов, обусловленных неопределённостью химического состава НШ, дополнительно определяли содержание общего органического вещества в пробах НШ по ГОСТ 23740-2016.

В качестве химического реагента для обработки НШ был использован реагент БОК-6 на основе кальцинированной соды и неионогенного ПАВ, относящегося к 4 классу опасности. Согласно опубликованным данным, для различных типов нефти и модельных грунтов эффективность применения БОК-6 составляет 60–85% [20]. Обработку раствором ПАВ навесок НШ проводили при массовом соотношении НШ : раствор = 1 : 10 при 60 °С и 120 об./мин в течение 30 мин.

Дисперсную систему отстаивали 24 ч, затем свободную нефть и отработанный раствор ПАВ удаляли, осадок промывали (ополаскивали) чистой водой для удаления остаточного содержания моющих средств.

При исследовании токсичности исходных и отмытых нефтешламов из образцов получали вытяжки (элюаты) однократной водной экстракцией исходных и обработанных НШ при комнатной температуре и соотношении НШ : экстрагент = 1 : 10. Для биотестирования использовали серийные разведения элюатов с целью определения действующих (эффективных) концентраций.

Токсикологические исследования выполняли с применением стандартизованных тест-культур разной таксономической принадлежности и соответствующих методик: ракообразные *Daphnia magna* Straus – ФР.1.39.2007.03222, инфузории *Paramecium caudatum* Ehrenberg – ФР.1.39.2006.02506, бактерии – генномодифицированный биолюминесцентный штамм *Escherichia coli* в составе препарата «Эколюм» – ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04

(ПНД Ф Т 16.1:2.3:3.8-04) и высшие растения – ФР.1.31.2012.11560.

Фитотестирование по развитию проростков семян высших растений в планшетах проводили двумя способами – элюатным и аппликатным [21, 22]. При элюатном способе семена помещали в нижнюю камеру прозрачного пластикового планшета на подложку из фильтровальной бумаги, пропитанную испытуемым раствором – элюатом из образцов или дистиллированной водой (контроль). При аппликатном способе семена помещали на образцы твёрдой массы нефтешламов при 24 °С.

По истечении 96-часовой экспозиции измеряли длину корней и побегов, после чего согласно методике рассчитывали фитоеффект, т. е. устанавливали степень ингибирования или стимуляции роста растений по соотношению тест-параметров в опытных (после ПАВ) и контрольных вариантах.

Нетоксичными считали пробы, в которых подавление роста корней не превышало 20% относительно контроля.

Токсикометрические параметры рассчитывали с помощью пробит-анализа как долю водного экстракта образца нефтешлама в исследуемой пробе, вызывающую гибель 50% тест-организмов (EC_{50} , %) или при которой гибель тест-организмов в выборке не превышает 10% ($NOEC_{10}$, %).

Статистическая обработка результатов проводилась с использованием MSOffice общепринятыми методами с определением средних арифметических значений и их стандартных отклонений.

Результаты и обсуждение

Результаты очистки нефтешламов растворами ПАВ оценивали по остаточному содержанию нефтепродуктов и изменению токсичности отходов. Степень снижения содержания органического вещества, включая нефтепродукты, показана в таблице 1.

Как видно из приведённых данных, эффективность реагентной обработки двух образцов нефтешламов заметно различалась, для нефтешлама НШ-2 она составила 77%, для НШ-1 – 92%

Биологическая оценка эффективности обработки нефтешламов ПАВ марки БОК-6 проведена методами биотестирования. Токсичность исходных образцов нефтешламов до реагентной обработки ПАВ превышала допустимые значения в биотестах на дафниях, инфузориях и высших растениях. Обработка

Таблица 1 / Table 1

Эффективность реагентной обработки нефтешламов
The effectiveness of the reagent treatment of oil sludges

Образец НШ Oil sludge sample	Содержание нефтепродуктов, масс. % Oil content, wt %	Содержание общего органического вещества, масс. % Total organic compound, wt %	Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов, масс. % Residual oil content, wt %	Остаточное содержание общего органического вещества, масс. % Residual total organic compound content, wt %
НШ-1 / OS-1	18,67	42,57	4,37	24,04
НШ-2 / OS-2	7,92	26,07	0,60	1,10

Таблица 2 / Table 2

Влияние обработки раствором ПАВ на изменение токсикометрических параметров водных экстрактов нефтешламов / The toxicometric parametric variation in aqueous extracts as affected by surfactant solution treatment of oil sludge

Образец нефтешлама Oil sludge sample		Токсикометрические параметры			
		<i>Paramecium caudatum</i>		<i>Daphnia magna</i>	
		<i>EC</i> ₅₀ , %	<i>NOEC</i> ₁₀ , %	<i>EC</i> ₅₀ , %	<i>NOEC</i> ₁₀ , %
НШ-1 / OS-1	до ПАВ / before treatment	2,25	0,08	3,47	0,33
	после ПАВ / after treatment	3,31	0,11	3,67	0,39
НШ-2 / OS-2	до ПАВ / before treatment	8,78	0,12	2,21	0,11
	после ПАВ / after treatment	51,29	0,87	10,64	0,65

Примечание: *EC*₅₀, % – «эффективная концентрация» (доля водного экстракта из образца нефтешлама в пробе), вызывающая гибель 50% тест-организмов в выборке; *NOEC*₁₀, % – «максимальная недействующая концентрация» (доля водного экстракта из образца нефтешлама в пробе), при которой гибель тест-организмов в выборке не превышает 10%.

Note: *EC*₅₀, % – “effective concentration” (the proportion of the aqueous extract from the oil sludge sample in the sample), causing the death of 50% of the test organisms in the sample; *NOEC*₁₀, % – “no observed effect concentration” (the proportion of the aqueous extract from the oil sludge sample in the sample) at which the death of test organisms in the sample does not exceed 10%.

реагентом БОК-6 приводила к уменьшению негативного воздействия на живые системы, что выразилось в увеличении значений *EC*₅₀ в опытах с инфузориями и дафниями (табл. 2).

Фитоэффекты образцов нефтешламов НШ по отношению к проросткам семян трёх видов высших растений представлены в таблице 3.

При действии исходных НШ практически не наблюдали прорастание семян ни при элюатном, ни при аппликатном фитотестировании. После реагентной обработки было заметно положительное влияние ПАВ, что выразилось в снижении значений отрицательного фитоэффекта, особенно заметного в воздействии на проростки горчицы и редиса (табл. 3). Из приведённых данных видно, что аппликатный способ почти в три раза чувствительнее, чем элюатный. Развитие побегов у однодольных (овса) угнетается нефтепродуктами в большей степени, чем рост корней. При этом интересно, что у двудольных длина

корней как тест-функция чувствительнее к воздействию исследуемых проб, чем длина побегов.

В бактериальном биотесте степень воздействия проб на биолюминесцентный препарат «Эколюм» оценивается по величине индекса токсичности (Т), который рассчитывается автоматически прибором «Биотокс» в соответствии со стандартной методикой по соотношению интенсивности люминесцентного свечения в контрольной (*I*_к) и в опытной (*I*_{оп}) пробах. Степень токсичности поделена на диапазоны с пороговыми значениями Т – 20 и 50.

Результаты биотестирования водных экстрактов образцов двух нефтешламов, обработанных ПАВ, в исходном состоянии и при разведениях в 10, 100 и 1000 раз представлены в таблице 4.

Полученные нами данные во всех вариантах бактериального теста не превышают критическое значение Т > 20, что согласно

Таблица 3 / Table 3

Фитоэффекты нефтешламов при элюатном и аппликатном способах обработки семян высших растений / Phyto-effects of oil sludge by eluate and applicate treatment of higher plants seeds

Образец нефтешлама и способ обработки Oil sludge sample		Фитоэффект нефтешламов, рассчитанный по изменению длины корней и побегов у проростков, % Phyto-effects of oil sludge, %						Фитоэффект (среднее значение для трёх видов тест-растений), % Phyto-effect, %	
		<i>Sinapis alba</i>		<i>Avena sativa</i>		<i>Raphanus sativus</i>			
		побеги shoots	корни roots	побеги shoots	корни roots	побеги shoots	корни roots	среднее average	ст. откл. std. dev.
НШ-1 / OS-1	элюатный eluate	14,1	-24,9	-62,1	-49,4	-20,2	-20,7	-27,20	26,51
	аппликатный applicate	-63,0	-89,8	-98,5	-91,8	-61,1	-76,6	-80,13	15,72
НШ-2 / OS-2	элюатный/ eluate	-36,8	-24,7	-43,0	-29,4	12,45	-10,45	-21,98	20,21
	аппликатный applicate	-42,8	-82,0	-96,5	-86,9	-33,4	-51,2	-65,47	26,24
Фитоэффект (среднее значение для всех способов обработки), % Average phyto-effect, %		-32,13	-55,35	-75,03	-64,38	-25,56	-39,74	–	–
Фитоэффект, ст. откл. Phyto-effect, std. dev.		32,79	35,42	27,11	30,04	30,54	30,06	–	–

Примечание: прочерк обозначает, что показатель не может быть рассчитан.
Note: A dash indicates that a metric cannot be calculated.

Таблица 4 / Table 4

Значения индекса токсичности (Т) при биотестировании образцов нефтешламов, обработанных ПАВ, в бактериальной тест-системе «Эколюм» / Toxicity index values for biotesting samples of treated oil sludge in the “Ecolum” bacterial test system

Кратность разведения экстрактов / Dilution factor for the extracts	Значения индекса токсичности, Т The values of the toxicity index, T	
	НШ-1 / OS-1	НШ-2 / OS-2
1 (исходный) / (initial)	-2,897 (1178/1212) ¹	-2,617 (815,2/836,6)
10	-1,413 (1156/1172)	0,674 (856,8/851,0)
100	-2,366 (1113/1139)	-8,156 (765,7/828,1)
1000	-16,44 (900,2/1048)	-36,53 (383,2/523,2)

Примечание:¹ I_{κ}/I_{on} – средние значения интенсивности свечения в контроле I_{κ} и в опыте I_{on} .
Note:¹ I_{κ}/I_{on} – average values of the luminescence intensity in the control I_{κ} and in the experiment I_{on} .

использованной методики трактуется как «допустимая степень токсичности» (табл. 4). Эти результаты являются определённым свидетельством того, что для деградации углеводов в этих образцах можно применять бактериальные препараты. При этом очевидно, что при оценке токсичности образцов, содержащих нефтепродукты, ориентироваться только на бактериальный биOLUMИнесцентный биотест некорректно. Необходимо исследовать степень их опасности в широком спектре тест-систем, которые должны включать аппликат-

ные варианты биотестирования на растениях или беспозвоночных животных [23–24].

Заключение

Проведённые исследования показывают, что применение физико-химических методов очистки растворами ПАВ в определённой степени способствует обезвреживанию нефтесодержащих отходов, снижая содержание нефтепродуктов и вызывая повышение максимально недействующих концентраций

проб отходов. Хотя химические реагенты не являются идеальным решением при очистке всех видов нефтесодержащих отходов, они во многих случаях способствуют извлечению дополнительного количества нефтепродуктов и превращению отходов в субстраты, более пригодные для их размещения в природной среде.

Литература

1. Oil in the environment: legacies and lessons of the Exxon Valdez oil spill / Ed. J.A. Wiens. United Kingdom, Cambridge: Press Cambridge University, 2013. 482 p.
2. Геннадиев А.Н. Нефть и окружающая среда // Вестник Московского университета. Серия 5: География. 2016. № 6. С. 30–39.
3. Лупачёв А.В., Деева Н.Ф., Аладин Д.Ю., Севостьянов С.М., Дёмин Д.В. Анализ загрязнения нефтепродуктами и хлорорганическими соединениями почв и грунтов в окрестностях Российских антарктических станций // Теоретическая и прикладная экология. 2017. № 2. С. 49–53.
4. Aislabie J.M., Balks M.R., Foght J.M., Waterhouse E.J. Hydrocarbon spills on antarctic soils: Effects and Management // Environmental Science & Technology. 2004. V. 38. No. 5. P. 1265–1274.
5. Капелькина Л.П. Трансформация тундровых экосистем на нефтепромыслах Севера России // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 1. С. 49–52.
6. Морозова Л.М., Эктова С.Н. Влияние разработки нефтегазовых месторождений на растительный покров тундровой зоны // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 1. С. 53–56.
7. Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Биологическая активность нефтезагрязнённых почв. Уфа: Гилем, 2001. 376 с.
8. Dubrovskaya E.V., Pozdnyakova N.N., Muratova A.Y., Turkovskaya O.V. Changes in phytotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in the course of microbial degradation // Russ. J. PlantPhysiol. 2016. No. 44. P. 172–179.
9. Экологические основы оптимизированной технологии восстановления нефтезагрязнённых природных объектов на Севере / Под ред. Г.М. Тулянкина, И.Б. Арчеговой. Сыктывкар: НЦ УрО РАН, 200. 140 с.
10. Camenzuli D., Freidman V.L. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic // Polar Research. 2015. No. 34. P. 24492–24492.
11. Завьялова Н.В., Филимонов И.В., Ковтун В.А., Голипад А.Н., Петров С.В., Стяжкин К.К., Ефременко Е.Н., Холстов В.И., Янковская А.А. Основные технологические операции и стадии биоремедиации почв и очистки вод *in situ* // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 4. С. 33–40.
12. Пукальчик М.А., Терехова В.А., Якименко О.С., Акулова М.И. Сравнение ремедиационных эффектов биочара и лигногумата на почвы при полиметаллическом загрязнении // Теоретическая и прикладная экология. 2016. № 2. С. 79–85.
13. Kumari S., Regar R.K., Manickam N. Improved polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in a crude oil by individual and a consortium of bacteria // Bioresource Technology. 2018. V. 254. P. 174–179.
14. Zafra G., Taylor T.D., Absalón A.E., Cortés-Espinosa D.V. Comparative metagenomic analysis of PAH degradation in soil by a mixed microbial consortium // Journal of Hazardous Materials. 2016. V. 318. P. 702–710.
15. Moldes A.B., Paradelo R., Rubinos D., Devesa-Rey R., Cruz J.M., Barral M.T. Ex situ treatment of hydrocarbon-contaminated soil using biosurfactants from *Lactobacillus pentosus* // J. Agric. Food Chem. 2011. No. 59. P. 9443–9447.
16. Lee L.S., Zhai X., Lee J. INDOT guidance document for in-situ soil flushing. Purdue University, 2007. 48 p.
17. Barnes D.L., Laderach Sh.R., Shower Ch. Treatment of petroleum-contaminated soil in Cold, Wet, Remote Regions. Washington: USDA's TARGET Center, 2002. 59 p.
18. Zhu K., Hart W., Yang J. Remediation of petroleum-contaminated loess soil by surfactant-enhanced flushing technique // Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2005. No. 40. P. 1877–1893.
19. Алексеев А.А., Ивановская А.И., Алексеев А.И. Проблемы обращения с отходами, загрязнёнными нефтепродуктами, и пути их решения // Нефтепромысловое дело. 2007. № 4. С. 128–129.
20. Куликова О.А., Мазлова Е.А., Бродик Д.И., Кудрова Е.П. Использование реагентов на основе поверхностно-активных веществ для очистки почв от нефтяного загрязнения // Химия и технология топлив и масел. 2018. № 6. С. 47–52.
21. Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpuchin M.M., Vavilova V.M. Comparison of eluate and direct soil bioassay methods of soil assessment in the case of contamination with heavy metals // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52. No. 4. P. 507–514.
22. Nikolaeva O., Terekhova V. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils // Eurasian Soil Science. 2017. V. 50. No. 9. P. 1105–1114.
23. Шарапова И.Э., Лаптева Е.М., Маслова С.П., Табаленкова Г.И., Гарабаджиу А.В. Использование интегрального коэффициента биологической активности почвы и индекса фитотоксичности для оценки фиторемедиации нефтезагрязнённых почв // Теоретическая и прикладная экология. 2015. № 2. С. 67–73.
24. Каниськин М.А., Изосимов А.А., Терехова В.А., Якименко О.С., Пукальчик М.А. Влияние гуминовых препаратов на биоактивность почвогрунта с фосфогипсом // Теоретическая и прикладная экология. 2011. № 1. С. 87–95.

References

1. Oil in the environment: legacies and lessons of the Exxon Valdez oil spill / Ed. J.A. Wiens. United Kingdom, Cambridge: Press Cambridge University, 2013. 482 p.
2. Gennadiyev A.N. Oil and environment // Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5: Geografiya. 2016. No. 6. P. 30–39 (in Russian).
3. Lupachev A.V., Deeva N.F., Aladin D.Yu., Sevostyanov S.M., Demin D.V. Analysis of pollution with oil products and organochlorines of soils in the vicinity of Russian Antarctic stations // Theoretical and Applied Ecology. 2017. No. 2. P. 49–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-2-049-053
4. Aislabie J.M., Balks M.R., Foght J.M., Waterhouse E.J. Hydrocarbon spills on antarctic soils: effects and management // Environmental Science & Technology. 2004. V. 38. No. 5. P. 1265–1274. doi: 10.1021/es0305149
5. Kapelkina L.P. Transformation of tundra ecosystems in oil development industrials of the North of Russia // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 1. P. 49–52 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-1-049-052
6. Morozova L.M., Ektova S.N. The impact of oil and gas development on vegetation of the tundra zone // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 1. P. 53–56 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-1-053-056
7. Kireeva N.A., Vodopyanov V.V., Miftakhova A.M. Biological activity of oil-contaminated soils. Ufa: Gilem, 2001. 376 p. (in Russian).
8. Dubrovskaya E.V., Pozdnyakova N.N., Muratova A.Y., Turkovskaya O.V. Changes in phytotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in the course of microbial degradation // Russ. J. Plant Physiol. 2016. No. 44. P. 172–179.
9. Ecological basis of the optimized technology for the restoration of oil-contaminated natural objects in the North / Eds. G.M. Tulyankin, I.B. Archegova. Syktyvkar: NTs UrO RAN, 2007. 140 p. (in Russian).
10. Camenzuli D., Freidman B.L. On-site and in situ remediation technologies applicable to petroleum hydrocarbon contaminated sites in the Antarctic and Arctic // Polar Research. 2015. No. 34. P. 24492–24492. doi: 10.3402/polar.v34.24492
11. Zavyalova N.V., Filimonov I.V., Kovtun V.A., Golipad A.N., Petrov S.V., Styazhkin K.K., Efremenko E.N., Kholstov V.I., Yankovskaya A.A. The main technological operations and stages of bioremediation of soils and water purification in situ // Theoretical and Applied Ecology. 2014. No. 4. P. 34–41 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2014-3-033-040
12. Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Yakimenko O.S., Akulova M.I. Evaluation of biochar and lignogumate remediation effect in heavy metal-contaminated soil // Theoretical and Applied Ecology. 2016. No. 2. C. 79–85 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2016-2-079-085
13. Kumari S., Regar R.K., Manickam N. Improved polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in a crude oil by individual and a consortium of bacteria // Bioresource Technology. 2018. V. 254. P. 174–179. doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.075
14. Zafra G., Taylor T.D., Absalón A.E., Cortés-Espinosa D.V. Comparative metagenomic analysis of PAH degradation in soil by a mixed microbial consortium // Journal of Hazardous Materials. 2016. V. 318. P. 702–710. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.060
15. Moldes A.B., Paradelo R., Rubinos D., Devesa-Rey R., Cruz J.M., Barral M.T. Ex situ treatment of hydrocarbon-contaminated soil using biosurfactants from *Lactobacillus pentosus* // J. Agric. Food Chem. 2011. No. 59. P. 9443–9447. doi: 10.1021/jf201807r
16. Lee L.S., Zhai X., Lee J. INDOT guidance document for in-situ soil flushing. Purdue University, 2007. 48 p.
17. Barnes D.L., Laderach Sh.R., Shower Ch. Treatment of petroleum-contaminated soil in Cold, Wet, Remote Regions. Washington: USDA's TARGET Center, 2002. 59 p.
18. Zhu K., Hart W., Yang J. Remediation of petroleum-contaminated loess soil by surfactant-enhanced flushing technique // Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2005. No. 40. P. 1877–1893. doi: 10.1080/10934520500183899
19. Alekseev A.A., Ivanovskaya A.I., Alekseev A.I. Problems of the managing waste contaminated with petroleum products, and ways to solve them // Neftepromyslovoe delo. 2007. No. 4. P. 128–129 (in Russian).
20. Kulikova O.A., Mazlova E.A., Bradik D.I., Kudrova E.P. Chemical reagents based on surfactants for oil-contaminated soils treatment // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2018. No. 6. P. 47–52. doi: 10.1007/s10553-019-00982-1
21. Pukalchik M.A., Terekhova V.A., Karpuchin M.M., Vavilova V.M. Comparison of eluate and direct soil bioassay methods of soil assessment in the case of contamination with heavy metals // Eurasian Soil Science. 2019. V. 52, No. 4. P. 507–514.
22. Nikolaeva O., Terekhova V. Improvement of laboratory phytotest for the ecological evaluation of soils // Eurasian Soil Science. 2017. V. 50. No. 9. P. 1105–1114. doi: 10.1134/S1064229317090058
23. Sharapova I.E., Lapteva E.M., Maslova S.P., Tabalenkova G.I., Garabadzhiu A.V. Using the integral coefficient of soil biological activity and the phytotoxicity index for accessing phytoremediation of oil-polluted soils // Theoretical and Applied Ecology. 2015. No. 2. P. 67–73 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2015-2-042-067-073
24. Kaniskina M.A., Izosimov A.A., Terekhova V.A., Yakimenko O.S., Pukalchik M.A. The influence of humic products on bioactivity of soils with phosphogypsum // Theoretical and Applied Ecology. 2011. No. 1. P. 86–93 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2011-1-086-093