

Загрязнение почв нефтепродуктами

Проблемы и решения

Автор: профессор О.С.Безуглова

Состояние проблемы

- Одним из негативных последствий интенсификации нефтедобычи является загрязнение почвенного покрова территорий нефтеуглеводородами.
- При попадании нефти и нефтепродуктов в почву происходят глубокие и часто необратимые изменения морфологических, физико-химических, микробиологических свойств почвенного покрова, а иногда и существенная перестройка всего почвенного профиля, что приводит к потере загрязненными почвами плодородия.
- На современном уровне развития нефтедобывающей промышленности исключить ее воздействие на окружающую среду невозможно. В связи с этим возникает необходимость разработки новых и совершенствования существующих технологий восстановления нефтезагрязненных и нарушенных земель.

Немного истории

- В наши дни нефть является важнейшим химическим сырьем и энергетическим источником. В 1962 году ее мировая добыча составила 1.1 миллиарда тонн. Каждый год открывают все новые нефтяные месторождения.
- Достоверно установлено, что уже более 6000 лет назад шумерам, населявшим до вавилонян и ассирийцев территорию между Тигром и Евфратом, был известен вязкий смолообразный нефтяной битум, образующийся из выступившей на поверхность нефти, после того как из нее испарились наиболее летучие части. Шумеры возводили свои постройки из кирпича, изготовленного из смеси песка, глины или гравия и битума (около 35%) . Этот кирпич обладал поразительной прочностью, он применялся для постройки зданий, мостовых - прообраза наших асфальтовых дорог, каналов, для укрепления берегов рек и искусственных водоемов. Жидкую нефть, как показывают археологические раскопки, уже тогда использовали как горючее в светильниках.
- Еще в 18 веке до нашей эры знали нефть и в Китае. Для ее добычи там строились специальные нефтяные колодцы. Китайцы употребляли нефть для освещения, как лекарство и в военных целях. Китайские воины из "огненных повозок" бросали горшки с горящей нефтью в ряды врагов.
- Римляне привозили нефть и битум к себе на родину из военных походов по Малой Азии, и использовали их так же, как и покоренные ими народы. У греков и римлян нефть, кроме того, применялась для военных целей. В 7 веке нашей эры византийцы создали так называемый "греческий огонь", своеобразные снаряды (пакля, пропитанная смесью нефти, смолы, поваренной соли и некоторых др. ингредиентов), погасить которые можно было только засыпав их песком.
- Около 950-го года арабы построили первые установки для перегонки нефти. Они делали перегонные кубы из обожженной глины или свинца.

Общие сведения о составе нефти и нефтепродуктов

- Нефть относится к группе горных осадочных пород. Она обладает одним важным свойством – способностью гореть и выделять тепловую энергию. Среди других горючих ископаемых она имеет наивысшую теплотворную способность.
- Все горючие породы принадлежат к особому семейству, получившему название *каустобиолитов* (от греческих слов «каустос»- горючий, «биос» – жизнь, «литос» – камень, т.е. горючий органический камень).
- В химическом отношении нефть – сложная смесь углеводородов (УВ) и углеродистых соединений. Она состоит из следующих основных элементов:
 - углерод 84—87%
 - водород 12—14%
 - кислород, азот, сера - 1—2%.

Содержание серы может достигать до 3—5%.

В нефти выделяют следующие части:

- ✓ углеводородную,
- ✓ асфальтово-смолистую,
- ✓ порфирины,
- ✓ Серу
- ✓ Золу.

В каждой нефти имеется растворенный газ, который выделяется, когда она выходит на земную поверхность.

Углеводороды нефти

- Главную часть нефти составляют различные по своему составу, строению и свойствам углеводороды, которые могут находиться в газообразном, жидком и твердом состоянии. В зависимости от строения молекул они подразделяются на три класса – **парафиновые, нафтеновые и ароматические**.
- **Парафиновые углеводороды** (общая формула углеводородов этого класса $C_n H_{2n+2}$) в нефти могут быть представлены газами, жидкостями и твердыми кристаллическими веществами. Они по-разному влияют на свойства нефти: газы понижают вязкость и повышают упругость паров; жидкие парафины хорошо растворяются в нефти только при повышенных температурах, образуя гомогенный раствор; твердые парафины также хорошо растворяются в нефти, образуя истинные молекулярные растворы. Парафиновые УВ легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент.
- **Нафтеновые УВ** (циклические, или алициклические) имеют циклическое строение ($C/C_n H_{2n}$), а именно состоят из нескольких групп $-CH_2-$, соединенных между собой в кольчатую систему. В нефти содержатся преимущественно нафтены, состоящие из пяти или шести групп CH_2 . Все связи углерода и водорода здесь насыщены, поэтому нафтеновые нефти обладают устойчивыми свойствами. По сравнению с парафинами, нафтены имеют более высокую плотность и меньшую упругость паров и имеют лучшую растворяющую способность.
- **Ароматические УВ** (арены) представлены формулой $C_n H_n$, наиболее бедны водородом. Молекула имеет вид кольца с ненасыщенными связями углерода. Простейшим представителем данного класса углеводородов является бензол $C_6 H_6$. Для ароматических УВ характерны большая растворяемость, более высокая плотность и температура кипения.

Другие компоненты нефти

- Асфальтово-смолистая часть нефти представляет собой вещество темного окраса, которое частично растворяется в бензине.
- Растворившаяся часть – асфальтены. Они обладают способностью набухать в растворителях, а затем переходить в раствор. Растворимость асфальтенов в смолисто-углеродных системах возрастает с уменьшением концентрации легких УВ и увеличением концентрации ароматических углеводородов.
- Смола не растворяется в бензине и является полярным веществом с относительной молекулярной массой 500-1200. В них содержатся основное количество кислородных, сернистых и азотистых соединений нефти.
- Асфальто-смолистые вещества и другие полярные компоненты являются поверхностно-активными соединениями нефти и природными стабилизаторами водонефтяных эмульсий.
- Порфиринами называют особые азотистые соединения органического происхождения. Предполагают, что они образовались из гемоглобина животных и хлорофилла растений. Эти соединения разрушаются при температуре 200-250°C.
- Сера широко распространена в нефтях и углеводородном газе и содержится как в свободном состоянии, так и в виде соединений (сероводород, меркаптаны).
- Зольная часть представляет собой остаток, образующийся при сжигании нефти. Это различные минеральные соединения, чаще всего железо, никель, ванадий, иногда соли натрия.

Главные источники загрязнения почвы нефтепродуктами

- разливы нефти и НП в результате аварий трубопроводов (при одном порыве нефтепровода выбрасывается в среднем 2 т нефти, что выводит из строя 1000 м³ земли)
- на нефтегазодобывающих предприятиях: возникновение газовых и нефтяных фонтанов, самовозгорание газа, выбросы подземных высокоминерализированных вод, сброс загрязненных сточных вод на рельеф, разлив буровой жидкости, ликвидация амбаров, разлив метанола, поступающего от установки регенерации, складированиешламообразных отходов, диффузная миграция газа, излив пластовой смеси, выброс продуктов сгорания топлива и т. д;
- на нефте- и газотранспортных предприятиях: разлив углеводородного конденсата, ингибиторов коррозии, газопроводов, разлив турбинного топлива, метанола, органических кислот, поверхностно-активных веществ (ПАВ), смазочных компрессорных масел;
- на нефтегазоперерабатывающих предприятиях: разлив и утечки конденсата и смазочных масел, а также химреагентов (метанола, диэтиленгликоля, диэтаноламина и др.).



ПДК

- Предельно допустимые концентрации нефти в почвах не разработаны!!!
- ПДК отдельных нефтепродуктов зависят от вида нефтепродуктов (НП) и составляет для почвы бензин - 0,1 мг/кг;
- бензол – 0,3 мг/кг,
- толуол – 0,3 мг/кг,
- ксилол – 0,3 мг/кг (Саксонов и др., 2005).
- Минимальный уровень содержания нефтепродуктов в почвах и грунтах, выше которого наступает ухудшение качества природной среды, рассматривается как верхний безопасный уровень концентрации (ВБУК) (Пиковский, 1993). ВБУК нефтепродуктов в почвах зависит от сочетания многих факторов, таких как тип, состав и свойства почв и грунтов, климатические условия, состав нефтепродуктов, тип растительности, тип землепользования и др.
- Эти нормы должны различаться в зависимости от климатических условий и типов почвообразования.

- При установлении ОДК следует различать: 1) НП лёгкие (бензин, керосин, дизельное топливо и конденсат) и 2) Н и НП тяжёлые (мазут, смазочные масла и битумы). Лёгкие НП в значительной степени разлагаются и испаряются ещё на поверхности почвы, легко смываются водными потоками. При этом путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40% лёгких фракций нефти.
- Тяжёлые Н и НП, содержащие значительное количество смол, асфальтенов и тяжёлых металлов, оказывают не только токсичное воздействие на организмы, но и существенно изменяют водно-физические свойства почв. Обволакивая корни растений, тяжёлые Н и НП резко снижают поступление влаги, что приводит к гибели растения. Эти вещества малодоступны микроорганизмам, процесс их деструкции идёт очень медленно, иногда десятки лет. Поэтому ОДК нефти и тяжёлых НП в почвах должны быть ниже, чем для лёгких фракций.
- Как показал эксперимент, большая часть лёгких фракций НП (40-70%) разлагается, испаряется и рассеивается уже в первые недели и месяцы пребывания в почве. Если в среднем принять количество лёгких фракций в тяжёлых НП (нефти, мазуты, смазочные масла, битумы) меньше 30%, а в лёгких НП (бензин, керосин, дизельное топливо) – от 30 до 90%, то получается, что лёгких фракций в среднем в два раза больше в лёгких НП. Тогда естественно предположить, что при попадании одних и тех же объёмов этих двух групп нефтепродуктов и нефти в почву самоочищение почв будет происходить в два раза быстрее в случае лёгких нефтепродуктов, чем тяжёлых НП. Исходя из этого, ОДК лёгких НП для почв с низкой способностью к самоочищению можно принять за 2000 мг/кг, со средней – 4000 мг/кг, а с высокой способностью к самоочищению – за 8000 мг/кг.
- Вполне понятно, что для точного выбора ОДК, на который надо ориентироваться при проведении экологических анализов на содержание НП, следует пользоваться такими аналитическими методиками, которые позволяли бы не только определить суммарное количество НП, но и установить их состав, что возможно лишь с помощью газовой хроматографии.

Показатели степени загрязненности земель нефтью

Группа ландшафтно-геохимических районов	Степень загрязнения	Процент остаточной нефти в гумусовом горизонте почвы в первые недели после загрязнения	Степень отмирания растительности в следующем за загрязнением вегетативном периоде	
			травы	древесная растительность
Мерзлотно-тундрово-таежные	умеренная	менее 0,5-1%	неполное	не более 50%
	сильная	более 1%	полное	более 50%
Таежно-лесные	умеренная	менее 3%	неполное	не более 75%
	сильная	более 3%	полное	более 75%
Степные	умеренная	менее 6%	неполное	не более 75%
	сильная	более 6%	полное	более 75%

Относительная степень нарушенности почв, содержащих различные количества нефти (McGill, 1977)

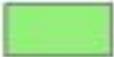
Степень нарушенности	Содержание нефти в почве, мг/кг сухой почвы
От легкой до умеренной: отсутствие каких-либо специальных мер отмечается некоторое временное ослабление роста растительности	5000-20000
От умеренной до высокой: нормально развиваться способны лишь некоторые виды растений; восстановление почв возможно в течение трех лет; без рекультивации восстановление потребует в 2-3 раза больше времени	20000-50000
От высокой до очень высокой: нефть фронтально пропитывает почву на глубину 10 см; лишь немногие растения выживают; при рациональной рекультивации восстановление почвы займет 20 и более лет	Свыше 50000

Требования к качеству очистки сточных вод, используемых в оборотных системах водоснабжения

Показатель	Значение показателя
Взвешенные вещества, мг/л, не более	20
Нефтепродукты, мг/л, не более	15
Водородный показатель (рН)	6,5-8,5
Общее солесодержание, мг/л, не более	2000
Хлориды, мг/л, не более	350
Сульфаты, мг/л, не более	500
БПК, мг/л, не более 5	20
ХПК, мг/л	35

Загрязнение почвенного покрова г. Дубны нефтепродуктами



-  Наиболее благоприятный районы (< 0,5 ПДК)
-  Благоприятные районы (0,5 – 1 ПДК)
-  Районы ухудшения экологической ситуации (> 1 ПДК)

Загрязнение нефтью и НП почв г. Москвы

- Поступление в почву компонентов нефти и нефтепродуктов вызывает изменение физических, химических и биологических свойств и характеристик почвы, что приводит к снижению и даже полной утрате почвенного плодородия. Кроме того, углеводороды нефти способны образовывать в процессе трансформации токсичные соединения, обладающие канцерогенной, тератогенной и мутагенной активностью. Разложение нефтепродуктов почвенными бактериями происходит крайне медленно.
- Содержание нефтепродуктов в исследуемых почвах варьирует в широких пределах – от 5 до 5100 мг/кг. В 53% проб, отобранных в 2008 г., концентрации превышают норматив (**300 мг/кг**).
- На площади города наблюдается чередование участков с загрязненными и незагрязненными почвами. Участки с повышенными концентрациями загрязнителя располагаются в основном вблизи границ Центрального административного округа, а также к северо-западу, востоку и юго-востоку от него, это связано с наличием множества источников поступления в окружающую среду (автотранспорт, промышленные предприятия). Незагрязненные почвы распространены преимущественно на периферии города, особенно в пределах южного и западного секторов и Лосиногостинского острова, а также в виде более мелких участков по всей его территории.
- Среднее содержание нефтепродуктов в почвах составляет 754 мг/кг, т.е. в 2,5 раза выше ПДК. Среднее содержание в почве всех округов, за исключением Северо-Западного, также выше ПДК. Максимальные средние концентрации установлены в почве округов ВАО и ЮВАО, в меньшей мере округов ЦАО и ЗАО, минимальные – в почве СЗАО.
- Из функциональных зон наиболее высокие содержания нефтепродуктов зафиксированы в промзонах, несколько меньше на селитебных территориях и территориях, не вовлеченных в хозяйственную деятельность (пустыри). Не загрязнены почвы природных, национальных, дендрологических парков и ботанических садов – среднее содержание ниже ПДК.

Методы контроля

- При количественных оценках уровня нефтяных загрязнений наибольшее распространение получили методы инфракрасной спектрофотометрии, ультрафиолетовой люминесценции, газовой и газожидкостной хроматографии.
- Для ИК-анализа углеводородов используют диапазон от 0,7 до 25 мкм, который обычно подразделяют на три области: ближнюю – 0,7-2,5 мкм, область основных частот – 2,6-6 мкм, дальнюю – 6-25 мкм.
- Наиболее широко используется область основных частот. Нормативные документы по анализу суммарного загрязнения окружающей среды нефтепродуктами с ИК-спектроскопическим окончанием регламентируют проведение измерений в интервале длин волн 3,3-3,5 мкм. Стандартная смесь, содержащая 37,5% изооктана, 37,5% цетана, 25% бензола, предназначена для калибровки приборов в этой области (Проскураков, 1995).
- Дальняя ИК-область используется в основном для идентификации источника загрязнения, а также для определения типов нефтей по показателю ароматизированности и для структурно-группового анализа (Проскураков, 1995).
- Пробоподготовка для ИК-детектирования не вызывает сложностей. Анализ требует малого количества вещества любой молекулярной массы в любом агрегатном состоянии. После анализа вещество остается неизменным (Саксонов и др., 2005). Принципиально новым шагом явилось создание лабораторных ИК-спектрометров на основе Фурье-преобразования. Большинство отечественных нефтепродуктов проводят измерение концентраций нефтяных загрязнений на одной длине волны. Следует выделить прибор ИКАН-1, в котором предусмотрена возможность установки любой длины волны в диапазоне от 1,85 до 3,5 мкм с индикацией ее значения на цифровом табло. Это дает принципиально новую возможность проводить анализ многокомпонентных смесей на нескольких длинах волн.

Люминесцентные методы

- Существующие люминесцентные методы оценки нефтяного загрязнения характеризуются высокой экспрессностью и чувствительностью. Они позволяют определять микроэлементы, а также суммарное содержание загрязняющих органических веществ и индивидуальных органических соединений.
- Приборы для люминесцентного анализа могут быть разделены на две группы: флуориметры и спектрофлуориметры. В флуориметрах используют светофильтры, а в спектрофлуориметрах – дифракционные решётки.
- В нашей стране наибольшее распространение получил люминесцентно-фотометрический анализатор «Флюорат-0,2». В этом приборе источником возбуждения люминесценции служит газоразрядная лампа (для измерения нефтепродуктов - ксеноновая). Несмотря на высокую чувствительность люминесцентного метода, при использовании приборов типа «Флюорат-0,2» для измерения суммарного содержания НП возникает проблема калибровки прибора по стандартному раствору, что необходимо для получения достоверных данных. Однако, до настоящего времени такой стандартный раствор для люминесцентных методов отсутствует.
- В результате при измерениях «тяжёлых» НП (мазут и прочие) прибор может дать погрешность до 40-50%, а при определении «лёгких» НП (бензин и прочее) результаты измерений концентрации могут быть занижены в несколько раз. Следует отметить, что в европейских странах ультрафиолетовые методы анализа применяются мало (Берне и др., 1997).

- Наиболее перспективными для мониторинга нефтепродуктов с одновременной идентификацией и расшифровкой химического состава являются методы газовой, газожидкостной или высокоэффективной жидкостной хроматографии. Наиболее распространён газохроматографический метод, особенно в сочетании с ИК-спектрометрией, позволяющий определять индивидуальные компоненты в смеси нефтепродуктов, что делает этот метод анализа незаменимым при установлении источника загрязнения почв, идентификации веществ нефтяного происхождения в процессе биodeградации, при исследовании процессов разрушения нефтепродуктов.
- Однако при выполнении массовых анализов его использование ограничено низкой производительностью и высокой стоимостью аналитических работ.

- В основе всех предложенных методов лежит извлечение нефти и нефтепродуктов из проб органическими растворителями. Почва является очень трудным объектом анализа, поскольку её органическая часть довольно сложна и разнообразна по составу. Поэтому при выборе растворителя необходимо учитывать сложный химический состав, как определяемого вещества – нефтепродукта, так и исследуемого объекта – почвы (Почвенно-экологический..., 1994).
- Многие авторы отдают предпочтение гексану. Химические свойства гексана благоприятны для количественного извлечения нефтепродуктов из почвы. Этот растворитель используют для разработки ускоренных вариантов метода оценки степени загрязнения почв нефтью. Данная методика определения нефти и НП в почве основана на их экстракции из почвы при конденсации кипящего гексана в аппарате Сокстек.
- Содержание нефтепродуктов в экстрактах определяют гравиметрическим методом после отгонки растворителя. В модельных опытах была изучена полнота экстракции нефти в зависимости от времени взаимодействия нефти и почвы. Установлено, что даже в первый день после добавления гексан извлекает всего 60-75% внесённого количества. Со временем степень извлечения имеет тенденцию к снижению (Почвенно-экологический..., 1994).
- По результатам хроматографического исследования анализа гексанового экстракта было показано, что гексан не извлекает гуминовые кислоты и другие неспецифические вещества почв. В тоже время гексан растворяет все группы углеводов, за исключением асфальтенов и высокомолекулярных смол, содержание которых в нефтепродуктах обычно не превышает 2% (Почвенно-экологический..., 1994).
- К настоящему времени создано множество методик и приборов для экологического мониторинга нефтей и нефтепродуктов. Однако вопрос о разработке наиболее оптимальных методов их определения и идентификации нельзя считать закрытым, поскольку у каждого метода есть свои преимущества и недостатки. К тому же, само понятие «нефтепродукт» весьма расплывчато, особенно с учётом непостоянства и разнообразия состава нефтей и нефтепродуктов. Необходим мониторинг нефтепродуктов с одновременной идентификацией и расшифровкой его химического состава.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.

Реакция мезофауны и микроорганизмов

- Происходит массовая гибель почвенной мезофауны: через три дня после аварии большинство видов почвенных животных полностью исчезает или составляет не более 1% контроля. Наиболее токсичными для них оказываются **легкие фракции** нефти.
- Комплекс почвенных микроорганизмов после кратковременного ингибирования отвечает на нефтяное загрязнение повышением валовой численности и усилением активности. Прежде всего, это относится к углеводородоокисляющим бактериям, количество которых резко возрастает относительно незагрязненных почв. Развиваются “специализированные” группы, участвующие на разных этапах в утилизации УВ.
- Максимум численности микроорганизмов соответствует горизонтам ферментации и снижается в них по профилю почв по мере уменьшения концентраций УВ. Основной “взрыв” микробиологической активности падает на второй этап естественной деградации нефти.
- В процессе разложения нефти в почвах общее количество микроорганизмов приближается к фоновым значениям, но численность нефтеокисляющих бактерий еще долгое время превышает те же группы в незагрязненных почвах (южная тайга 10—20 лет).

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.

Реакция фотосинтезирующих организмов

- Изменение экологической обстановки приводит к подавлению фотосинтезирующей активности растительных организмов. Прежде всего, это сказывается на развитии почвенных водорослей: от их частичного угнетения и замены одних групп другими до выпадения отдельных групп или полной гибели всей альгофлоры. Особенно значительно ингибирует развитие водорослей сырая нефть и минеральные воды.
- Изменяются фотосинтезирующие функции высших растений, в частности злаков. Эксперименты показали, что в условиях южной тайги при высоких дозах загрязнения - более 20 л/м² растения и через год не могут нормально развиваться на загрязненных почвах.

Загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами.

Влияние на биохимические показатели ПОЧВЫ

- Исследования показали, что в загрязненных почвах снижается активность большинства почвенных ферментов. При любом уровне загрязнения ингибируются гидролазы, протеазы, нитратредуктазы, дигидрогеназы почв, несколько повышается уреазная и каталазная активности почв.
- Дыхание почв также чутко реагирует на нефтяное загрязнение. В первый период, когда микрофлора подавлена большим количеством УВ, интенсивность дыхания снижается, с увеличением численности микроорганизмов интенсивность дыхания возрастает.

*Влияние нефтепродуктов на активность каталазы в чернозёме
обыкновенном карбонатном ($t_{st} = 2.23$ при $n = 12$; $P = 0.95$)*

Вариант	1 сутки после загрязнения		После внесения препарата «Тамир»							
			1 сутки		7 суток		14 суток		30 суток	
	М	td	М	td	М	td	М	td	М	td
Контроль	8.4	-	8.0	-	8.2	-	8.4	-	8.9	-
Мазут	8.1	-	4.9	2.95	4.4	2.44	5.0	3.17	6.5	2.15
Бензин	3.9	3.48	3.8	3.51	3.9	3.48	4.0	3.7	4.5	2.95
Диз.топлив	4.2	10.1	3.6	3.62	3.8	3.27	4.4	2.95	5.3	2.83
Маш.масло	5.4	3.55	3.1	3.20	2.8	3.75	3.3	3.48	3.5	3.5
Бензин + мазут	3.1	3.15	4.2	2.83	4.2	2.9	4.5	10.5	4.6	10.7

Естественная трансформация нефти в почве

Выделяют следующие наиболее общие этапы трансформации нефти:

1. Физико-химическое и частично микробиологическое разрушение алифатических УВ.
2. Микробиологическое разрушение низкомолекулярных структур разных классов, новообразование смолистых веществ.
3. Трансформация высокомолекулярных соединений – смол, асфальтенов, полициклических УВ.

В соответствии с этапами биodeградации происходит регенерация биоценозов.

Процессы идут разными темпами на разных ярусах экосистем.

Скорость восстановления уменьшается в ряду:



Наиболее сильная вспышка микробиологической активности приходится на второй этап биodeградации нефти.

При последующем снижении численности всех групп микроорганизмов до контрольных значений, численность углеводородокисляющих организмов на многие годы остается аномально высокой по сравнению с контролем (до 20 лет).

Пути и факторы трансформации нефти в почве

Самоочищение почвы идет несколькими путями.

- Испарение легких фракций
- Минерализация нефти
- Физический вынос водными потоками
- Лимификация (превращение в нерастворимые в нейтральных органических растворителях продукты микробиологического метаболизма).
- Главный абиотический фактор трансформации – ультрафиолетовое излучение. Фотохимические процессы могут разлагать даже наиболее стойкие полициклические УВ за несколько часов.

Соотношение этих факторов самоочищения зависит от почвенно-климатических условий, состава и свойств самой нефти и глубины ее проникновения в почву.

Оценка последствий загрязнения нефтью

Оценивать последствия нефтяного загрязнения необходимо с учетом конкретного сочетания трех групп факторов:

- 1) сложность, уникальная поликомпонентность состава нефти, находящегося в состоянии постоянного изменения;
- 1) сложность, гетерогенность состава и структуры любой экосистемы, находящийся в процессе постоянного развития и изменения;
- 1) многообразие и изменчивость внешних факторов, под воздействием которых находится экосистема: температура, давление, влажность, состояние атмосферы, гидросферы и

Методы ликвидации нефтяных загрязнений почвы (Колесниченко, 2004)

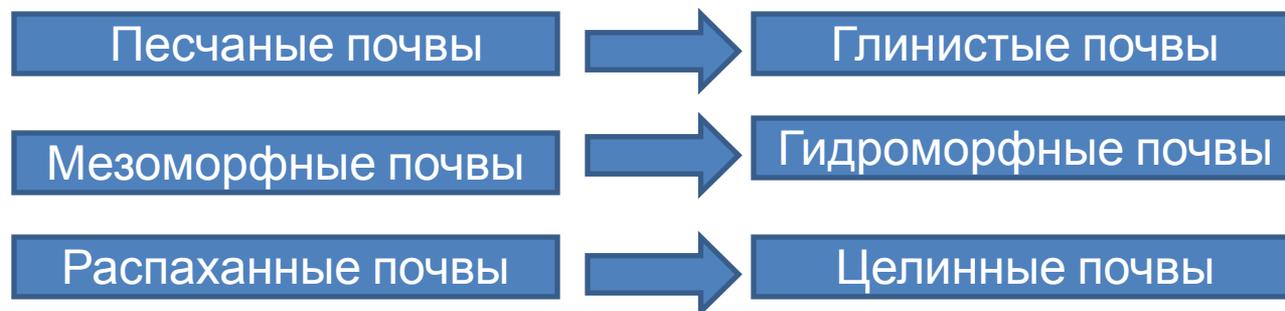
Методы	Способы ликвидации	Особенности применения
Механические	Обвалка пятна, откачка нефти в ёмкости	Первичные мероприятия при крупных разливах при наличии соответствующей техники и резервуаров (проблема очистки почвы при просачивании нефти в грунт не решается)
	Замена почвы	Вывоз почвы на свалку для естественного разложения
Физико-химические	Сжигание	Экстренная мера при угрозе прорыва нефти в водные источники. В зависимости от типа нефти и нефтепродукта уничтожается от 50 до 70% разлива, остальная часть просачивается в почву. Из-за недостаточно высокой температуры в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти; землю после сжигания необходимо вывозить на свалку
	Предотвращение возгорания	При разливе легковоспламеняющихся продуктов в цехах, жилых кварталах, на автомагистралях, где возгорание опаснее загрязнения почвы; изолируют разлив сверху противопожарными пенами или засыпают сорбентами
	Промывка почвы	Проводится в промывных барабанах с применением ПАВ, промывные воды отстаиваются в гидроизолированных прудах или ёмкостях, где впоследствии проводятся их разделение и очистка
	Дренажирование почвы	Разновидность промывки почвы на месте с помощью дренажных систем; может сочетаться с использованием нефтеразлагающих бактерий
	Экстракция растворителями	Обычно проводится в промывных барабанах летучими растворителями с последующей отгонкой их остатков паром
	Сорбция	Разливы на сравнительно твёрдой поверхности (асфальт и т.д.) засыпают сорбентами
	Термическая десорбция	Проводится редко при наличии соответствующего оборудования, позволяет получать полезные продукты вплоть до мазутных фракций
Биологические	Биоремедиация	Применяют нефтеразрушающие микроорганизмы. Необходима запашка культуры в почву. Периодические подкормки растворами удобрений, ограничение по глубине обработки, температуре почвы (выше 15°C), процесс занимает 2-3 сезона
	Фиторемедиация	Устранение остатков нефти путём высева нефтестойких трав (клевер ползучий, щавель, осока), активизирующих микрофлору, является окончательной стадией рекультивации

Прогноз деградации

М.А. Глазовская и др. (1985) установили, что опасность загрязнения и возможность самоочищения почв от продуктов нефтедобычи в отдельных зонах и областях страны различаются. Ими были установлены следующие закономерности:

Опасность остаточного накопления нефтепродуктов возрастает с юга на север.

В пределах отдельных биоклиматических зон опасность возрастает:



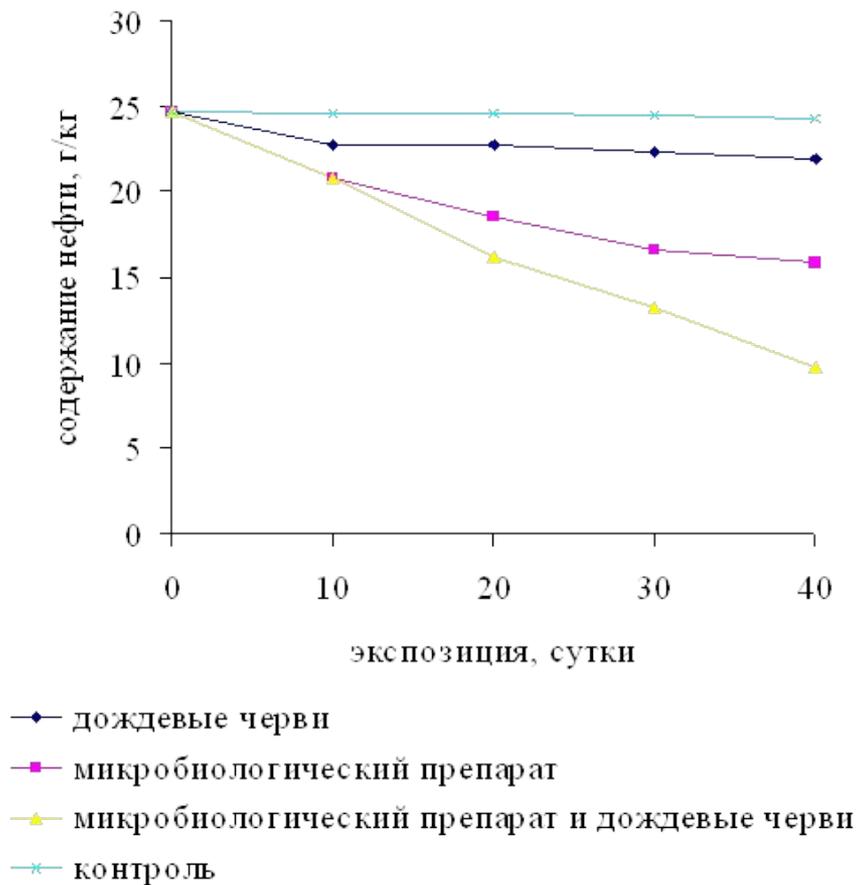
При составлении прогнозов деградации авторы рекомендуют пользоваться понятием КЛГС - каскадной ландшафтно-геохимической системы. КЛГС - это совокупность местных ландшафтов, находящихся в одном бассейне стока на разных гипсометрических уровнях и связанных между собой потоками вещества, энергии и информации. Прогноз для любого района необходимо строить с учетом всей КЛГС.

Приемы ускорения процесса восстановления почвы после нефтезагрязнения

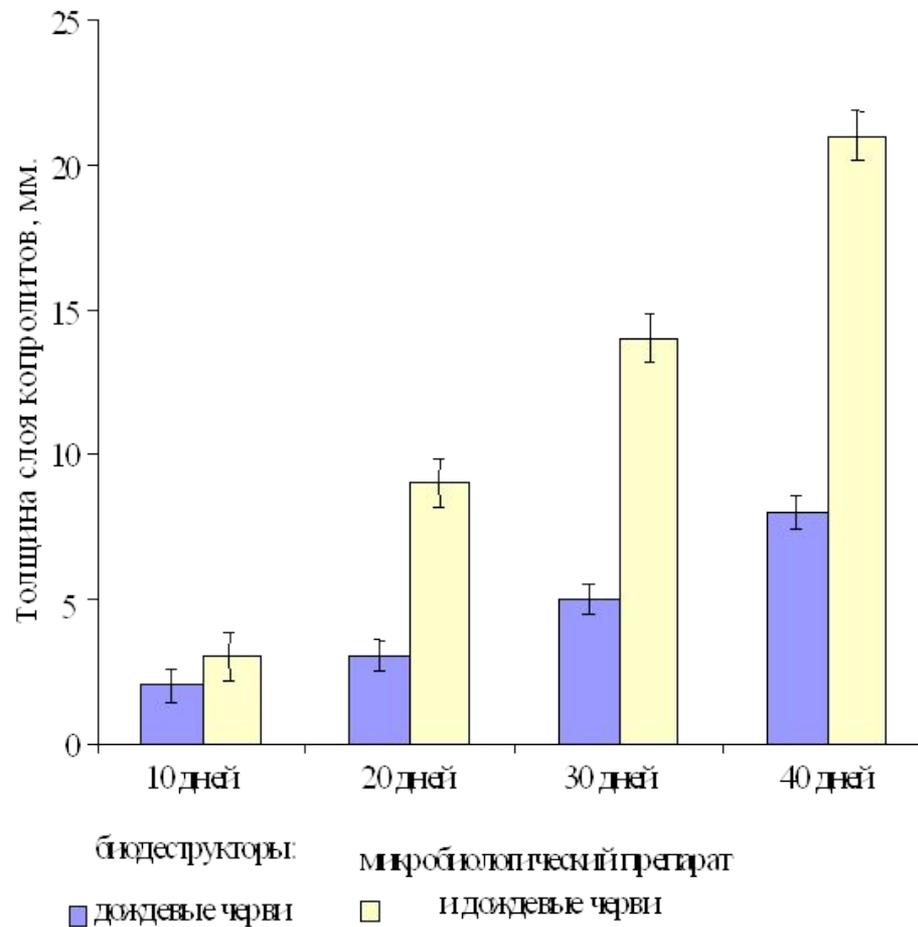
Благоприятное влияние оказывают на биodeградацию нефти гуминовые препараты как в присутствии аборигенной микрофлоры, так и при использовании специализированных бактерий-нефтедеструкторов (микробиологический препарат Родер): на фоне аборигенной микрофлоры содержание нефти при внесении ГП снижалось на 25%, а для на фоне биопрепарата Родер – на 30%.

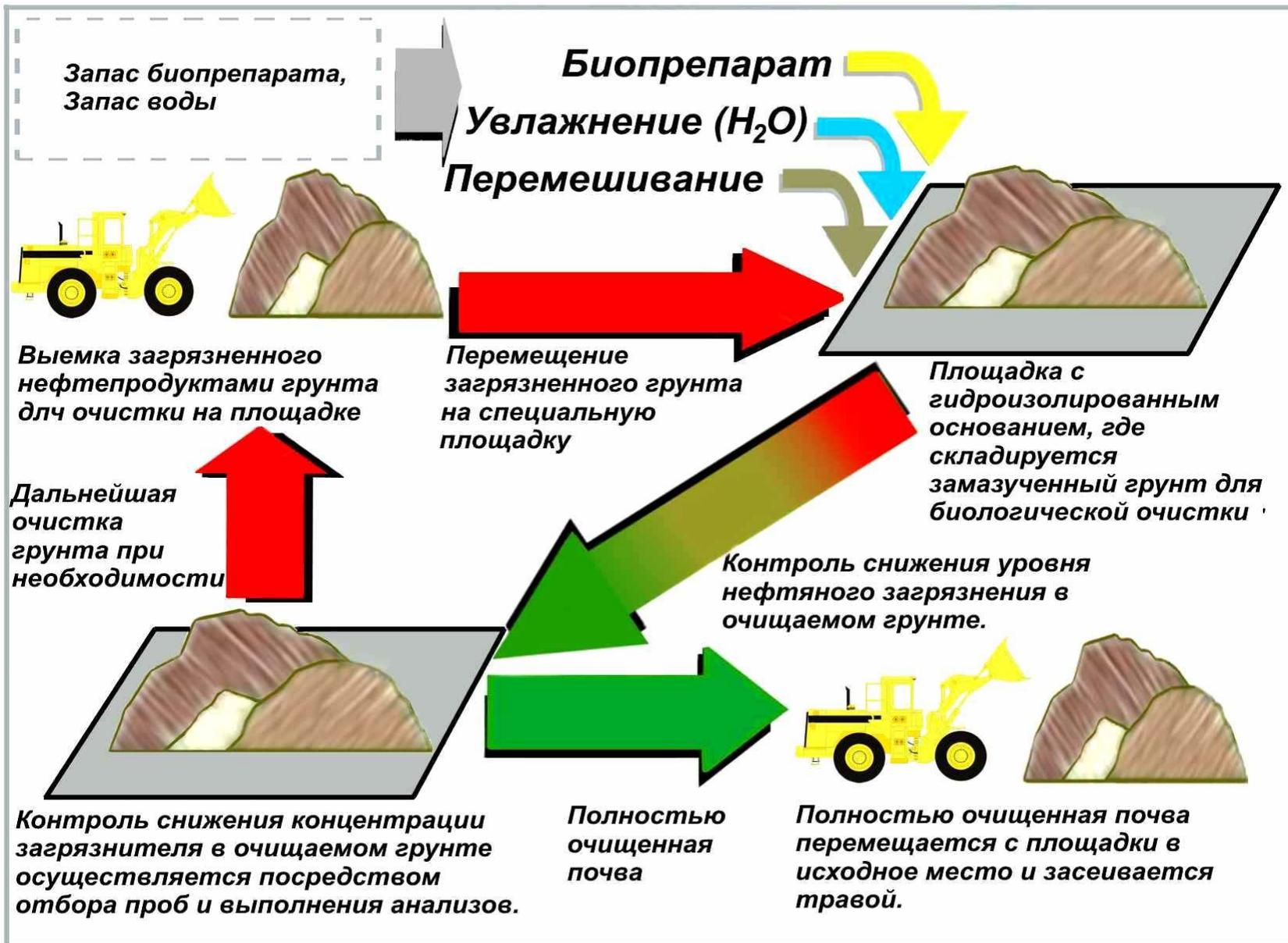
Биопрепарат «Тамир» способствовал снижению токсичности нефтепродуктов за счёт поставки в почву полезной микрофлоры и улучшения биологической обстановки в загрязнённой почве.

Влияние различных биодеструкторов на содержание нефти в почве (Стом, Матвеева и др., 2006)



Толщина слоя копролитов на поверхности нефтезагрязненных субстратов





Оценка размера вреда

- Приказ Минприроды от 8 июля 2010 года "Об утверждении методики исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды».
- Методика предназначена для исчисления в стоимостной форме размера вреда, нанесенного почвам в результате нарушения законодательства Российской Федерации в области охраны окружающей среды, а также при возникновении аварийных и чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера.
- Методика применяется при исчислении размера вреда, причиненного в результате: химического загрязнения почв в результате поступления в почвы химических веществ, приводящего к нарушению нормативов качества окружающей среды для почв, включая нормативы предельно (ориентировочно) допустимых концентраций химических веществ в почвах; несанкционированного размещения отходов производства и потребления; порчи почв в результате самовольного (незаконного) перекрытия поверхности почв, а также почвенного профиля искусственными покрытиями или линейными объектами.

Исчисление в стоимостной форме размера вреда, причиненного почвам как объекту охраны окружающей среды, осуществляется по формуле:

$$\text{УЩ} = \text{УЩзагр} + \text{УЩотх} + \text{УЩпорч}, (1)$$

где:

УЩзагр - размер вреда при химическом загрязнении почв, который рассчитывается в соответствии с пунктом 5 настоящей Методики (руб.);

УЩотх - размер вреда в результате несанкционированного размещения отходов производства и потребления, который рассчитывается в соответствии с пунктом 9 настоящей Методики (руб.);

УЩпорч - размер вреда при порче почв в результате самовольного (незаконного) перекрытия поверхности почв, а также почвенного профиля искусственными покрытиями и (или) линейными объектами, который рассчитывается в соответствии с пунктом 10 настоящей Методики (руб.).

5. Исчисление в стоимостной форме размера вреда при химическом загрязнении почв осуществляется по формуле:

$$\text{УЩзагр} = \text{СХВ} \times S \times K_r \times K_{исх} \times T_x, (2)$$

где: УЩзагр - размер вреда (руб.);

- СХВ - степень химического загрязнения, которая рассчитывается как соотношение (С) фактического содержания *i*-го химического вещества в почве к нормативу качества окружающей среды для почв определяется по формуле (3): $C = \sum X_i / X_n$, где: X_i - фактическое содержание *i*-го химического вещества в почве (мг/кг); X_n - норматив качества окружающей среды для почв (мг/кг).
- S - площадь загрязненного участка (кв. м);
- K_r - показатель в зависимости от глубины химического загрязнения или порчи почв, который рассчитывается в соответствии с пунктом 7 настоящей Методики;
- $K_{исх}$ - показатель в зависимости от категории земель и целевого назначения, на которой расположен загрязненный участок, рассчитывается в соответствии с пунктом 8 настоящей Методики;
- T_x - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту окружающей среды, при химическом загрязнении почв, определяется согласно приложению 1 к настоящей Методике (руб./кв. м).
- При отсутствии установленного норматива качества окружающей среды для почв (для конкретного химического вещества) в качестве значения X_n применяется значение концентрации этого химического вещества на сопредельной территории аналогичного целевого назначения и вида использования, не испытывающей негативного воздействия от данного вида нарушения.
- При значении (С) менее 5 СХВ принимается равным 1,5; при значении (С) в интервале от 5 до 10 СХВ принимается равным 2,0; при значении (С) в интервале от более 10 до 20 СХВ принимается равным 3,0; при значении (С) в интервале от более 20 до 30 СХВ принимается равным 4,0; при значении (С) в интервале от более 30 до 50 СХВ принимается равным 5,0; при значении (С) более 50 СХВ принимается равным 6,0.

- Показатель в зависимости от глубины химического загрязнения или порчи почв (Kr) рассчитывается в соответствии с фактической глубиной химического загрязнения или порчи почв.
- При глубине химического загрязнения или порчи почв до 20 см (Kr) принимается равным 1; до 50 см (Kr) принимается равным 1,3; до 100 см (Kr) принимается равным 1,5; до 150 см (Kr) принимается равным 1,7; более 150 см (Kr) принимается равным 2,0.
- 8. Показатель в зависимости от категории земель и целевого назначения (Kисх) определяется исходя из категории земель и целевого назначения.
- Для земель особо охраняемых территорий (Kисх) равен 2; для мохово-лишайниковых оленьих и лугово-разнотравных горных пастбищ в составе земель всех категорий (Kисх) равен 1,9; для водоохраных зон в составе земель всех категорий (Kисх) равен 1,8; для сельскохозяйственных угодий в составе земель сельскохозяйственного назначения (Kисх) равен 1,6; для облесенных территорий в составе земель всех категорий (Kисх) равен 1,5; для земель населенных пунктов (за исключением земельных участков, отнесенным к территориальным зонам производственного, специального назначения, инженерных и транспортных инфраструктур, военных объектов) (Kисх) равен 1,3; для остальных категорий и видов целевого назначения (Kисх) равен 1,0.
- Если территория одновременно может быть отнесена к нескольким видам целевого назначения, приведенным в таблице, то в расчетах используется коэффициент Kисх с максимальным значением.

9. Исчисление в стоимостной форме размера вреда в результате несанкционированного размещения отходов производства и потребления осуществляется по формуле:

$$\text{УЩотх} = \sum_n (M_i \times \text{Тотх}) \times \text{Кисх}, \text{ где}$$

- УЩотх - размер вреда (руб.); M_i - масса отходов с одинаковым классом опасности (тонна);
- n - количество видов отходов, сгруппированных по классам опасности в пределах одного участка, на котором выявлено несанкционированное размещение отходов производства и потребления;
- Кисх - показатель в зависимости от категории земель и целевого назначения, на которой расположен загрязненный участок, рассчитывается в соответствии с пунктом 8 настоящей Методики;
- Тотх - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту окружающей среды, при деградации почв в результате несанкционированного размещения отходов производства и потребления, определяется согласно приложению 2 к настоящей Методике (руб./тонна).

10. Исчисление в стоимостной форме размера вреда при порче почв в результате самовольного (незаконного) перекрытия поверхности почв, а также почвенного профиля искусственными покрытиями и (или) линейными объектами осуществляется по формуле:

$$\text{УЩпорч} = S \times K_r \times K_{исх} \times T_x, (5)$$

где:

- УЩпорч - размер вреда (руб.);
- S - площадь участка, на котором обнаружена порча почв (кв. м);
- K_r - показатель в зависимости от глубины химического загрязнения или порчи почв, который рассчитывается в соответствии с пунктом 7 настоящей Методики;
- $K_{исх}$ - показатель в зависимости от категории земель и целевого назначения, на которой расположен загрязненный участок, рассчитывается в соответствии с пунктом 8 настоящей Методики;
- T_x - такса для исчисления размера вреда, причиненного почвам как объекту окружающей среды, при порче почв определяется согласно приложению 1 к настоящей Методике (руб./кв. м).

ТАКСЫ (ТХ)
 ДЛЯ ИСЧИСЛЕНИЯ РАЗМЕРА ВРЕДА, ПРИЧИНЕННОГО ПОЧВАМ КАК ОБЪЕКТУ
 ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ, ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ И ПОРЧЕ ПОЧВ

Приуроченность участка к почвенно-климатическим зонам и горным поясам	Таксы (руб./м ²)
Полярно-тундровая зона (арктические, полярно-пустынные, тундрово-глеевые и тундрово-иллювиально-гумусовые почвы и др.)	900
Лесотундрово-северотаежная зона (глееподзолистые, подзолистые иллювиально-гумусовые и глеемерзлотно-таежные почвы и др.)	600
Среднетаежная (подзолистые, мерзлотно-таежные, болотно-подзолистые почвы)	500
Южнетаежная зона (дерново-подзолистые, буротаежные, бурые лесные и болотно- подзолистые почвы и др.)	400
Лесостепная зона (серые лесные почвы, черноземы оподзоленные, выщелоченные и типичные, лугово-черноземные почвы и др.)	500
Степная зона (черноземы обыкновенные и южные, лугово-черноземные почвы)	600
Сухостепная зона (темно-каштановые и каштановые почвы, солонцы и почвы солонцовых комплексов и др.)	550
Полупустынная зона (светло-каштановые и бурые полупустынные почвы и др.)	550
Субтропическая зона (желтоземы и подзолисто-желтоземные почвы и др.)	700
Горный альпийский и субальпийский пояс (горно-луговые, горно-луговые черноземовидные почвы и др.)	900
Горный лесной пояс (горные бурые лесные, горно-луговые почвы и др.)	800
Горный степной пояс (горно-луговые, горно-лугово-степные почвы и др.)	700

ТАКСЫ (ТОТХ)
ДЛЯ ИСЧИСЛЕНИЯ РАЗМЕРА ВРЕДА, ПРИЧИНЕННОГО ПОЧВАМ КАК ОБЪЕКТУ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ,
В РЕЗУЛЬТАТЕ НЕСАНКЦИОНИРОВАННОГО РАЗМЕЩЕНИЯ ОТХОДОВ
ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

Класс опасности i-го вида отхода	1	2	3	4	5
Такса (руб./тонна)	35000	30000	20000	5000	4000

Класс опасности определяется в соответствии с Приказом МПР России от 2 декабря 2002 г. N 786 "Об утверждении федерального классификационного каталога отходов" (зарегистрирован в Минюсте России от 9 января 2003 г., регистрационный N 4107) в редакции Приказа МПР России от 30 июля 2003 г. N 663 "О внесении дополнений в федеральный классификационный каталог отходов, утвержденный Приказом МПР России от 2 декабря 2002 г. N 786 "Об утверждении федерального классификационного каталога отходов" (зарегистрирован в Минюсте России от 14 августа 2003 г., регистрационный N 4981) или в соответствии с Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды, утвержденными Приказом МПР России от 15 июня 2001 г. N 511 (по заключению Минюста России данный документ в государственной регистрации не нуждается (письмо Минюста России от 24 июля 2001 г. N 07/7483-ЮД)).

Примечание: при несанкционированном размещении твердых коммунальных отходов класс опасности принимается равным 4 <*>.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТА В СТОИМОСТНОЙ ФОРМЕ РАЗМЕРА ВРЕДА

- Пример 1. В результате разрыва нефтепровода ОАО "Сибнефтепровод" на землях лесного фонда был обнаружен разлив нефти площадью 1414 квадратных метров. Глубина химического загрязнения составила 20 см.
- Фактическое содержание нефтепродуктов (X_i) определено как среднее арифметическое из 28 объединенных проб.
- $X_i = 4086,5$ мг/кг;
- $X_H = 1000,0$ мг/кг;
- $C = 4086,5/1000 = 4,0865$
- $C_{ХВ} = 1,5$;
- $K_r = 1,0$;
- $K_{исх} = 1,5$ (облесенные территории в составе земель всех категорий);
- $T_x = 500$ руб./м² (среднетаежная зона, в соответствии с приложением 1 к настоящей Методике).
- Исчисление размера вреда осуществляется по формуле:

$$УЩ_{загр} = C_{ХВ} \times S \times K_r \times K_{исх} \times T_x = 1,5 \times 1414 \times 1,0 \times 1,5 \times 500 = 1\,590\,750 \text{ руб.}$$

Пример 2. На территории населенного пункта Московской области выявлено химическое загрязнение почв солями тяжелых металлов (соли цинка, кадмия, мышьяка).

- Площадь загрязненного участка составила 150 квадратных метров. Глубина химического загрязнения составила 15 см. Фактическое содержание химических веществ (X_i) определено как среднее арифметическое из 30 объединенных проб.
- Концентрации химических веществ составили:
- X_i (Zn) = 83,2 мг/кг; X_i (Cd) = 9,4 мг/кг; X_i (As) = 10,3 мг/кг;
- Нормативы качества окружающей среды для почв:
- X_n (Zn) = 23,0 мг/кг;
- X_n (Cd) = 1,0 мг/кг (для кислых почв (суглинистых и глинистых почв));
- X_n (As) = 5,0 мг/кг (для кислых почв (суглинистых и глинистых почв));
- $C = (83,2 / 23,0) + (9,4 / 1,0) + (10,3 / 5,0) = 15,06$
- $CXB = 3,0$;
- $Kr = 1,0$;
- $Kисx = 1,3$ (земли населенного пункта);
- $Tx = 400$ руб./м² (южнотаежная зона, в соответствии с приложением 1 к настоящей Методике).
- Исчисление размера вреда осуществляется по формуле:
- **$УЩзагр = CXB \times S \times Kr \times Kисx \times Tx = 3,0 \times 150 \times 1,0 \times 1,3 \times 400 = 234\ 000$ руб.**

Пример 3

- В Каргасокском районе Томской области на землях лесного фонда было обнаружено несанкционированное размещение отходов (обтирочный материал, загрязненный маслами (содержание масел 15% и более) (3 класс опасности) и твердых коммунальных отходов (4 класс опасности)).
- Масса сброшенных отходов составила: обтирочный материал, загрязненный маслами - 0,1 т; твердые коммунальные отходы - 6 т.
- $K_{исх} = 1,5$ (облесенные территории);
- $T_{отх}$ (для 4 класса опасности) = 5 000,0 руб./тонна (в соответствии с приложением 2 к настоящей Методике);
- $T_{отх}$ (для 3 класса опасности) = 20 000,0 руб./тонна (в соответствии с приложением 2 к настоящей Методике).
- Исчисление размера вреда осуществляется по формуле:
- $УЩ_{отх} = \sum_n (M_i \times T_{отх}) \times K_{исх} = \{(0,1 \times 20000) + (6 \times 5000)\} \times 1,5 = 48000$ руб.

Пример 4

- В результате земляных работ ЗАО "Салекс+" была перекрыта глинистыми отложениями поверхность почв сельскохозяйственного назначения (Тульская область, Куркинский район). Площадь перекрытия составила 250 квадратных метров.
- $K_r = 1,0$;
- $K_{исх} = 1,6$ (сельскохозяйственные угодья);
- $T_x = 500$ руб./м² (лесостепная зона).
- Исчисление размера вреда осуществляется по формуле:
- $УЩпорч = S \times K_r \times K_{исх} \times T_x = 250 \times 1,0 \times 1,6 \times 500 = 200\ 000$ руб.