

## ОПЫТ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ В РАМКАХ ПОЛЕВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В УСЛОВИЯХ СЕВЕРНОГО САХАЛИНА

**И.Е. Кочергин**, *В.И. Ознобихин, А.В. Савельев, В.О. Кереев*

### АННОТАЦИЯ

С учетом специфики почв и природных условий северо-восточного Сахалина в экспериментальном масштабе применен метод биоремедиации для очистки нефтезагрязненного грунта. Результаты эксперимента оказались успешными, что доказывает эффективность метода применительно к рекультивации нефтезагрязненных почв в условиях Сахалина. За 96 дней, составляющих основную продолжительность эксперимента, концентрация нефти понизилась на 91% от исходной. По окончании эксперимента грунт принадлежал к пятому классу опасности, что характеризует его как нетоксичный.

### ВВЕДЕНИЕ

Абсолютное большинство аварийных разливов нефти вызывают значительные и во многом необратимые повреждения природных комплексов. Нефтяное загрязнение приводит к многосторонним изменениям в функционировании естественных экосистем и деградации угодий. Это, в свою очередь, замедляет рост и развитие растений, что прежде всего, связано с фитотоксическим действием поллютанта. Как показывают исследования, уровень загрязнения почвы нефтепродуктами существенно влияет на всхожесть семян растений. Так, при дозах нефти 250 мл/кг всхожесть семян тест-растений (кресс-салат) снижается на 50%; при дозах выше 400 мл/кг всхожесть семян полностью подавляется, и возникают необратимые изменения микробиологических свойств почвы (Звягинцев и др., 1989).

На севере Сахалинской области на старых нефтепромыслах проблемы загрязнения почв существовали с момента начала нефтедобычи. Однако узколокальный характер загрязнения не требовал решения вопросов очистки нефтезагрязненных почв. В настоящее время при широкомасштабном освоении нефтяных месторождений о.Сахалин и ужесточении современного природоохранного законодательства проблема восстановления почв, загрязненных нефтяными углеводородами (НУ) при их добыче и эксплуатации, остро стоит перед предприятиями нефтегазопромышленного комплекса Северного Сахалина. В администрации Сахалинской области разрабатывается программа обследования загрязненных почв и их рекультивации. Компания «Эксон Нефтегаз Лимитед» (ЭНЛ), являющаяся оператором проекта «Сахалин-1», в соответствии со сводным заключением по ТЭО строительства по Проекту (Сводное заключение, 2004) получила обязательства оценить возможность и целесообразность

обезвреживания в условиях Сахалинской области почв (грунтов), загрязненных НУ, методом биологической обработки.

В 2005 г. на береговом комплексе подготовки нефти (БКП) Чайво (о. Сахалин) компании ЭНЛ был проведен полевой эксперимент по биоремедиации нефтезагрязненного грунта. Цель эксперимента состояла в аналитических исследованиях и разработке рекомендаций по практическому применению метода для использования его в производственных масштабах. Основные полевые работы охватывали теплый период с июля по октябрь 2005 г. и продолжались до февраля 2006 г. Работа проводилась компанией ООО «РЭА – консалтинг» в сотрудничестве с Биолого-почвенным институтом ДВО РАН.

Новизна данной работы состояла в том, что в ходе проведенного эксперимента впервые был применен метод биоремедиации для очистки нефтезагрязненной почвы, при котором стимулировалась ее аборигенная микрофлора методом оптимизации свойств почв с учетом специфики почв и природных условий северо-восточного Сахалина. В настоящей статье представлены основные результаты эксперимента и рекомендации по его применению. Эксперимент проводился практически в промышленных условиях, поэтому некоторые некорректности в результатах анализов были связаны с естественной неоднородностью массы компоста.

## МЕТОД И ТЕХНОЛОГИЯ

### Метод

Рекультивация почв, загрязненных отходами НУ, образуемых в процессе добычи, первичной подготовки и транспортировки нефти и газа, может быть выполнена различными биологическими и небиологическими методами. Биологическая обработка земли — один из популярных способов рекультивации почв, поскольку является альтернативой, не требующей больших затрат.

Микроорганизмы, потребляющие углеводороды нефти, являются обычными компонентами биоценозов почв. Во всех почвах в большом количестве содержатся микроорганизмы, способные окислять углеводороды различного происхождения (растительного, животного, нефтяного). Поступление в почву свежего энергетического материала вызывает интенсивное развитие углеводородоокисляющей микрофлоры, что обеспечивает утилизацию этого поллютанта.

В настоящем эксперименте был применен метод биоремедиации — микробиологической очистки нефтезагрязненных почв, базирующийся на использовании преобразовательной функции специфических консорциумов микроорганизмов, которые в силу своей полифункциональности, ферментативной активности и высокой скорости размножения быстрее других организмов разлагают нефть и нефтепродукты (Вельков, 1995). Такой метод рекультивации экологически чистый, поскольку конечным продуктом окисления нефтепродуктов является вода и углекислый газ.

С точки зрения характера использования микрофлоры существует два основных принципиальных подхода: биостимуляция *in situ* и *in vitro*. Биостимуляция *in situ* — в месте загрязнения. Этот подход основан на стимулировании роста аборигенных природных микроорганизмов, естественно содержащихся в загрязненной почве и потенциально способных утилизировать

загрязнитель, но не способных делать это эффективно из-за отсутствия полного набора пищевых компонентов (соединений азота, фосфора, калия и пр.). По этому принципу в ходе предварительных лабораторных испытаний образцов загрязненной почвы устанавливают, какие именно пищевые добавки и в каких количествах следует внести в загрязненную почву, чтобы стимулировать рост микроорганизмов, способных утилизировать загрязнитель.

По отношению к биоремедиации нефтезагрязненных почв такие исследования проводились только на юге Дальнего Востока России (Голодяев и др., 1988; Никитина и др., 2003).

При биостимуляции *in vitro* (так называемый метод штаммов) биостимуляция образцов естественной микрофлоры загрязненной почвы или воды проводится сначала в лабораторных или промышленных условиях (в биореакторах или в ферментерах). При этом в биореакторе обеспечивается преимущественный и избирательный рост тех микроорганизмов, которые способны наиболее эффективно утилизировать данный загрязнитель. Затем «стимулированную» (специально отселекционированную, обогащенную) микрофлору вносят в загрязненную почву. Указанный метод был также испытан и развит на юге Дальнего Востока. Голодяевым Г.П. выделены и запатентованы консорциумы микроорганизмов, интенсивно окисляющих нефтепродукты (Голодяев, 1997, 1999, 2000, 2002; Голодяев и др., 1998).

В полевом эксперименте использовался первый из описанных выше методов биоремедиации — биостимуляция *in situ*. Наиболее обоснованным нормативным документом по биоремедиации в настоящее время является «Технология очистки различных сред и поверхностей, загрязненных углеводородами», разработанная ОАО «Газпром», ООО «ВНИИГАЗ», ЗАО «Биотек» (Технология очистки, 2001), которая была принята за основу при планировании эксперимента.

### **Технология**

Биоремедиацию различают также по технологии подготовки субстрата и по характеру обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов в загрязненной почве. Среди основных приемов (технологий) проведения биоремедиации выделяют следующие: технология разбрасывания по земле нефтезагрязненной почвы небольшим слоем и ее перепашка; технология формирования специальных очистных грядок; технология по типу сельскохозяйственной обработки земель; технология компостирования при естественной аэрации и технология компостирования с принудительной аэрацией.

В качестве технологического приема проведения биологической очистки почвы в эксперименте было выбрано компостирование в буртах с естественной аэрацией (McMillen *et al.*, 1996). Компостирование — такой подход к биологической рекультивации, в процессе которого к почве, загрязненной нефтью или нефтепродуктами, добавляются рыхлящие материалы (торф, древесная стружка, опилки, щепа), а также удобрения для улучшения ее механического состава, воздухопроницаемости, содержания питательных минеральных и органических веществ. Из компостной смеси формируется бурт, в котором происходит образование тепла в результате микробного разложения углеводов и органического материала. Для усиления естественной аэрации применяется неоднократное перемешивание компоста. Поскольку компостирование хорошо сохраняет тепло, образуемое в результате разложения, оно идеально подходит

для процесса биологической рекультивации отходов в холодном климате, который характерен для северных районов Сахалина. Кроме того, температура в бурте увеличивает скорость биохимических процессов, благодаря которым происходит разложение НУ. Это значительно сокращает время, требуемое для очистки загрязненной почвы.

В результате, применение технологии компостирования дает целый ряд преимуществ, включая:

- более высокие температуры почв, которые усиливают биологическую активность и могут продлить сезон рекультивации до 12 месяцев в году;
- меньший объем земли, необходимый для переработки одного и того же объема почв;
- меньшие эксплуатационные расходы и обслуживание.

### **Критерии степени очистки почвы от нефтепродуктов**

В настоящее время в России остро стоит вопрос о допустимых нормативах содержания остаточного количества нефти и нефтепродуктов в почве (ДОСНП) после проведения рекультивации загрязненных этими веществами земель, поскольку доведение их содержания в почве до нулевого уровня технологически неосуществимо или сопряжено с нанесением большого вреда окружающей среде.

К сожалению, до сих пор отсутствует общефедеральная система нормативов ДОСНП, в связи с чем отсутствует и юридическая основа для требований природоохранных органов к качеству рекультивации. Поэтому в настоящей работе требования к очистке почвы были сформулированы на основе существующих методических документов РФ с учетом специфики района, что особенно важно для оценки результатов эксперимента с целью возможностей его практического применения.

В Российских нормативных документах (Методические рекомендации, 1995) приводится величина остаточного содержания нефти для сельскохозяйственных угодий 1000 мг/кг. Фоновое содержание НУ в почве в среднем по России определено как 40 мг/кг (РД 52.18.595-96). Во временных рекомендациях по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и нефтепродуктов в почвах (Временные рекомендации, 2004) предлагаются нормативные значения остаточного содержания нефтепродуктов после рекультивации в зависимости от характера дальнейшего использования почв, их гранулометрического состава и конкретных групп почвенных горизонтов (табл. 1).

Принимая за основу Методические рекомендации по выявлению деградированных и загрязненных земель (Методические рекомендации, 1995), остаточная допустимая концентрация (ОДК) нефтяных углеводородов для земель сельскохозяйственного назначения устанавливается 2000 мг/кг (табл. 2). При такой степени загрязненности почвы относятся ко II-ой группе (группа почв с низким уровнем загрязнения). К тому же, указанная величина является самой низкой величиной допустимого нормативного значения при лесохозяйственном использовании почв (табл. 1). Территория БКП Чайво и подавляющая часть территории нефтепровода проекта «Сахалин-1» относятся к землям лесного фонда. Ввиду отсутствия в настоящее время разработанных региональных нормативов по ДОСНП для Сахалинской области указанную выше величину следует принимать в качестве нормативно допустимой с заблаговременно большим запасом.

Таблица 1. Нормативы допустимого остаточного содержания нефти в почвах после рекультивации (Временные рекомендации, 2004)

Почвы	Гранулометрический состав	Горизонты	Нормативное значение, мг/кг	Примечания
<b>1. Лесохозяйственное использование</b>				
Подзолы	Пески, супеси, суглинки	A0, A1	15 000	
		A2, B, Bf, BC, C	3 000	
Пойменные	Пески, супеси, суглинки	Ag, T	10 000	
		AB, G	<b>2 000</b>	
Буро-таежные	Суглинки, глины	A0, T, AT,	30 000	
		A1, A2g, BC, C	5 000	
Торфяные	Верховые	T0, T1, Oc	60 000*	до 100 000 мг/кг допускается для участков болот*
		T2....Tn	30 000	
	Низинные, переходные	T	20 000	
<b>2. Водоохранные зоны, рыбохозяйственное значение</b>				
Все почвы	Любой	A0, T, AT	1000**	или до уровня регионального содержания**
		A1, A2, B, C	100**	
<i>Примечания:</i>				
* для участков болот, не подвергшихся механическому воздействию, с частично сохранившимся живым надпочвенным покровом и плотностью торфов менее 0,07 г/см <sup>3</sup> (сфагновый очес) и сохранившимся травяно-кустарничковым покровом не менее 30% от естественного;				
** содержание в почвах территорий, не испытывающих техногенных нагрузок				

Таблица 2. Оценка степени загрязненности почв нефтью земель сельскохозяйственного назначения (Методические рекомендации, 1995)

Оцениваемый элемент, вещество	ПДК / ОДК	Уровень загрязнения				
		I допустимый	II низкий	III средний	IV высокий	V очень высокий
Концентрация нефтепродуктов, мг/кг почвы	1000*	<1 тыс.	1—2 тыс.	2—3 тыс.	3—5 тыс.	>5 тыс.

Таблица 3. Предельно допустимые концентрации бенз(а)пирена (МУ 2.1.7.730-99)

№ п/п	Показатели	Величина, мг/кг	Примечание
1	ПДК с учетом фона	0,02	допустимое содержание бенз(а)пирена для лесных территорий по транслокационному показателю — 0,2 мг/кг почвы
2	Транслокационный	<b>0,2</b>	
3	Миграционный водный	0,5	
4	Миграционный воздушный	—	
5	Общесанитарный	0,02	

Кроме общего содержания НУ единственным компонентом из нефтепродуктов, содержание которого контролируется обязательно и отдельно, является полиароматический углеводород бенз(а)пирен, поскольку он относится к сильнейшим канцерогенным веществам 1-го класса опасности. Его содержание определяется уровнями показателей вредности (табл. 3). При условии, что почва, подвергаясь биоремедиации, будет использоваться вне населенных мест в лесохозяйственной и водоохранной зонах, для оценки токсичности необходимо использовать транслокационный и миграционный коэффициенты. При этом за уровень показателей вредности принимается минимальный (наиболее «жесткий») из них — 0,2 мг/кг.

## ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МАТЕРИАЛЫ

Эксперимент по биоремедиации был заложен на предварительно подготовленной полевой площадке БКП Чайво (цв. ил. 3а, стр. 214), куда были доставлены все компоненты, необходимые для формирования компостного бурта: грунт песчаный, дернина с песком, щепа, опилки, торф, навоз, удобрения (цв. ил. 3б, стр. 214).

22 июля 2005 г. был подготовлен компостный бурт (цв. ил. 3в, стр. 214), в котором были перемешаны компоненты и внесены необходимые удобрения для стимуляции жизнедеятельности микрофлоры, а также известь для раскисления почвы в следующих пропорциях: 1,6 м<sup>3</sup> почвы (включая песчаный грунт, дернину с песком), 1,6 м<sup>3</sup> торфа, 0,2 м<sup>3</sup> навоза, щепа, удобрения (фосфорные 2 кг двойного суперфосфата, азотные 1,6 кг мочевины, калийные около 3 литров золы, 9 кг извести). Общий объем бурта составил 4,12 м<sup>3</sup>. Нормы внесения минеральных удобрений и извести определялись с учетом степени загрязнения, состава компоста, характеристики загрязняющих нефтепродуктов из примерного расчета удобрений на 1 тонну разлагаемой нефти в соответствии с рекомендациями, приводимыми в ВРД 39-1.13-056-2002.

В подготовленную компостную кучу было внесено с соответствующим перемешиванием 100 л сырой нефти, добываемой на месторождении Чайво. При этом, учитывая объем бурта, концентрация нефти в грунте не превышала 1,5—2%, что соответствует слабому уровню загрязнения. Необходимо отметить, что почва в бурте благодаря своему легкому гранулометрическому составу не удерживала более высокого уровня загрязнения.

Известно, что на скорость разложения нефти влияет ее химический состав. Наиболее легкодоступными для разложения являются алканы с прямой цепью молекул. Чем ниже молекулярный вес вещества, тем интенсивнее оно разлагается. В американской практике биоремедиации используется показатель API gravity, отражающий эти различия в составе нефти. Установлено, что сырые нефти с показателем API более 30 (плотность менее 876 кг/м<sup>3</sup>) разлагаются очень легко (в пределах недель или месяцев), с API менее 20 (плотность более 934 кг/м<sup>3</sup>) — более чем 2 года (McMillen *et al.*, 1998). В табл. 4 представлена краткая характеристика использованной в эксперименте нефти БКП Чайво. Если оценивать свойства нефти БКП Чайво по вышеизложенным показателям, то она имеет благоприятный для биоремедиации химический состав и легко поддается разложению, поскольку API при широком диапазоне величин намного превышает порог оптимальности (табл. 4).

Таблица 4. Некоторые свойства нефти на площадке Чайво (Crude oil, 2002)

Показатели	Ед. изм.	Величина
Плотность	API кг/м <sup>3</sup>	45,8—79,2 672—798
Азот валовой	% веса	0,070—0,064
Углерод	% веса	84,5—87,4
Углеводороды (общее содержание)	% объема	12,2—15,5
в т.ч. C <sub>17</sub>		2,18—3,29
C <sub>18</sub>		2,15—3,23
Парафины	% объема	33,7—82,7
Нафтены	% объема	12,4—43,6
Плотность средняя	кг/дм <sup>2</sup>	0,752
Содержание воды	%	0,40

В процессе эксперимента проводился систематический мониторинг за состоянием компоста в бурте по ряду физических, химических и микробиологических показателей, а также за послойной (через 10 см) естественной влажностью и плотностью. При снижении влажности ниже наименьшей влагоемкости, что отмечалось несколько раз за период полевых работ, бурт поливался водой для оптимизации его влажности и перемешивался для разрыхления слежавшейся почвы, улучшения аэрации и более равномерного распределения в бурте отдельных компонентов компоста, нефти и микрофлоры (цв. ил. 3г, стр. 214). При перемешивании добавлялось недостающее количество удобрений, известки, которое определялось на основании анализов химических показателей почвы в ходе мониторинга.

Для выполнения анализов, с целью повышения их корректности и исключения возможных ошибок готовился композиционный (осредненный) образец почвы, который отбирался из 5 скважин буром сплошной колонкой по десятисантиметровым слоям. Пробы почвы равномерно перемешивались в емкости, после чего из тщательно перемешанной почвы методом квартования отбиралось необходимое (около 1 кг) количество, которое и представляло собой композиционный образец.

Основные анализы выполнялись в сертифицированных лабораториях г. Южно-Сахалинска и г. Владивостока — ФГУП «Сахалинский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии», ФГУ «Государственный центр агрохимической службы «Сахалинский», ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Приморскому краю». При проведении анализов в лабораториях применялись утвержденные в Российской Федерации требования к выполнению измерений и наблюдений в соответствии с действующими российскими методиками согласно РД 52.18.595-96. К примеру, содержание тяжелых металлов определялось посредством атомно-абсорбционной спектрометрии (РД 52.18.289-90), концентрация мышьяка определялась фотометрическим методом (Методические указания, 1993), валовое содержание нефтепродуктов — в соответствии с ПНДФ 16.1.21-98, концентрация бенз(а)пирена определялась методом газовой хроматографии (Методика, 1996).

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперимент по биоремедиации проводился в теплый период года с 23 июля по 26 октября 2005 г. и продолжался в холодный период вплоть до 9 февраля 2006 г. Основная цель продолжения эксперимента в холодный период состояла в оценке возможности протекания процесса биоремедиации при низких температурах.

Концентрация нефтепродуктов в теплый период изменялась достаточно интенсивно, особенно на начальной стадии эксперимента. Только за первые 24 дня содержание нефти в почве уменьшилось на 74% при скорости разложения 430 мг/кг в сутки (рис. 1, табл. 5). Об активизации процесса биоремедиации свидетельствовало и значительное повышение температуры бурта в этот период. Внесение органических компонентов (торфа, дернины, щепы) при формировании компоста привело к развитию и активизации микрофлоры, что способствовало повышению температуры почвы в компосте до 29°C при максимальной температуре окружающего воздуха 15—22°C. В конце месяца температура компоста стабилизировалась на уровне 29—30°C и сохранялась до середины августа.

В дальнейшем скорость процесса разложения уменьшалась от 134 до 17 мг/кг в сутки. С середины октября, через 83 дня с момента начала эксперимента, концентрация нефтепродуктов оказалась ниже ОДК. В целом за весь теплый период эксперимента (96 дней) разложилось 91% нефти, внесенной в компост. Средняя скорость разложения нефти составила 157 мг/кг в сутки (около 1% от исходной концентрации). В итоге, с 23 июля по 14 октября содержание нефти в компосте снизилось до 1413 мг/кг, что значительно ниже принятой ОДК (2000 мг/кг, см. раздел «Метод и технология»).

К сожалению, в эксперименте не учитывалось испарение нефти. В лабораторных исследованиях по биологической очистке почв было выявлено, что при слабом загрязнении почвы легкой нефтью (случай соответствует условиям полевого эксперимента) испарение нефти может достигать 25—28% (Лабораторные исследования, 2006). Если принять за основу указанный уровень испарения, то можно с уверенностью сказать, что 63—66% нефти непосредственно разложилось под воздействием нефтеокисляющих микроорганизмов.

Зимние наблюдения показали, что процесс разложения НУ продолжался частично и в холодный период года. Остаточная концентрация углеводородов в пробе грунта, отобранного в феврале 2006 г., составила всего 473 мг/кг. Иными словами, к этому времени разложилось 97% от исходного количества нефти. Можно предположить, что наиболее интенсивное понижение концентрации углеводородов проходило в последних числах октября и в ноябре (регулярный мониторинг в этот период не проводился). Тем не менее, за период с 26 октября 2005 г. по 9 февраля 2006 г. концентрация НУ в бурте уменьшилась на 6%, средняя скорость разложения составляла 9 мг/кг в сутки. Отмеченный факт опровергает бытующее мнение о том, что при низких температурах процесс биоремедиации полностью прекращается. Слабое микробиологическое разложение нефти в почве возможно даже при температурах воздуха, близких к нулю. Этому может способствовать снежный покров, создающий тепляющее влияние на почву, а также укрытие грунта пленкой, что имело место в эксперименте.



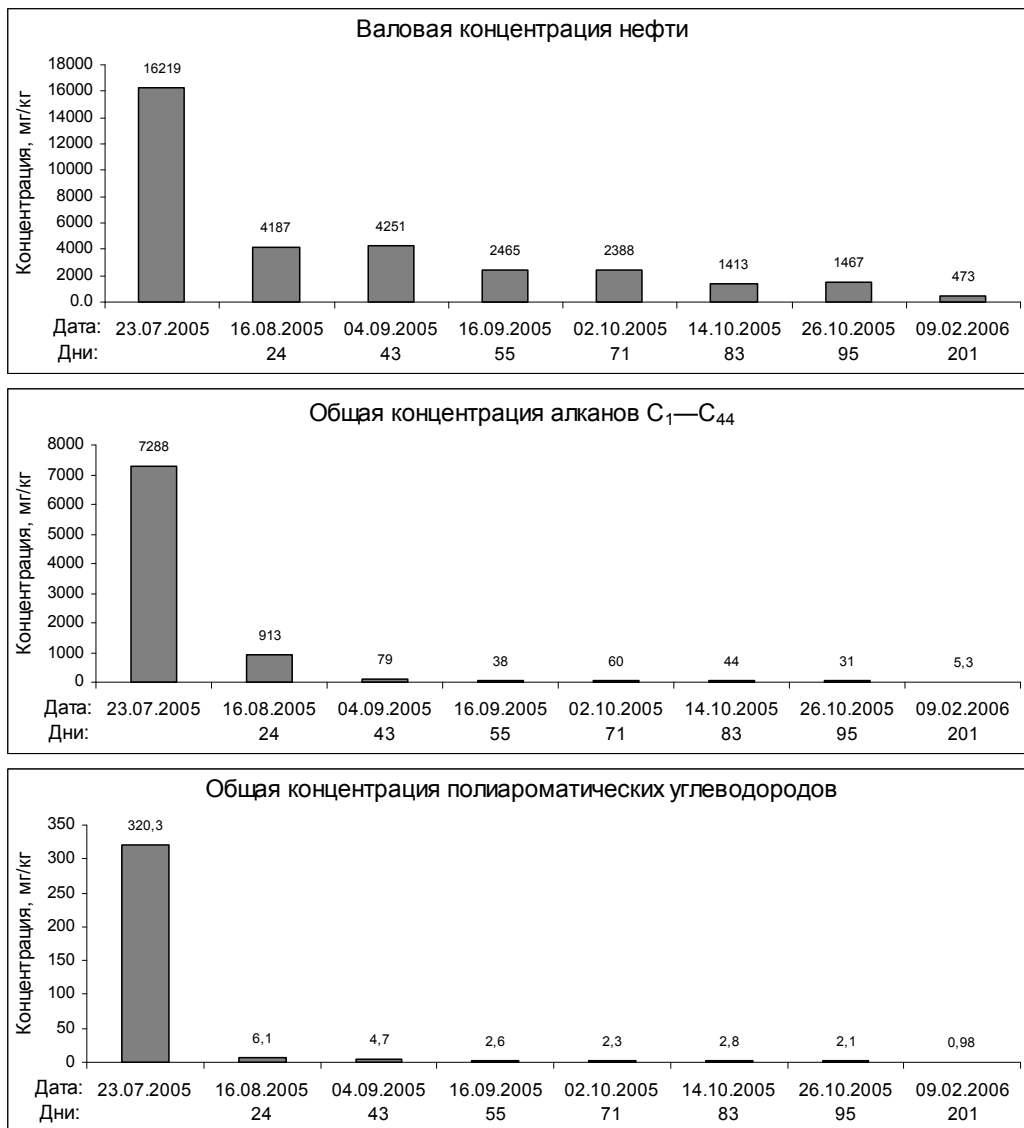


Рисунок 1. Изменение валовой концентрации нефти и ее составляющих в компосте в ходе эксперимента на БКП Чайво

Ранее отмечалось, что показатель API у нефти месторождения Чайво лежит в пределах 46—79 (табл. 4), что свидетельствует о доминировании в ней легких фракций. Поэтому на начальной стадии эксперимента после внесения нефти в компост наблюдалось высокое содержание легких углеводородов от C<sub>2</sub> (этан) до C<sub>7</sub> (гептан), т.е. преобладали светлые нефтепродукты типа бензин-керосин, газойль, легкие солярные, машинные масла. Суммарное содержание алканов через 40 дней после начала эксперимента не превышало 1%, а к концу теплого периода упало до 0,4% от исходного количества (рис. 1).

Таблица 5. Общее содержание НУ в компосте по срокам наблюдений

Срок отбора проб	Концентрация НУ в компосте				Изменение концентрации между сроками, мг/кг	Время разложения, сут.	Скорость разложения, мг/кг в сутки
	Фактические данные		Сглаженные данные*				
	мг/кг	%**	мг/кг	%**			
<b>Теплый период (июль—октябрь)</b>							
23.07.2005	16219	100	16219	100	—	—	—
16.08.2005	4187	25,8	5892	36,3	10327	24	430,3
04.09.2005	4251	26,2	3350	20,6	2542	19	133,8
16.09.2005	2465	15,2	2589	16,0	761	12	63,4
02.10.2005	2388	14,7	2080	12,8	509	16	31,8
14.10.2005	1413	8,7	1410	8,7	670	12	55,8
26.10.2005	1467	9,0	1189	7,3	221	13	17,0
<b>Основные показатели разложения нефти за весь теплый период</b>							
23.07.2005— 26.10.2005	-14752	91,0	-15030	92,7	-15030	96	156,6
<b>Холодный период (ноябрь—февраль)</b>							
09.02.2006	473	2,9	—	—	994	106	9,4
<i>Примечания:</i>							
<i>* в таблице наряду с фактическими данными представлены сглаженные данные для исключения некоторых незначительных выбросов в результатах анализов. Информация в последних трех колонках рассчитана по сглаженным данным. Знак минус означает уменьшение концентрации.</i>							
<i>** % от внесенной нефти;</i>							

Зимние наблюдения показали, что к февралю алканов практически не осталось в компосте (0,07% от исходной концентрации). В первый срок наблюдений (через 24 дня после закладки эксперимента) в компосте резко уменьшилось содержание легких фракций нефтяных углеводородов класса бензин-керосин, что, по-видимому, определялось частичным испарением, а также алканов C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>44</sub>. Во второй срок наблюдений отмечалось уменьшение количества всех углеводородов. Наиболее интенсивно происходила биодegradация светлых нефтепродуктов.

Наряду с алканами достаточно интенсивно разлагались полиароматические углеводороды (ПАУ), особенно в первые 20 дней эксперимента (рис. 1). Их суммарное содержание снизилось с 320,3 мг/кг в начале эксперимента до 2,13 мг/кг к концу теплого периода и до 0,3% зимой, т.е. разложилось 99,3% от исходного количества.

Особое внимание было уделено наиболее токсичному ПАУ бенз(а)пирену, источником которого в почве послужила внесенная нефть, поскольку его содержание в компонентах компоста до формирования бурта не превышало 0,05—0,06 мг/кг. В начале эксперимента после внесения нефти в почву содержание бенз(а)пирена составило 0,60 мг/кг (рис. 2). Колебания его концентрации в теплый период менялись от 0,79 до 0,49 мг/кг. За весь теплый период биоремедиации разложилось только 0,11 мг/кг рассматриваемого ПАУ. Однако, поскольку процесс биоремедиации продолжался и в холодный период, в

последний срок зимнего отбора пробы почвы отмечается понижение его концентрации до 0,15 мг/кг. Это позволяет сделать заключение, что к концу эксперимента содержание бенз(а)пирена стало ниже допустимого норматива для лесных территорий, составляющего 0,2 мг/кг (табл. 3).

Содержание тяжелых металлов и мышьяка в почве было незначительным и не превышало предельно допустимых значений (табл. 6), в связи с чем по этим показателям компост являлся нетоксичным.

В итоге, согласно заключению ЦЛАТИ по Приморскому краю на основании протокола №54 от 14 ноября 2005 г., полученный в результате биоремедиации отход в виде компоста с БКП Чайво компании «Эксон Нефтегаз Лимитед» имеет 5-й класс опасности. Степень токсического воздействия таких отходов на окружающую природную среду низкая. Биопродуктивность природной среды при контакте ее с данным отходом не нарушается (Критерий, 2001).



Рисунок 2. Изменение концентрации бенз(а)пирена (мг/кг) в компосте в ходе эксперимента по биоремедиации нефтезагрязненного грунта на БКП Чайво

Таблица 6. Изменение валового содержания тяжелых металлов и мышьяка в компосте

Срок отбора пробы	Мышьяк, мг/кг	Кадмий, мг/кг	Ртуть, мг/кг	Свинец, мг/кг	Цинк, мг/кг	Медь, мг/кг	Хром, мг/кг	Барий, %
04.09.2005	2,0	0,04	0,032	0,26	29,9	1,41	4,83	0,015
16.09.2005	1,9	0,15	0,026	0,32	34,0	1,73	5,52	0,004
02.10.2005	2,0	0,06	0,006	0,38	24,2	0,97	5,51	0,003
26.10.2005	2,0	0,02	0,032	0,32	4,31	0,19	0,37	0,017
<b>ПДК / ОДК</b>	<b>2,2*</b>	<b>3*</b>	<b>2,1**</b>	<b>32**</b>	<b>100*</b>	<b>50*</b>	<b>100*</b>	<b>3,63***</b>

Примечания:

\* по ГН.2.1.7.020-94,

\*\* по методическим указаниям МУ 2.1.7.730-99,

\*\*\* ОДК определен по фактическому удвоенному фоновому содержанию бария в почвах северного Сахалина.

## ВЫВОДЫ

Впервые в условиях северного Сахалина в рамках проекта «Сахалин–1» был проведен полевой эксперимент по биоремедиации нефтезагрязненного грунта. Результаты эксперимента можно признать в целом успешными. Он показал, что метод биоремедиации является достаточно эффективным при рекультивации нефтезагрязненных почв. Содержание нефти понизилось за 96 дней теплого периода эксперимента на 91% от исходной концентрации. Принимая в качестве ПДК нефти в почве величину 2000 мг/кг, уже на 83-й день эксперимента компостная масса стала «чистой» при содержании нефти 1412 мг/кг. Загрязненная в начале эксперимента почва относилась к 4 классу опасности, т.е. была токсичной. После компостирования класс опасности понизился до 5 (грунт стал нетоксичным). В начале эксперимента прослеживалось относительно слабое разложение бенз(а)пирена. Однако в последний срок зимнего отбора пробы почвы его концентрация понизилась до 0,15 мг/кг. Это позволяет сделать заключение, что содержание бенз(а)пирена в почве в целом достигло уровня ниже допустимого норматива (0,2 мг/кг) для лесных территорий, и ее можно использовать как в лесохозяйственной, так и в водоохранной зонах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи благодарят старшего аналитика ЭНЛ Марину Прокопец, ответственных сотрудников компании Джилла Керра, Фреда Джонса, Кэла Сикстрема за активную поддержку в организации работ, существенную помощь в подготовке, закладке и проведении эксперимента.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Вельков В.В.** Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы // Биотехнология. — 1995. №3, 4. — С. 20—27.
- Временные рекомендации** по разработке и введению в действие нормативов допустимого остаточного содержания нефти и продуктов ее трансформации в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ. Утв. приказом МПР России от 12.09.2004 №574 // Экология производства. — 2004. №3. — С. 75—79.
- ВРД 39-1.13-056-2002.** Технология очистки различных сред и поверхностей, загрязненных углеводородами. Разработан ООО «ВНИГАЗ», ЗАО «Биотек». Согласован Минтопэнерго РФ 10.11.2000, Минприроды РФ 24.05.2001.
- ГН 2.1.7.020-94.** Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). Утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ от 27.12.1994 №13.
- Голодяев Г.П.** Патент №2083667(Russ), 1997.
- Голодяев Г.П. и др.** Патент №2115659(Russ) / Г.П. Голодяев, Т.А. Старовойт, 1998.
- Голодяев Г.П.** Патент №2127310(Russ), 1999.
- Голодяев Г.П.** Патент №2160719(Russ), 2000.
- Голодяев Г.П.** Патент №2182529(Russ), 2002.

- Голодяев Г.П. и др.** Биохимическая оценка почв прибрежной зоны Юга Дальнего Востока от нефтепродуктов / Г.П. Голодяев, Г.И. Иванов. — Владивосток: ДВО АН СССР, 1988. — 37 с.
- Звягинцев Д.Г. и др.** Диагностические признаки различных уровней загрязнения почвы нефтью / Д.Г. Звягинцев, В.С. Гузев, С.В. Левин, Г.И. Селецкий, А.А. Оборин // Почвоведение. — 1989. №1. — С. 72—78.
- Критерий** отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды. Утв. Приказом МПР России от 15.06.2001 №511. — 2001.
- Лабораторные исследования** биологической очистки почв, загрязненных нефтью, в рамках реализации проекта «Сахалин-2». Заключительный отчет. — Владивосток: ООО «РЭА – консалтинг», БПИ ДВО РАН, 2006. — 142 с.
- Методика** определения концентрации полиароматических углеводородов в экстрактах, приготовленных из различных типов твердых отходов, проб воздуха и воды методом газовой хроматографии (ЕРА 8270), 1996.
- Методические рекомендации** по выявлению деградированных и загрязненных земель. Утв. Роскомземом 28.12.1994., Минхознадзором РФ 26.01.1995, Минприроды РФ 15.02.1995.
- Методические указания** по определению As в почвах фотометрическим методом. — М.: ЦИНАО, 1993.
- МУ 2.1.7.730-99.** Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Утверждены Главным гос. санитарн. врачом РФ 07.02.1999.
- Никитина З.И. и др.** Экология микроорганизмов и санация почв техногенных территорий / З.И. Никитина, Г.П. Голодяев. — Владивосток: Дальнаука, 2003. — 179 с.
- ПНДФ 16.1.21-98.** Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02».
- РД 52.18.289-90.** Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, марганца, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
- РД 52.18.595-96.** Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.
- Сводное заключение** Главэкспертизы при Госстрое РФ от 10.03.2004 №163-04/ГГЭ-0145/02 по технико-экономическому обоснованию строительства по проекту «Сахалин-1», 2004.
- Технология очистки** различных сред и поверхностей, загрязненных углеводородами. Разработана ОАО «Газпром», ООО «ВНИИГАЗ», ЗАО «Биотек». Согласовано с МПР РФ (Письмо МПР РФ от 24.05.2001 №НМ-27/3825). — 2001.
- Crude oil analysis** Chayvo 6. — Exxon Research and Engineering, 2002. — 19 p.
- McMillen S.J. et al.** Composting in Cold Climates: Results from Two Field Trials / S.J. McMillen, J.M. Kerr, P.S. Davis, J.M. Bruney, M.E. Moir, P.Q. Nicholson, D. Herauf. — SPE 35878, 1996. — 12 p.
- McMillen S.J. et al.** Lessons Learned on E&P Biotreatment: Landfarming Guidelines, Land Treatment Guidelines, Composting Guidelines / S.J. McMillen, D. Lambertz. — Richmond, California: Chevron Research & Technology Company, 1998. — 179 p.