

Studiu privind bioremedierea solurilor contaminate cu hidrocarburi petroliere

Adrian F. Potra, Valer Micle, Cosmina S. Băbuț

Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Cluj-Napoca, România. Autor corespondent: A. F. Potra, apotra@mail.utcluj.ro

Abstract: Study regarding the bioremediation of oil hydrocarbons polluted soils. The bioremediation of the soils which were contaminated with oil hydrocarbons constitutes an active preoccupation on the national and international level as well. In the first part of this paper is presented the situation of soils from Romania regarding their pollution with oil hydrocarbons. In the second part are enumerated the most important bioremediation technologies and the most important factors which can influence the treatment of oil hydrocarbons polluted soils. This study has as a goal the establishment of the most proper bioremediation method of each type of soil.

Key Words: oil hydrocarbons, bioremediation, microorganisms, polluted soil.

Introducere. Poluarea solului cu hidrocarburi din petrol împiedică desfășurarea proceselor de infiltrare a apei în sol, circulația sa și schimburile de substanțe gazoase cu atmosfera. Pe solurile grav poluate nu se mai dezvoltă niciun fel de vegetație, fiind perturbată și activitatea microorganismelor din sol.

Procesul de bioremediere reprezintă în general, transformarea compușilor organici poluanți, prin activitatea microorganismelor, în substanțe anorganice inofensive cum ar fi CO₂ și apă. În esență tehnologia remedierii constă în accelerarea proceselor de degradare naturală prin alimentarea zonelor poluate cu oxigen sau alți electroni acceptori, nutrienți (azot și fosfor) și în unele cazuri chiar cu microorganisme.

Bioremedierea reprezintă o modalitate economică și sigură pentru decontaminarea solurilor poluate cu hidrocarburi petroliere și compuși organici. Procesul de bioremediere utilizează microorganisme și biostimulenți benefici pentru descompunerea contaminanților și transformarea acestora în produse secundare nepericuloase [1, 2, 3].

Zone din România afectate de poluarea cu hidrocarburi petroliere. Pe plan național, predomină poluarea cu țiței asociată cu cea a apelor sărate provenite de la sondele de extracție a petrolului [4]. Prin acest tip de poluare este dereglat echilibrul ecologic al solului și apelor freactice pe o suprafață de 2654 ha dintre care, puternic-excesiv 1205 ha. Procesele fizice care au loc datorită activității de extracție a petrolului constau în deranjarea stratului fertil de sol, în cadrul parcurilor de exploatare (suprafețe excavate, rețea de transport rutier, rețea electrică, conducte sub presiune și cabluri îngropate sau la suprafața solului etc.). Toate acestea au ca efect tasarea solului, apariția modificărilor de configurație a terenului datorate excavării și, în final, reducerea suprafețelor productive agricole sau silvice.

Procesele chimice sunt determinate de tipul de poluare:

- poluarea cu petrol, sau cu petrol și apă sărată (mixtă);
- poluare ascendentă, descendentă și suprapusă.

Pe plan național, predomină poluarea ascendentă, care se datorează, în general, spargerii unor conducte sub presiune, scurgerile din acestea putând ajunge în pânza pedofreatică. Capacitatea de reținere în sol a produselor petroliere depinde de conținutul de argilă, acestea putându-se infiltra, în general, până la 70-80 cm și chiar mai mult, îngreunând procesul de depoluare. Un indicator important, care ilustrează reținerea acestor produse în sol, îl constituie raportul carbon/azot (C/N). În cele 5 județe

inventariate (Bacău, Covasna, Gorj, Prahova și Timiș) sunt afectate 751 ha, dintre care, puternic-excesiv sunt afectate 278 ha. În Tabelul 1 este prezentată suprafața de sol poluată cu hidrocarburi petroliere pe teritoriul României precum și gradul de poluare a acestora.

Tabelul 1

Suprafața și gradul de poluare cu hidrocarburi petroliere [5]

Soluri afectate	Suprafața (ha) și gradul de afectare					Total
	slab	moderat	puternic	foarte	excesiv	
Hidrocarburi petroliere	-	473	248	5	25	751

La nivel național mai sunt identificate următoarele situri contaminate:

- industria extractivă - 170 de situri contaminate cu o suprafață totală de 2725,46 hectare;

- industria petrolieră (incluzând zone de extracție, separatoare, conducte de transport, unități prelucrătoare, depozite, bătăle de deșeuri petroliere, stații PECO etc.) – 232 de situri contaminate cu o suprafață totală de 2664,78 hectare.

Cele mai afectate zone de la noi din țară de poluare cu petrol și apă sărată datorată exploatărilor petroliere sunt Borzești, Onești, Ploiești, iar cele mai mari suprafețe se întâlnesc în județele Teleorman, Brăila, Bihor, Dolj, Dâmbovița, Giurgiu și Gorj.

Studiu asupra procedeelelor de depoluare. Printre tehnologiile variate de remediere a solului disponibile astăzi pentru decontaminarea și detoxifierea solurilor contaminate de hidrocarburi, se pare că bioremedierea este una dintre cele mai sigure din punct de vedere al impactului de mediu și al costurilor de aplicare.

Condițiile de aplicare a bioremedierii. Eficiența metodelor biologice de decontaminare depinde de numeroși factori, neexistând un procedeu standard care să garanteze succesul în orice condiții. Factorii care influențează bioremedierea solurilor poluate cu hidrocarburi sunt factorii chimici, fizici și biologici.

Microbiologia solului. Bacteriile ocupă un prim loc în procesele de bioremediere dar se utilizează și ciuperci, levuri, alge etc. De cele mai multe ori microflora autohtonă zonei poluate poate constitui baza de microorganisme necesare în decontaminare [8].

Populațiile microbiene din siturile contaminate sunt capabile să degradeze hidrocarburi, solvenți clorurați, fenoli, PCB (bifenil policlorurați) și diferite pesticide. Bacteriile nu pot degrada toți contaminanții, ori ele îi pot degrada prea lent. Și unii contaminanți degradabili pot să nu fie accesibili pentru microorganisme deoarece, spre exemplu, ei sunt prea strâns legați de particulele solului [9].

Pentru degradarea completă a hidrocarburilor ușoare, sunt necesare mai multe specii de bacterii. Populațiile indigene de bacterii prezente în sol conțin amestecul necesar de bacterii pentru a face posibilă degradarea. În cazul hidrocarburilor mai grele, se adaugă preparate comerciale de bacterii pentru suplimentarea populației de bacterii native.

Pentru biodegradarea hidrocarburilor petroliere se utilizează speciile naturale, existente în sol, de tipul *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Novocardia*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium* etc. [1].

Chimia solului. Concentrațiile de elemente nutritive (NPK) și oxigen reprezintă întotdeauna un punct cheie în fezabilitatea unei operații de biodecontaminare. Aportul de oxigen în sol accelerează procesul de biodegradare a poluanților organici.

Solul oferă numeroase elemente chimice necesare dezvoltării vegetației, unele fiind considerate elemente nutritive.

Nutrienții sunt elementele chimice necesare bunei dezvoltări a microorganismelor, care pot fi clasificați în micronutrienți (fierul, cobaltul, nichelul și borul) și macronutrienți (azotul, fosforul, calciul, magneziul) [6]. Pentru o dezvoltare și o reproducere optimă a

microorganismelor implicate în procesul de bioremediere trebuie ca la nivelul solului să fie disponibile cantități suficiente de nutrienți, iar aceștia să fie în formele și concentrațiile specifice fiecărui proces [7].

Nivelele de azot și fosfor cerute pentru creștere sunt estimate pe baza necesarului biomasei bacteriene și concentrației de hidrocarburi. În determinarea raporturilor carbon:azot:fosfor (C:N:P) și conținutului de apă, raportul C:N:P de 300:10:1 pare a fi adecvat, deoarece aproximativ o treime din hidrocarburi sunt convertite în masă celulară și două treimi în bioxid de carbon [6].

Fizica solului [8]

- permeabilitatea solului - cu cât solul este mai permeabil cu atât sunt mai bune condițiile pentru aplicarea cu succes a procesului de bioremediere, acest lucru fiind valabil atât pentru zona nesaturată cât și pentru cea saturată;

- pH-ul - afectează solubilitatea și, prin urmare disponibilitatea componentelor din sol, care pot afecta activitatea biologică. pH-ul mediului tratat trebuie să fie cuprins între valorile 6 și 8, cu valoarea ideală în jurul valorii 7;

- temperatura - afectează activitatea microbiană din mediul înconjurător. Rata de biodegradare va încetini odată cu scăderea temperaturii. Solubilitatea contaminanților de obicei crește odată cu creșterea temperaturii; cu toate acestea, unele hidrocarburi sunt mai solubile la temperaturi scăzute decât la temperaturi ridicate. Temperatura este un factor care influențează bioactivitatea astfel încât rata de biodegradare a hidrocarburilor aproape se dublează, la fiecare variație de 10°C peste o temperatură medie cuprinsă între 5 și 25°C;

- umiditatea solului - este o proprietate foarte importantă în sistemele de tratare a zonei nesaturate, deoarece microorganismele au nevoie de apă ca suport pentru procesul metabolic. În procesul de bioremediere umiditatea ideală a solului este de 50%.

Dintre factorii care condiționează buna desfășurare a procesului de bioremediere, caracteristicile solului sunt foarte importante, deoarece există un control redus asupra condițiilor din mediul subteran, iar aceste caracteristici sunt prezentate schematic în Tabelul 2.

Tabelul 2

Condiții de mediu care afectează degradarea [10]

<i>Parametru</i>	<i>Condiția necesară pentru activitatea microbiană</i>	<i>Valoarea optimă pentru poluarea cu motorină</i>
Umiditatea solului	Deține 25-28 % din capacitate	30–90 %
pH-ul solului	5,5–8,8	6,5–8,0
Conținutul de oxigen	Aerobic, umple spațiul porilor cu 10 %	10–40 %
Conținutul de nutrienți	N și P pentru creșterea microbiană	C:N:P = 300: 10: 1
Temperatura °C	15-45	20–30
Contaminanții	Nu prea toxici	Hidrocarburi 5–10 % din greutatea uscată a solului
Metalele grele	Conținut total de 2000 ppm	700 ppm
Tipul solului	Conținut minim de argilă sau nămol	

Biodegradabilitatea produselor petroliere este dependentă de structura chimică a diferitelor componente. Astfel, cu cât hidrocarburile petroliere sunt mai solubile cu atât ele sunt mai biodegradabile. În plus, hidrocarburile cu vâscozitate mare sunt mai puțin biodegradabile din cauza dificultăților fizice în stabilirea contactului între poluanți și microorganisme, sau între nutrienți și acceptori. Structurile chimice simple sunt mai ușor de degradat decât structurile ramificate care se degradează mai lent. Degradarea hidrocarburilor de către microorganisme este în general atribuită bacteriilor, însă și ciupercile indigene pot realiza acest lucru.

Principalele tehnologii de bioremediere a solurilor contaminate cu hidrocarburi.

Tehnicile de bioremediere includ un număr de sisteme ori procese care utilizează microorganismele pentru tratarea solurilor și apelor freatice pentru degradarea ori descompunerea hidrocarburile petroliere (Tabelul 3). Bioremedierea a fost folosită cu succes pentru controlul contaminării cu hidrocarburi.

Tabelul 3

Tehnologii principale de bioremediere a solurilor contaminate cu hidrocarburi

Tehnologii		Avantaje	Inconveniente
In situ	Biodegradarea	- oferă posibilitatea depoluării simultane atât a solului cât și a apelor subterane;	- echipamentele presupun o exploatare de specialitate delicată;
	Bioventingul	- echipamentele sunt în general ușor de amplasat;	- în timpul exploatării este dificil de apreciat volumul tratat, configurația acestuia și eficiența procesului de depoluare;
	Biospargingul	- se poate aplica mai multor tipuri de poluanți;	- eficiența de îndepărtare poate varia de la un sit la altul;
	Fitoremedierea	- poate fi utilizată în asociere cu alte tehnologii de remediere;	- timp lung de tratare (6 luni-3 ani).
	Atenuarea naturală controlată	- se poate folosi atât pentru situri contaminate de mult timp cât și pentru cele proaspăt contaminate.	
Ex situ	Bioreactor	- îndepărtarea rapidă și relativ completă a componentelor poluate;	- cost ridicat al transportului;
	Biopile	- posibilitatea continuării activității pe amplasament;	- necesitatea excavării și pregătirii solului;
	Compostare	- eficiență ridicată de depoluare, oferită prin tratare în centrale specializate.	- riscul dispersării parțiale a poluanților în timpul lucrărilor de evacuare, încărcare, transport și descărcare;
	Land farming		- impunerea unor limite de concentrații în poluanți, înainte de tratare.

Procesul de bioremediere poate fi executat în sit sau în afara acestuia. Procesul *in situ* este folosit în cazurile în care excavarea este o soluție impracticabilă și implică metode ca: biostimularea, bioventilația, biosparging sau atenuarea naturală.

Biostimularea implică aerarea și aplicarea unor micronutrienți și biostimulenți atent selectați. Acest proces este eficient când populațiile microbiene indigene, prezente în substrat, sunt într-o cantitate suficient de mare pentru degradarea contaminanților și dacă aceste microorganisme se pot adapta cu ușurință la contaminanți străini.

Biospargingul este o tehnică de reabilitare, în care aerul este injectat în zona saturată pentru a stimula microorganismele autohtone. Aerul injectat vaporizează poluanții reținuți în capilarele solului, mobilizându-i spre suprafață. În drumul lor ascendent, poluanții sunt degradați prin intermediul biomasei stimulată prin aerare și aport de nutrienți.

Bioventilația ("bioventing") constă în stimularea biodegradării în situ a poluanților din sol, furnizând microflorei prezente în sol oxigenul necesar metabolismului bacterian.

Atenuarea naturală sau remedierea intrinsecă este cea mai simplă modalitate de bioremediere, ce presupune nici o altă intervenție decât să demonstreze că populațiile indigene există și pot avea acțiune de degradare a poluanților și să monitorizeze realizarea procesului de degradare.

Pentru bioremedierea ex situ există diferite tehnologii deja verificate care se pot utiliza atât pentru depoluarea zonei nesaturate cât și a zonei saturate: metoda "biopile", metoda "land farming", compostare sau tratarea solului în bioreactor.

Metoda *biopile* constă în tratarea biologică a solurilor excavate plasate în grămadă, pe sit sau în afara sitului, cu asigurarea unui control a parametrilor cum sunt: concentrația în oxigen, umiditatea solului, conținutul în nutrienți minerali și în microorganisme.

Metoda *land farming* constă în depunerea solurilor poluate cu produse organice, adesea de origine petrolieră, pe o suprafață pregătită în avans. Depunerea se face într-un strat de grosime redusă (câțiva zeci de centimetri) pe zone bine izolate, pentru protejarea subsolului de orice risc de infiltrare (de exemplu prin instalarea unei folii din polietilenă de înaltă densitate care poate suporta trecerea utilajelor cultivate/de aerare).

Tratarea în *bioreactor* presupune introducerea solurilor poluate condiționate sub formă de nămol, într-un reactor, prevăzut cu sisteme de agitare și de aerare. Solurile excavate necesită mai întâi o preparare mecanică adecvată: omogenizare, mărunțire și clasare volumetrică.

Compostarea este procesul prin care materialele reziduale organice sunt degradate în humus ca produs final. Compostarea implică interacțiunea unei varietăți de microorganisme incluzând bacterii, protozoare, actinomicete și ciuperci. Compostarea constă în amestecarea solului excavat cu substanțe organice (compost) și dispunerea în grămezi trapezoidale (brazde) distanțate în mod regulat pentru a favoriza biodegradarea.

În [11] se recomandă ca înainte de a decide ce metodă de remediere poate fi folosită să se treacă prin următoarele faze:

- identificarea poluanților prezenți în acel loc;
- evaluarea riscului pentru oameni și mediu luând în considerare fiecare dintre poluanți;
- investigarea vitezei și dispersiei apei freatică;
- evaluarea cantității de poluanți localizați în acel loc;
- analiza metodelor accesibile de degradare fizică, chimică și biochimică ori de atenuare a poluanților;
- calculul duratei proceselor de remediere pentru fiecare metodă în parte;
- evaluarea costurilor pentru fiecare metodă accesibilă;
- cercetarea reacției sociale la metodele propuse;
- alegerea și aplicarea celei mai potrivite metode de remediere.

Concluzii. Eficiența metodelor biologice de decontaminare depinde de numeroși parametri, cei mai importanți fiind:

- cunoașterea poluanților existenți și biodegradabilitatea acestora;
- alegerea oxidantului și a substantelor nutritive;
- caracteristicile mediului supus depoluării;
- tipul microorganismelor utilizate.

Pentru biodegradarea hidrocarburilor petroliere se utilizează speciile naturale, existente în sol, de tipul *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Novocardia*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium* etc.

Bioremedierea este foarte eficientă pentru solurile contaminate cu hidrocarburi. Metoda este avantajoasă din punct de vedere al costurilor în special pentru solurile contaminate cu hidrocarburi petroliere, și poate fi ușor integrată cu alte metode de remediere. Cu toate acestea, bioremedierea este o tehnologie "specifică siturilor" de aceea este necesar și obligatoriu efectuarea în prealabil a unui studiu de evaluare impact ecologic.

Mulțumiri. Această lucrare a beneficiat de suport financiar prin proiectul "Creșterea calității studiilor doctorale în științe inginerești pentru sprijinirea dezvoltării societății bazate pe cunoaștere", contract: POSDRU/107/1.5/S/78534, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Bibliografie

- [1] Neag G., Culic A., Vermeșan G., 2001 Soluri și ape subterane poluante. Tehnici de depoluare. Editura Dacia, Cluj-Napoca.
- [2] Neag G., 1997 Depoluarea solurilor și apelor subterane. Editura Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca.
- [3] Micle V., Neag G., 2009 Procedee și echipamente de depoluarea solului și a apelor subterane. Editura UTPRESS, Cluj- Napoca.
- [4] Agenția Națională pentru Protecția Mediului, Capitolul 5 – Solul, http://www.anpm.ro/Mediu/raport_privind_starea_mediului_in_romania.
- [5] *** Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului (I.C.P.A.) și Oficiile Județene de Studii Pedologice și Agrochimice (O.J.S.P.A.) 2004–2009.
- [6] Fan C. Y., Tafuri N. A., 1998 Engineering application of biooxidation processes for treating petroleum-contaminated soil. In: Remediation of hazardous waste contaminated soils. Wise D. L., Trantolo D. J. (eds), New York, NY: Marcel Dekker, Inc., pp. 373-401.
- [7] Gligor G., 2004 Economia mediului industrial. Editura UTPRESS, Cluj-Napoca.
- [8] Marinov A. M., Dumitran G. E., Diminescu M. A., 2007 Monitorizarea apelor subterane și remedierea acviferelor. Editura Politehnica Press, București.
- [9] Hart S., 1996 In situ bioremediation: defining the limits. Environ Sci Technol 30(9):398–401.
- [10] Blaga G., Udrescu S., Rusu I., Vasile D., 2005 Pedologie. Editura AcademicPres, Cluj-Napoca.
- [11] Oppelt E. T., 1999 Technical Report EPA/600/R-98/154.

Autori:

Adrian Florin Potra, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România, e-mail: apotra@mail.utcluj.ro

Valer Micle, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului, Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România

Cosmina Simona Băbuț, Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Ingineria Materialelor și a Mediului. Bd. Muncii, Nr. 103-105, RO-400641, Cluj-Napoca, România, e-mail: babut.simona@yahoo.com; Cosmina.BABUT@im.utcluj.ro

Cum se citează acest articol:

Potra A. F., Micle V., Băbuț C. S., 2012 Studiu privind bioremedierea solurilor contaminate cu hidrocarburi petroliere. Ecoterra 31: 68-73.