

УДК 504.53

ОБЗОР СПОСОБОВ БИОРЕМЕДИАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ**¹Тоганбай А.Н., ¹Сарсенбаев С.О., ²Мусина У.Ш., ^{1,2}Джамалова Г.А.**¹Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы;²ТОО «Научно-диагностический центр А-Expert Group», Алматы; e-mail: j.ga@bk.ru

Показано, что актуальность очистки и восстановления нефтезагрязненных почв стоит особенно остро для предприятий, осуществляющих добычу, переработку, транспортировку, а также использующих в производственной деятельности нефть и нефтепродукты. Нефти Казахстана имеют особенность: залегают на глубине 1000–2000 м; являются мезозойскими (более 90%); по качеству: парафинистые; наиболее тяжелые и вязкие; содержат в большом количестве парафин, смолы, асфальтены и меньшем – дизельную фракцию. Причем с увеличением глубины залегания, повышением температуры и давления, у нефти улучшаются качественные характеристики (уменьшается вязкость, плотность; уменьшается содержание серы, смол и асфальтенов). Предприятия нефтегазового сектора экономики РК урон почвам наносят через механическое нарушение почвенного покрова, прорывы карт с нефтешламом и буровыми отходами, сбросы нефти в земляные амбары, разливы сырой нефти из-за аварий на скважинах, поврежденных и коррозии трубопроводов, разливы водонефтяной смеси при разрывах трубопроводов, утечки нефти при производстве ремонта скважин. В результате аварийных ситуаций разливы нефти и потери нефтепродуктов в результате хозяйственной деятельности наносят существенный ущерб окружающей среде, в частности, почвам. В статье представлен обобщенный материал о физико-химических свойствах нефти, крупных запасах энергетических ресурсов Казахстана, методах очистки почв от нефтезагрязнений, о способах биоремедиации нефтезагрязненных почв Казахстана, биопрепаратах для очистки почв от нефтезагрязнений.

Ключевые слова: биоремедиация почв, нефть, почва, нефтегазовый сектор экономики Казахстана**REVIEW OF METHODS OF BIOREMEDIATION OF OIL-CONTAMINATED SOILS OF KAZAKHSTAN****¹Toganbay A.N., ²Mussina U.Sh., ¹Sarsenbaev S.O., ^{1,2}Jamalova G.A.**¹Satbaev University, Almaty;²LLP «Scientific and Diagnostic Center A-Expert Group», Almaty, e-mail: j.ga@bk.ru

It is shown that the urgency of cleaning and restoring oil-contaminated soils is particularly acute for enterprises that produce, process, transport, and use oil and oil products in their production activities. The oil of Kazakhstan has a feature: it lies at a depth of 1000-2000 m; are Mesozoic (more than 90%); on quality: paraffin; the heaviest and the most viscous; they contain paraffin, tar, asphaltenes in a large amount, and a smaller fraction of the diesel fraction. Moreover, with increasing depth, increasing temperature and pressure, the oil improves the quality characteristics (viscosity, density decreases, sulfur, tar and asphaltene content decreases). Enterprises of the oil and gas sector of the economy of the Republic of Kazakhstan cause damage to the soil due to mechanical disturbance of the soil cover, breakthroughs of maps with oil sludge and drilling waste, oil spills in earthen barns, oil spills due to accidents at wells, damage and corrosion of pipelines, spills of water – in the production of well repair. As a result of emergencies, oil spills and loss of petroleum products as a result of economic activities cause significant damage to the environment, in particular, to soils. The paper presents a generalized material on the physico-chemical properties of oil, large reserves of energy resources in Kazakhstan, methods for cleaning soil from oil pollution, methods for bioremediation of oil-contaminated soils in Kazakhstan, biological products for cleaning soil from oil pollution.

Keywords: bioremediation of soils, oil, soil, oil and gas sector of Kazakhstan's economy

Одним из экологичных способов восстановления нефтезагрязненных почв являются биологические методы, среди которых биоремедиация почв является наиболее привлекательной, которую возможно осуществлять непосредственно в местах нахождения нефтезагрязненной почвы и восстановить её исходные качества, чем и определяется общий интерес к изученности данной темы.

Цель: обзор способов биоремедиации нефтезагрязненных почв Казахстана.

Идея научного теоретического исследования: изучение закономерностей биоремедиационного процесса в эко-технологической зависимости.

Объект исследования: Нефтезагрязненные почвы Казахстана.

Результаты исследования и их обсуждение

Биоремедиация – способ биологической очистки почв с применением технологий и устройств, который может быть оптимизирован:

- 1) биостимуляцией – активизацией деградирующей способности аборигенной микрофлоры внесением биогенных элементов, кислорода, различных субстратов;
- 2) биодополнением – интродукцией природных и генно-инженерных штаммов-деструкторов чужеродных соединений.

Как известно, почва – это верхний слой литосферы [1] и как природный субстрат, обитаемый внутри и снаружи, имеет ряд

свойств биосферы [2] и состоит из органических и неорганических компонентов [3], трехфазный, т.к. имеет твердую, жидкую и газообразную основу [3].

Основные функции почв [4] представлены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что почва выполняет природные (первые четыре функции) и технико-промышленные (последние две функции) задачи [5, с. 9].

Нефть – это, с одной стороны, важный энергоноситель и «аккумулятор» техногенеза, с другой – мощный загрязнитель почвы, угнетатель биохимических процессов на уровне почв, а при аварийных разливах – приводит к необратимым изменениям и формированию техногенных пустынь [6].

Нефть [7, с. 21; 8, с. 27]:

- дисперсная система со сложной внутренней организацией,
- представляет собой смесь различных углеводов,
- преимущественно темная по цвету глянучая маслянистая жидкость,
- под действием внешних факторов способна изменяться.

В химическом аспекте нефть [8, 9] имеет более 450 индивидуальных соединений, состоит из элементов углерода (83-95%), водорода (11,5-14%), а также серы (от 6-8 до 14%), азота (0,02-1,7%) и кислорода (0,05-3,6%). Число углеродных атомов в углеводородах нефти колеблется от C1-C4 (газы) до C60 (твердые вещества).

Нефтегазовый сектор экономики Казахстана [10]:

- имеет стратегическое значение и среди нефтедобывающих стран мира входит в первую двадцатку (12-е место),

– хорошо развит в Западном регионе республики: в таких областях, как Актюбинская, Атырауская, Западно-Казахстанская, Мангистауская, Кзыл-Ординская.

Предприятия нефтегазового сектора экономики РК урон почвам наносят через [11]:

- механическое нарушение почвенного покрова,
- прорывы карт с нефтешламом и буровыми отходами,
- сбросы нефти в земляные амбары,
- разливы сырой нефти из-за аварий на скважинах, повреждений и коррозии трубопроводов,
- разливы водонефтяной смеси при разрывах трубопроводов,
- утечки нефти при производстве ремонта скважин.

Общеизвестно, что имеется корреляционная зависимость между повышением конкурентоспособности индустриально развитых регионов Казахстана и напряженной экологической ситуацией в связи с загрязнением почвы нефтью и нефтепродуктами [12].

Ниже приводится статистика, касающаяся нефтезагрязнений почв РК [11, 13-16]:

- при разведке происходит уничтожение на 70-80% растительного покрова в радиусе 500-800 м вокруг каждой буровой установки.
- более чем 1,5 млн. га почв загрязнены нефтью и нефтепродуктами, большая часть из которых приходится на Мангистаускую (9%), Западно-Казахстанскую (13% или 194 тыс. га; разлито 3,3 – 7,5 млн тонн нефти), Актюбинскую (19%) и Атыраускую (59%) область,



Рис. 1. Основные функции, выполняемые почвой [4]

– 267 участков общей площадью 650 га загрязнены радиоактивно (мощность излучения от 100 до 17000 мкр/час).

В дополнение следует отметить, что деградация почв происходит [17]:

- на производственных площадях нефтепромыслов,
- вдоль линий нефтепроводов,
- вдоль транспортных коммуникаций,
- на участках разведочного и геофизического бурения.

Из вышеизложенного следует, что почвы нефтепромыслов подвержены разрушениям почвенного покрова и загрязнению сырой нефтью, буровыми отходами, минерализованными стоками и химическими реагентами.

Последствия от нефтехимических загрязнений в почвах проявляются на уровне генетических изменений вследствие необратимости процессов деградации. При этом наблюдается отсутствие должного эффекта от применения механических, физических и химических методов очистки почв от нефтезагрязнений [18].

В РК ПДК (предельно допустимая концентрация) для нефтепродуктов определена на уровне 100 мг/кг и 10 мг/кг на месторождениях, соответственно, Каражанбас, Жетыбай и Каламкас [19].

Ниже в качестве примера рассматриваются нефтезагрязненные почвы Атырауской и Павлодарской области.

Высокие уровни нефтепродуктов, согласно работе Сапарова А.С. (2009 г) [20], обнаружены в почвах Атырауской области вблизи месторождения Макат (на сильно замазученных участках превышение достигает 1725 ПДК), Тентексор (200 ПДК), Байшонас (138 ПДК), Комсомольское (137 ПДК), Доссор (127,2 ПДК), Сагиз (107 ПДК), Танатар (60 ПДК), Искене (24 ПДК), Каратайкыз (2,4 ПДК).

Автор публикации (Сапаров А.С., 2009), [20] классифицирует исследуемые почвы по степени нефтезагрязнения на сильно

(107-1725 ПДК), умеренно (24 и 60 ПДК) и слабо (2,4 ПДК) загрязненные.

В дополнение следует отметить, что в Атырауской области (ТОО «Тенгизшевройл») остро стоит вопрос по решению влияния хранимой серы на грунт, т.к. на площади 1,3 млн га замазученность на некоторых нефтепромыслах достигает уже толщины 10 м [11].

На севере Казахстана почва загрязнена средними и тяжелыми фракциями нефтепродуктов, глубина пропитки достигает 15 см, уровень загрязнения варьирует в пределах от 30 до 300 г/кг почвы, с преобладанием темных нефтепродуктов [21].

Из вышеизложенного следует, что необходимо [22]:

- регулировать и контролировать техногенное воздействие на объекты окружающей среды;
- учитывать, как экономические потребности, так и состояние природных ресурсов;
- повышать устойчивость объектов окружающей среды на основе внедрения в производство эффективных механизмов рационального природопользования.

Нефтезагрязнения отрицательно влияют на физико-химические (ухудшаются агрофизические, агрохимические свойства почвы; понижается активность ферментов, обеспеченность почвы подвижными формами азота и фосфора) и биологические (вначале изменяется численность микроорганизмов основных физиологических групп, затем снижается биоразнообразие, происходит нарушение в биохимическом процессе жизнеобеспечения почв) свойства почв [23]. Нефть оказывает отрицательное влияние на жизнь растений, задерживает начало цветения. Цветки, загрязненные нефтью, не образуют семена [24], а при сильном нефтяном загрязнении происходит вымирание растительного покрова [25].

В табл. 1 представлены факторы, определяющие характер и степень нефтяного загрязнения почв.

Таблица 1

Факторы, определяющие характер и степень загрязнения почв нефтью

Легкие фракции нефти [26]	Твердый парафин [27]	Ароматические углеводороды [28]
характер и степень загрязнения почв		
Обладает наибольшей проникающей способностью	Очень трудно разрушается	Наиболее токсичные компоненты
Затягиваются капиллярными силами на глубину до 1 м	Происходит закупорка пор в почве	Уже при концентрации 1% в воде убивают все растения
Имеют низкую температуру кипения и быстро испаряются	С трудом окисляется на воздухе	При 38%-ном содержании угнетают рост растений
Почва со временем может само очиститься	Нарушают влагообмен и «дыхание». Деградируют биоценоз	Трудно деградируются

Казахстан, как обладатель крупных запасов энергетических ресурсов. Казахстан обладает крупными запасами энергетических ресурсов (нефть, газ, уголь, уран) и является энергетической державой. Нефтедобывающая и газовая промышленность Казахстана располагает уникальными запасами углеводородного сырья. По разведанным запасам страна занимает 16-е место в мире (табл. 2) [29, 30].

Как видно из табл. 2, по добыче нефти расположение стран: крупнейшим производителем нефти в мире является Саудовская Аравия, второе место – у России, далее – США, Иран, Канада, Мексика, Венесуэла и другие [29, 31].

По запасам нефти картина немного другая, так лидирующее положение принадлежит Саудовской Аравии, на втором месте Иран, далее – Ирак, Кувейт, ОАЭ, Венесуэла, Россия, Казахстан, Ливия и Нигерия [29].

Среди стран СНГ, Казахстан по производству нефти занимает второе почетное место после Российской Федерации, а из 90 нефтедобывающих стран мирового сообщества, как это видно из табл. 2, входит в первую двадцатку. Доля Казахстана в общемировой добыче нефти составляет 1,8%, газа природного – 0,6% [29].

На рис. 2 представлен фрагмент карты «Развитие нефтегазодобывающего комплекса» [32].

Таблица 2

Мировое производство нефти за период с 1991 по 2016 годы на примере четырех государств, млн тонн [29]

Государство	1991	2000	2010	2016
1. Саудовская Аравия (13,4%)	428,4	456,0	473,8	585,7
2. Россия (12,6%)	461,9	326,7	511,8	554,3
3. США (12,4%)	422,9	347,6	332,7	543,0
16. Казахстан (1,8%)	26,6	35,3	79,7	79,3
Всего в мире (100%)	3165,6	3617,8	3953,2	4382,4

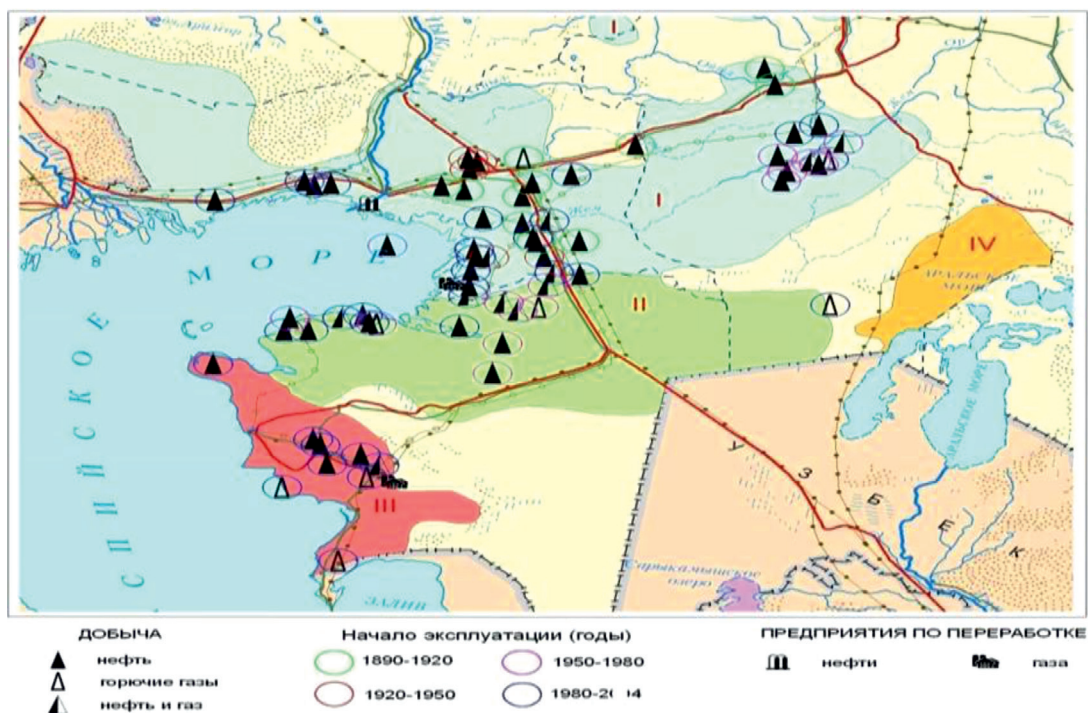


Рис. 2. Фрагмент карты «Развитие нефтегазодобывающего комплекса», масштаб 1:7 500 000 [32]: время начала освоения нефтегазоносных площадей промышленного значения: I (Прикаспийский: последняя треть XIX в.), II (Мангистауский: с начала 50-х г XX в), III (Устирто-Бузачинский: с конца 50-х г XX в), IV (Аральский внутриплатформенный: с начала 60-х г XX в), V (Шу-Сарысуйский: с начала 70-х г XX в), VI (Южно-Торгайский: с начала 80-х г XX в)

Согласно статистическим данным [33], в РК в 2016 г. ресурсы нефти сырой находится на уровне 80,6 млн тонн, в том числе добыча составило 66,5 млн тонн, импорт 0,1 млн тонн (табл. 3).

Как видно из табл. 3 из общего объема нефтяных ресурсов 76% экспортировано.

В дополнение к табл. 3 следует отметить, что экспорт нефти выполняется, в основном, в Италию (28,4%), Нидерланды (13,6%) и Францию (8,9%) [33].

Физико-химические свойства нефти. Органолептическая характеристика нефти [34, с. 10]:

– вязкая, маслянистая жидкость с характерным запахом,

– по цвету (зависит от растворенных в ней смол): темно-бурая, буро – зеленоватая, светлая, почти бесцветная,

– на свету слегка флуоресцирует: светится голубым или желто-бурым светом (используют при поиске нефти).

Характеристика физических свойств нефти [34, с. 22]:

1. Плотность (табл. 4). По плотности судят [35] об углеводородном составе сырой нефти и нефтепродуктов: более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических углеводородов, более низкая плотность – на большее содержание парафиновых углеводородов.

2. Молекулярная масса [35]. Показатель связан с температурой кипения продуктов и входит в ряд комбинированных показателей – молекулярной рефракции (мера электронной поляризуемости), парахора (свойство, связывающее поверхностное натяжение с плотностью), характеристического фактора (определяет химическую природу) и др.

3. Вязкость (свойство оказывать сопротивление перемещению под влиянием действующих сил, табл. 5) [36, с. 14]. Показатель зависит от молекулярной массы (от фракционного состава) и строения (от груп-

пового состава): чем тяжелее фракционный состав, чем больше асфальтосмолистых веществ, тем выше вязкость.

Вязкость нефти и нефтепродуктов (котельное топливо, тяжелые нефти) больше вязкости воды, принимаемой равной 1, а вязкость бензина меньше вязкости воды [36, с. 14].

4. Температура вспышки, воспламенения и затухания:

– вспышки (для большинства нефтей ниже 0 °С) и воспламенения – минимальная температура, при которой пары нефти (нефтепродуктов) образуют с воздухом смесь, способную при внесении в нее пламени, искры к кратковременному (температура вспышки) образованию пламени или образуют устойчивое незатухающее пламя (температура воспламенения) [37, с. 16];

– застывания – температура, при которой нефть (нефтепродукты) в стандартных условиях теряют подвижность; показатель зависит от химического состава [37, с. 16].

5. Оптические свойства (способность вращать плоскость поляризации лучей света) для большинства нефтей характерно слабое правое вращение. С повышением температуры кипения фракции (с увеличением молекулярной массы) оптические свойства возрастают [37, с. 16].

Как видно из табл. 5, физические показатели нефти входят, в основном, в определенный интервал значений [38].

Как уже отмечено выше, нефть состоит из углерода (79,5–87,5% от массы) и водорода (11,0–14,5% от массы). Дополнительно присутствуют еще три элемента – сера, кислород и азот. В чрезвычайно малых концентрациях в нефтях встречаются металлы [39] (расположены в алфавитном порядке): алюминий, барий, бор, ванадий, галлий, железо, йод, калий, кальций, кобальт, магний, марганец, медь, молибден, мышьяк, натрий, никель, серебро, стронций, хром, цинк.

Таблица 3

Балансы ресурсов и распределения нефти и газа (тераджоуль) в 2016 г [33]

Показатель	Нефть сырая	Газ природный	Газ нефтяной попутный
Ресурсы	3 411 301,3	1 349 464,9	1 142 181,6
Добыча	2 794 576,4	492 206,1	1 141 988,5
Потери	15 517,9	7 026,3	15 436,7
Экспорт	2 598 511,3	843 681,0	-

Таблица 4

Классификация нефти в зависимости от плотности [35]

Классификация нефти	Легкая	Средняя	Тяжелая	Очень тяжелая
Относительная плотность	0,800-0,839	0,840-0,87929	0,880-0,920	0,880-0,920
Плотность API, °API	36°-45,4°	29,5°-36°	22,3°-29,3°	Менее 22,3°

Таблица 5

Физико-химические свойства нефти [36-38]

№	Параметры	Значение
1	Плотность	0.65 – 1.05 г/см ³
2	Вязкость кинематическая	2 – 300 мм ² /с
3	Средняя молекулярная масса	220 – 400 г/моль
4	Температура застывания	-62...+35 °С
5	Температура вспышки	-35...+121 °С
6	Диэлектрическая проницаемость	2.0 – 2.5
7	Удельная теплоемкость	1.7 – 2.1 кДж/(кг·К)
8	Удельная теплота сгорания	43.7 – 46.2 МДж/кг

Оригинальная классификация, отражающая химический состав нефти, предложена Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ). В основу этой классификации положено преимущественное содержание в нефти какого-либо одного или нескольких классов углеводородов [40, с. 23].

Класс нефти [40, с. 23]: Парафиновое; Парафино-промежуточное, Промежуточно-парафиновое; Промежуточное; Промежуточно-нафтенное; Нафтенно-промежуточное; Нафтенное.

Основание легкой части нефти для класса 1 и 2 – парафиновое, 3-5 – промежуточное и 6-7 – нафтенное.

Особенности нефти Казахстана [41]:

1) залегает на глубине 1000–2000 м (с увеличением глубины залегания, повышением температуры и давления, у нефти улучшаются качественные характеристики: уменьшается вязкость, плотность, содержание серы, смол и асфальтенов);

2) являются мезозойскими (более 90%);

3) по качеству: парафинистые; наиболее тяжелые и вязкие (содержат: в большом количестве парафин, смолы, асфальтены и меньше – дизельную фракцию).

Методы очистки почв от нефтезагрязнений. На сегодня наибольшее распространение получили *механический* (способы: обволака загрязнение, замена почвы и откачка нефти в емкости, промывка почвы, сорбция нефти с поверхностного почвенного слоя) [42], *физический* (основаны на использовании электрического тока: электрохимическая и электрокинетическая очистка, температуры), *химический* (основан на использовании растворов поверхностно-активных веществ, сильных окислителей, таких как активный кислород, хлор, щелочные растворы) [43], *агротехнический* (основан на внесении удобрений), *биологический* (используют на третьем этапе рекультивации и основан на биовентиляции, биоремедиации и фиторемедиации)

и *комбинированный* методы очистки почв от нефтезагрязнений.

В дополнение к вышеизложенному следует отметить:

1) из механического метода при крупных разливах нефти используют способ сорбции с применением специального оборудования, при том, что он является наиболее дорогим;

2) физический метод очистки:

2.1) электрокинетический способ физического метода очистки [44]:

– применяют для очистки глинистых и суглинистых почв;

– применяют при полной или неполной водонасыщенности от нефти и нефтепродуктов,

– основан на процессах электроосмоса, электрофореза,

– имеет высокую степень контроля и управления процессом очистки;

2.2) Электрохимический способ физического метода очистки высокозатратен (100-250\$ за 1 м³ почвы) и основан на пропускании электрического тока сквозь почву, что приводит к электролизу воды, электрокоагуляции, реакции электрохимического окисления и электрофлотации [43];

3) химический метод очистки длителен по времени (до 4-х лет), на промывку почв требуется много воды, которую затем следует очищать, но эффективность очистки высокая (до 99%);

4) биологический метод очистки (продолжительность восстановления занимает 2-3 сезона) [45]:

4.1) при биовентиляции через загрязненный пласт почвы усиленно пропускается воздух с целью обеспечения микрофлоры кислородом и, следовательно, разложения органических соединений до углекислого газа и воды [46];

4.2) при биоремедиации чаще всего используют биопрепараты на основе различных микроорганизмов, отличающихся повышенной способностью к биодеградации компонентов нефтей и нефтепродуктов

(свойство у микроорганизмов обеспечивает спец ферментными системами, осуществляющих катаболизм углеводорода [46, 47];

4.3) при фиторемедиации растительные сообщества осиливают очистку слабозагрязненных нефтью почв (период восстановления происходит в 3–4 сезона) [48].

Биопрепараты для очистки почв от нефтезагрязнений. В процессе теоретических исследований изучено 29 биопрепаратов, предназначенных для очистки почв от нефтезагрязнений. В результате была выявлена определенная закономерность, на основе которых разработана классификация разделения биопрепаратов по классам (рис. 3).

Если обратить внимание на действующее начала биопрепарата, то можно выделить группы, полученные на основе [49-51]:

– бактерий (например: Эконадин, *Pseudomonas fluorescens*; НПП «ЭКО-НАД» Украина), микромицет (например: Микромицет, Пеницилиум; Биолант г.Калининград) и смешанных (например: Деворойл) культур;

– моно- (например: Путидойл, *Pseudomonas putida*; ЗапСибНИГНИ, г. Тюмень), ди- (например: Родер, из двух активных штаммов рода *Rhodococcus*; ГосНИИнефть, г.Москва) и поликультуры (например: Девройл; из сообщества липофильных и гидрофильных дрожжей и бактерий; ИНМИ РАН, г. Москва);

– микробиологических культур (см. выше) и их ферментов (например: UNI-

REM, Bio Tech Service, США; FyreZyme, Ecotech International, США).

В целом следует отметить, что на сегодня, способных деградировать различные углеводороды, выделено примерно родов среди бактерий 20, дрожжей – 19 и микромицетов – 24 (рис. 3) [52-53].

На практике для производства биопрепаратов от нефтезагрязнений чаще всего пользуются «услугами» следующих родов микроорганизмов [54, 55]: *Acinetobacter*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Enterobacter*, *Flavobacterium*, *Microbacterium*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Nostoc*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Stenotrophomonas*.

При разработке биопрепарата следует учитывать требования, предъявляемые к микроорганизму деструктору углеводородов [56], они должны быть:

- 1) безопасными для природы;
- 2) хорошо изученными по биологическим (морфологии, физиологии, биохимии, генетике и экологии) и экологическим (биоресурсы и распространение) признакам;
- 3) эффективными в борьбе с нефтезагрязнениями;
- 4) устойчивыми к неблагоприятным факторам среды.

Соблюдение этих требований позволяет при очистке от нефтезагрязнений:

– в первом случае, не оказывать вред окружающей природной среде и, в частности, не оказывать вред здоровью человека;

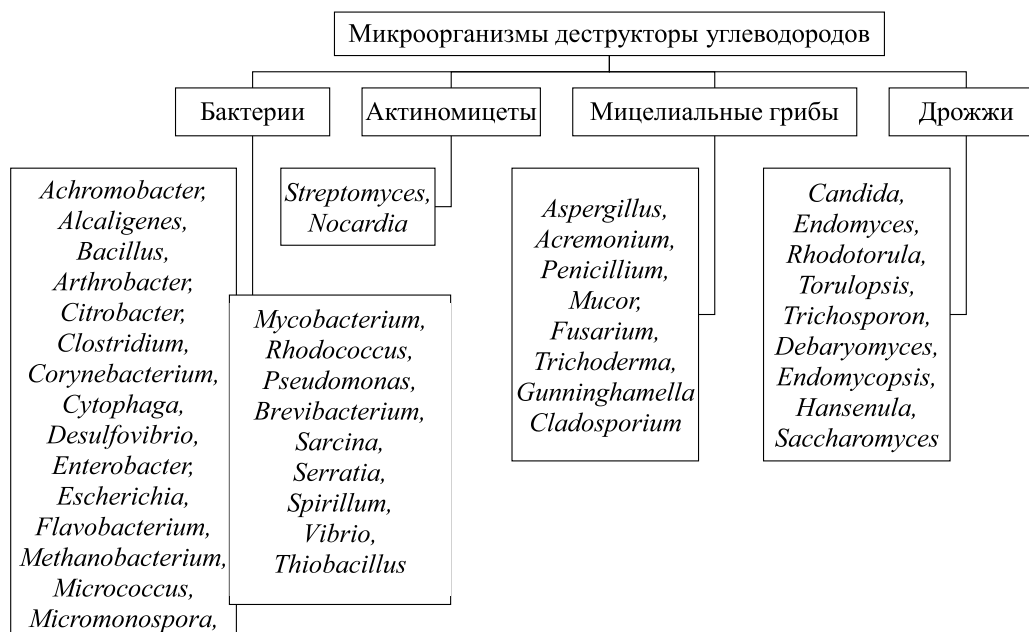


Рис. 3. Микроорганизмы-деструкторы углеводов [52, 53]

– во втором случае – иметь возможность локально контролировать развитие и распространение микроорганизмов биопрепарата в биорекультивируемой среде – грунте или водном объекте;

– в третьем случае – интенсифицировать процесс очистки от нефтезагрязнений, превосходить аборигенов по степени деградации;

– в четвертом случае – обеспечить процесс очистки в экстремальных зонах по климатическим, техногенным и другим аспектам.

В дополнение необходимо отметить, что эффективность биопрепарата тем выше, чем больше вероятность выделения деструктора из зоны загрязнения вследствие того, что они к условиям непосредственного применения адаптированы, устойчивы к действию аборигенов микроорганизмов [57, 58]. В качестве примера приводится информация о биопрепаратах в табл. 6.

Коммерческие биопрепараты можно также разделить на три категории:

1) это биопрепараты в виде суспензии, пасты или порошка, представленные из моно- или поликультуры углеводородокисляющих микроорганизмов (например, Девройл, Родер);

2) это биопрепараты, культуры которых дополнительно иммобилизованы на материалах сорбционного для углеводородов характера (например, Родотрин, Лессорб);

3) это биопрепараты, состоящие не только из микроорганизмов-деструкторов углеводов, но и из микроорганизмов продуцентов биосурфактантов, а также иные добавки, улучшающие эффект очистки (например, Ленойл СХП Дестройл).

Кроме того, выпускаются биопрепараты, одни из которых непосредственно занимают деструкцией нефтезагрязнений (вышеперечисленные биопрепараты), другие – усиливают процесс разложения нефти (например, Путидойл).

В дополнение к изложенной информации следует отметить, что отечественные биопрепараты «Мико-Ойл», «Бакойл-KZ» и «Экобак» также высокоэффективны при очистке почв от нефтезагрязнений. Так, биопрепарат «Мико-Ойл» показал высокий процент очистки (93 %) за короткий промежуток времени (1 мес.) при испытаниях на почвах Атырауской и Мангистауской областей [78], тогда как биопрепарат «Бакойл-KZ» не только снижает содержание нефти в почвах, но и, с одной стороны, активизирует ферментативную активность почв, с другой, интенсифицирует почвенное дыхание (испытан на нефтезагрязненных почвах Атырауской области) [79], биопрепарат «Экобак» был успешно протестирован при аварии нефтепровода «Павлодар – Шымкент» в Карагандинской области в 2007 г. (очищено свыше 12 тыс. т. почвы) [80].

Таблица 6

Биопрепараты для очистки почв от нефтезагрязнений

Показатель	Наименование биопрепарата			
	Девройл [59-62]	Путидойл [63-66]	Родер [67]	Эконадин [68, 69]
1	2	3	4	5
Разработан	ИНМИ РАН, г. Москва	ЗапСибНИГНИ, г. Тюмень	ГосНИИнефть, г. Москва	НПП ЭКОНАД Украина
Стоимость	35 -45 \$/кг	29 \$/кг	-	5-6 \$/кг вместе с торфом
Применение	Грунт и сток	для ускорения разложения нефти	почвы различного типа, пресная и морская вода	почва, вода; отходы буровых скважин
Биологическая основа	сообщества липофильных и гидрофильных дрожжей и бактерий	Штаммы бактерий <i>Pseudomonas putida 36</i>	Монокультурный препарат: состоит из двух активных штаммов рода <i>Rhodococcus</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i> на сфагновом торфе
Технология применения	На углеводородах различных классов, и их производных	подогрев воды (5 м ³) до 18-28°C, аэрирование (16 – 24ч) и перемешивание.	Биомассу получают на средах с высоким содержанием морской соли	Культуру выращивают до концентрации не менее 5 г/л по сухой биомассе
Концентрация загрязнений	более 5% (до 20 кг/м ²)	не более 10%; в воде не выше 20 г/л	до 5%	-

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5
Норма расхода	5-10 кг/га почвы, 1 кг/га поверхности водоема;	3-15 кг/га почвы, 2-5 кг/га водной поверхности	Трехкратное внесение	30-50 кг/ 100м ² почвы, 100-240 кг/м ³ нефти
Срок очистки	1-2 мес.	15-30 дней	для почв 2 сезона; для воды 2 мес	3-4 мес.
Недостаток	численность микроорганизмов снижается независимо от температуры хранения	распылительная сушка живой культуры не позволяет получить препарат с высоким титром клеток	неспособность «работать» при пониженных температурах; низкая скорость роста культур	дороговизна, ограничения в использовании
Преимущество	устойчивы к повышенной солености, к резким колебаниям t и pH	короткий промежуток времени; обладает высокой окислительной активностью	После биомасса включается в биокруговорот	очистка поверхности воды
Испытан	На объектах Западной Сибири, Татарстана и др.	На побережье Баренцева моря	река Черной г. Луховицы (Московская область)	акватории и береговая зона портов Украины

Продолжение табл. 6

Показатель	Наименование биопрепарата			
	Ленойл СХП [70-73]	Дестройл [73-74]	ПЕТРО ТРИТ [75]	Лессорб [76, 77]
1	2	3	4	5
Разработан	ЗАО НПФ «Уралинвест»	ПО «Сиббиофарм» г. Бердск	ООО «РСЭ Трейдинг»	НПП Лессорб, ООО
Стоимость	400 \$, с конц. 1*10 ⁸ КОЕ/г	3000 рубль за 1 кг/л	305 руб/л	165 руб/кг
Применение	почва, замкнутые водоемы и резервуары	почва, водоемы, промстоки предприятий	Почва и водные объекты	Почва, стоки и водоемы, загрязненные нефтепродуктами и солями тяжелых металлов.
Биологическая основа	Ассоциация природных бактерий <i>Bacillus brevis</i> , <i>Arthrobacter Sp.</i>	<i>Acinetobacter sp.</i> ; выпускается в виде пасты и порошка (108 кл./г)	штамм бактерий <i>Rhodococcus equi</i> , штаммы дрожжей <i>Rhodotorula glutinis</i> и <i>Rh. glutinis</i> (1:1:1)	<i>Mycobacterium</i> , <i>Mycobacterium</i> , <i>Rhodococcus</i> , <i>Acinetobacter</i>
Технология применения	в 100 л воды+ дизтопливо (0,5%) и азот-фосфорное удоб. (500 г), 24 ч при 20°C	с водой + 0,1% раствора азотно-фосфорных удобрений, аэрируют 6 ч	нарабатывание биомассы проводят при температуре 30°C и 180 оборотов в минуту в течение 3 суток.	клеточную суспензию (10 ¹¹ кл/мл) перемешивают с сорбентом (7:1)
Концентрация загрязнений	от 15 до 30%.	паста 3–20кг/г; порошок 1,5–2кг/т нефти	1–10%	до 10%

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5
Норма расхода	10 -20 л на 1 кв.м	3–15кг/га почвы, 2–5,5кг/га вода	10–15кг/га	для водоемов 100-150 г/м ² , почвы – 15-20 кг/т
Срок очистки	2 мес.	2-3 мес.	1,5-2 месяца	1 – 3 месяц
Недостаток	без внесения биопрепарата «Азолен» менее эффективен	наличие тяжелых металлов; не ниже 14°C – ограничения	не используют в экологически неблагоприятных условиях	нерентабельность в регионах, удаленных от мест залежей торфа
Преимущество	утилизируют при температуре от +3°C.	обладает высоко выраженной окисляющей активностью	для северных условий	биоэмульгирующая активность
Испытан	Самаранефтегаз, РК (Актау); Китай (Тачин)	в прибрежных зонах Азовского моря	На объектах Западной Сибири	Транснефть» г. Брянск

Заключение

Одним из экологических способов восстановления нефтезагрязненных почв является биоремедиация почв, которую возможно осуществлять непосредственно в местах нахождения нефтезагрязненной почвы и восстановить её исходные качества, используя оптимизацию посредством либо биостимуляции, либо биодополнением.

Для грамотного ведения процесса очистки необходимы знания почвы и ее функций, как природных, так и технико-промышленных. Важно знать характеристики нефти, подвергаемые деструкции в этой связи по-разному. Более высокая плотность нефти указывает на большее содержание ароматических углеводородов, более низкая плотность – на большее содержание парафиновых углеводородов. Чем тяжелее фракционный состав, чем больше асфальтосмолистых веществ, тем выше вязкость. Нефть Казахстана имеют особенность: залегает на глубине 1000–2000 м; являются мезозойскими (более 90%); по качеству: парафинистые; наиболее тяжелые и вязкие; содержат в большом количестве парафин, смолы, асфальтены и меньше – дизельную фракцию. Причем с увеличением глубины залегания, повышением температуры и давления, у нефти улучшаются качественные характеристики (уменьшается вязкость, плотность; уменьшается содержание серы, смол и асфальтенов).

В мировой практике при биоремедиации чаще всего используют биопрепараты на основе различных микроорганизмов, отличающихся повышенной способностью к биодеградации компонентов нефтей и нефтепродуктов (свойство у микроорганизмов обеспечивается специальными ферментными системами, осуществляющих катаболизм углеводорода).

На основе анализа известных 29 биопрепаратов разработана условная классификация разделения по классам для очистки почв от нефтезагрязнений. На сегодня известно примерно 20 родов среди бактерий, дрожжей – 19 и микромицетов – 24, способные деградировать различные углеводороды.

Для разработки новых биопрепаратов необходимо соблюдать требования: их безопасность для природы; хорошо изучить по биологическим (морфологии, физиологии, биохимии, генетике и экологии) и экологическим (биоресурсы и распространение) признакам; препараты должны быть эффективными в борьбе с нефтезагрязнениями; устойчивыми к неблагоприятным факторам среды.

Коммерческие биопрепараты сегодня можно выпускать в виде суспензии, пасты или порошка, представленных из моно- или поликультур углеводородокисляющих микроорганизмов; можно иммобилизовать на сорбционных материалах; можно выпускать комбинированными, состоящими не только из микроорганизмов-деструкторов углеводородов, но и из микроорганизмов продуцентов биосурфактантов, а также иными добавками, улучшающими эффект очистки [81]; обладающих деструкционными свойствами по отношению к нефтезагрязнениям и одновременно усиливающими процесс разложения нефти. Для выбора потенциальных вариантов биопрепаратов требуется также их технико-экономическое обоснование.

Список литературы

1. Добровольский В.В. География почв с основами почвоведения: учеб. для вузов. – М.: ВЛАДОС, 2001. – 384 с.
2. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова / В.А. Ковда; отв. ред. С. В. Зонн. – М.: Наука, 1985. – 264 с.
3. Soil map of the European Communities, scale 1:1 000 000. Luxemburg: CEC (Commission of the European Communities) (DG VI) сейчас называется European Commission. 1985.
4. Blum W. E. H. The Challenge of soil protection in Europe / W. E. H. Blum // Environmental Conservation. 1990. Vol. 17. P. 72–74.
5. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2009. – 432с.
6. Голодяев Г.П. Биоремедиация нефтезагрязненных почв методом компостирования / Г.П. Голодяев, Н.М. Костенков, В.И. Ознобихин // Почвоведение. 2009. № 8. С. 996–1006.
7. Крец В.Г., Шадрина А.В. Основы нефтегазового дела. Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 200 с.
8. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баку Университет», 2009. – 660 с.
9. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. пособие. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.
10. Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 470 с.
11. Нефедова Т.Г. Экологическое состояние земельных ресурсов Казахстана. Алматы, 2011. URL: <https://articlekz.com/article/12978> (дата обращения: 04.09.2017.).
12. Палеева В.В. Актуальные проблемы охраны окружающей среды в Республике Казахстан // Материалы Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения – 9». – Кокшетау, 2004. Т. 6. – С.131-134.
13. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и об использовании природных ресурсов за 2015 год // URL: <http://doklad.ecogofond.kz/zemelnye-resursy> (дата обращения: 04.09.2017).
14. Досбергенов С.Н., Усачев А.Т., Асанбаев И.К. Изменение свойств почв и состава грунтовых вод при загрязнении нефтью и нефтепромысловыми сточными водами в Западном Казахстане // Состояние и перспективы развития почвоведения. Алматы. 2005. С.117-118.

15. Природные ресурсы и экология Казахстана на рубеже XXI века // Информационный экологический бюллетень МПРиООС РК. Кокшетау, 2000. С. 63-68; С. 75-79; С. 87-91.
16. Аханов Ж.У. Аналитическая записка о тенденции развития почвенной науки // Почвоведение и Агрохимия № 1 2008. – С.11-14.
17. Тыныбаева Т.Г. Мониторинг загрязнения почв на газонефтяном месторождении Северные Бузачи (Казахстан). Автор.дисс.на соискание уч.степ. к.б.н. по спец. 03.00.16-Экология. М, 2007. – 26 с.
18. Сапаров А.С. Биологическая продуктивность почв Казахстана в условиях антропогенеза // Почвоведение и агрохимия. Алматы, 2008. – С. 17-18.
19. Совместный приказ Минздрава и МОМ от 27.01.2004 №21 П «Об утверждении Нормативов вредных веществ, вредных микроорганизмов и других биологических веществ, загрязняющих почву». Астана, 2004.
20. Сапаров А.С., Шимшиков Б.Е., Досбергенов С.Н., Асанбаев И.К. Нефтехимическое загрязнение почв территории трасс нефтепроводов в Атырауской области // Почвоведение и агрохимия. Алматы, 2009. С. 59 – 61.
21. Бондаренко А.П., Базарбеков К.У. Восстановление экосистем нарушенных нефтепродуктами: учебное пособие. – Павлодар, 2006. – 195 с. С.36.
22. Хабилов И.К., Габбасова И.М., Хазиева Ф.К. Устойчивость почвенных процессов. – Уфа: БГАУ, 2001. – 327 с.
23. Киреева Н.А. Влияние загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами на численность и видовой состав микромицетов / Н.А. Киреева, Н.Ф. Галимзянова // Почвоведение. – 1995. – № 2. – С.211-216.
24. Бочарникова Е.Д. Влияние нефтяного загрязнения на свойства серо-бурых почв Апшерона и серых лесных почв Башкирии / Е.Д. Бочарникова // Автореф. Дис. ... канд. биол. наук. – М.: 1990. – 16 с.
25. Саксонов М.А. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли / М.А. Саксонов, А.Д. Абалаков, Л.В. Данько, О.А. Бархатова, А.Э. Балаян, Д.И. Стом // Физико-химические и биологические методы. – Иркутск: Иркут. Ун-т, 2005. – 114 с.
26. Гриценко А.И. Экология. Нефть и газ / А.И. Гриценко, Г.С. Акопов, В.М. Максимов. – М.: Наука, 1997. – 598 с.
27. Шамаева А.А. Исследование процессов биоремедиации почв и объектов, загрязненных нефтяными углеводородами: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биол. Наук: 14.11.2007 / Башкирский гос. унив-т. – Уфа, 2007.
28. Панов Г.Е. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности / Г.Е. Панов, Л.Ф. Петряшин, Г.Н. Лысяный. – М.: Недра, 1986. – 244 с.
29. Statistical Review of World Energy 2016. URL: <http://www.bp.com> (дата обращения: 19.12.2017.2017).
30. Внешняя торговля Республики Казахстан 2007–2011. Статистический сборник. Астана: Агентство Республики Казахстан по статистике, 2011. – 176 с. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.stat.gov.kz>.
31. Бренд нефтяных возможностей. URL: <http://invest-market.com/article.php?id=2021&type=news&PHPSESSID=41790c4ee6fa12a653b1dc2fbd15078a> (дата обращения: 26.08.2017).
32. Еликбаев Б.К., Мусина У.Ш., Джамалова Г.А. Воздействие техногенеза на процесс опустынивание в Казахстане. I Международная научно-практическая конференция «Опустынивание Центральной Азии: оценка, прогноз, управление». Астана, 25-27 сентября, 2014.
33. Топливо-энергетический баланс Республики Казахстан 2012-2016 / Статистический сборник / г. Астана, 2017. URL: <http://www.stat.gov.kz> (дата обращения: 12.01.2018).
34. Химия нефти и топлив: учебное пособие / Е. В. Бойко. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 60 с.
35. Нефть 2017 / Межрыночный анализ Forex. URL: <http://enc.fxneuroclub.ru/390/> (дата обращения: 29.08.2017).
36. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде: Учеб. пособие. – М.: Изд-во РУДН, 2004. – 163 с.
37. Плячкова С.Г., Плячков И.В., Дунаевская Н.И. и др. / Энергетика: история, настоящее и будущее: От огня и воды к электричеству/ Киев: Издательский дом «АДЕФ-Украина», 2012 – 2013.
38. Физические Свойства нефти. URL: <http://petrodigest.ru/info/neft/fizicheskie-svoystva-nefti> (дата обращения 29.08.2017).
39. Энергетика: история, настоящее и будущее. К: Издательский дом «АДЕФ-Украина». 2012 – 2013. URL: <http://energetika.in.ua/ru/avtori> (дата обращения: 07.09.2017).
40. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов / Под ред. В. А. Проскуракова и А. Е. Драбкина. – Л.: Химия, 1981. – 359 с.
41. Байдельдина О.Ж., Дарибаева Н.Г., Нуранбаева Б.М. Особенности строения и свойств парафинистых нефтей Казахстана, влияющие на эффективность мероприятий при борьбе с парафиноотложениями // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 4. – С. 100-106.
42. Морозов Н.В., Лыкова Е.В. Оптимизация процесса восстановления почв загрязненных нефтью и нефтепродуктами // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 11 – С. 63-63.
43. Какие бывают методы очистки почвы от загрязнения URL: <http://ecology-of.ru/priroda/kakie-byvayut-metody-ochistki-pochvy-ot-zagryazneniya> (дата обращения: 01.09.2017).
44. Абсеитова Е., Амралина А., Нуралина М. Эффективность биологического метода очистки почв. URL: http://www.rusnauka.com/12_KPSN_2013/Ecologia/1_135395.doc.htm. (дата обращения: 25.08.2017).
45. Киреева Н.А. Микробиологические процессы в нефтезагрязненных почвах / Н.А. Киреева – Уфа: БашГУ, 1994. – 171 с.
46. Очистка почв, загрязненной нефтепродуктами. URL: https://www.anpz.kz/press_center/news/?ELEMENT_ID=24466 (дата обращения: 25.08.2017).
47. Вельков В.В. Биоремедиация; принципы, проблемы, подходы/ В.В. Вельков// Биотехнология. – 1995.- № 3-4.- С. 20-27.
48. Темирханов Б.А. Исследование основных свойств нефтяных сорбентов и их сравнительный анализ // Актуальные проблемы современной науки. Ч.13. Экология: Труды 5-й Международной конференции молодых ученых и студентов. 7–9 сентября 2004. – 127 с.
49. Кузнецов А.Е. Прикладная Экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, Н.Б. Лушников, М. Энгельхарт, Т. Вайссер, М.В. Чеботаева. – М.: БИНОМ, 2010. – Т. 2. – 485 с.
50. Биопрепараты – деструкторы нефти и нефтепродуктов. URL: <http://www.npuuk.ru/?q=node/252> (дата обращения: 08.09.2017).
51. Рогозин Е.А., Андреева О.А., Жаркова С.И., Мартынова Д.А. Сравнительная характеристика отечественных биопрепаратов, предлагаемых для очистки почв и грунтов от загрязнения нефтью и нефтепродуктами // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2010. – Т.5. № 3. URL: http://www.ngtp.ru/gub/7/37_2010.pdf (дата обращения: 08.09.2017).
52. Хомякова Д.В. Углевородоокисляющая микробиота нефтезагрязненных почв Крайнего Севера / Д.В. Хомякова, И.В. Ботвиенко, А.И. Нетрусов // Биоразнообразие восстанавливаемых территорий (ред. Капелькина Л.П.). СПб.: Наука, 2002. – С. 15-30.
53. Киреева Н.А. Моделирование биодеградации нефти в почве микроорганизмами / Н.А. Киреева, В.В. Водопьянов // II Международная научная конференция «Современ-

ные проблемы загрязнения почв». Том 2: сборник материалов. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – С. 78-79.

54. Маркарова М.Ю. Характеристика некоторых представителей углеводородокисляющей микрофлоры Усинского нефтяного месторождения [Электронный ресурс] / М.Ю. Маркарова // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. – 2000. – Вып. 34. – Режим доступа: <http://ib.komisc.ru/add/old/t/ru/ir/vt/00-34/03.html>.

55. Ибрагимов С.Т. Биологическое диагностирование нефтезагрязненных почв месторождений Казахстана: автореферат дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16 / Ибрагимов Самал Токмагамбетовна. – Алматы, 2009. – 18 с.

56. Киреева Н.А., Бакаева М.Д., Галимзянова Н.Ф. Влияние биоремедиации на условно-патогенные микромицеты нефтезагрязненных почв. Проблемы медицинской микологии. 2005. т.7, 2, С.40-41.

57. Андреева, И.С. Психротолерантные штаммы-нефтедеструкторы для биоремедиации почв и водной среды / И.С. Андреева, Е.К. Емельянова, С.Н. Загребальный, С.Е. Олькин, И.К. Резникова, В.Е. Репин // Биотехнология. – 2006. – № 1. – С. 43-52.

58. Куликова И.Ю. Разработка биопрепарата для ликвидации аврийных разливов на море / И.Ю. Куликова // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 5. – С. 59-62.

59. Биопрепараты – деструкторы нефти и нефтепродуктов. URL: <http://npukk.ru/?q=node/252> (дата обращения 6.09.2017).

60. Биопрепараты – деструкторы нефти и нефтепродуктов. 2007 – 20017. URL: <http://gmo.jofo.me/514032.html> (дата обращения 6.09.2017).

61. Патент РФ № 2319541. Способ получения сорбента. Авторы: Назарько М.Д., Романова К.Н., Лобанов В.Г. и др. Дата публикации: 20.03.2008. URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

62. Патент РФ № 2378060. Биопрепарат для очистки почв от загрязнений нефтью и нефтепродуктами, способ его получения и применения. Филонов А.Е., Кошелева И.А., Самойленко В.А. Дата публикации: 10.01.2010. URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

63. Патент РФ № 2193533. Биопрепарат для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов. Авторы: Чугунов В.А.; Холоденко В.П.; Ермоленко З.М. Дата публикации: 27.11.2002. URL: <http://ru-patent.info> (дата обращения 6.09.2017).

64. Биопрепараты для ликвидации загрязнений. URL: <http://www.studfiles.ru> (дата обращения 6.09.2017).

65. Патент РФ № 2428469. Биопрепарат для очистки почв и воды от нефти и нефтепродуктов. Авторы: Рогозина Е. А., Орлова Н. Свечина Р. М. Дата публикации: 10.09.2011. URL: <http://www.findpatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

66. Очистка почва, загрязненной нефтепродуктами. URL: http://www.vitusltd.ru/recult_oil.html?for_printing (дата обращения 6.09.2017).

67. Патент РФ № 2174496. Биопрепарат «родер» для очистки почв, почвогрунтов, пресных и минерализованных вод от нефти и нефтепродуктов. Мурыгина В.П., Войшвил-

ло Н.Е., Каложный С.В. Дата публикации: 10.10.2001. URL: <http://www.findpatent.ru/> (дата обращения 6.09.2017).

68. Биопрепарат «Эконадин» – сорбент биодеструктор углеводородов нефти. URL: <http://www.econad.com.ua/index.php?page=8&pg=6&ln=ru>. (дата обращения 6.09.2017).

69. Новый биопрепарат «эконадин» для быстрого реагирования при ликвидации нефтяного загрязнения. Дата публикаций 23.04.2008. URL: <http://www.uinte.kiev.ua/RUS/offer.php?offid=584&slang=rus> (дата обращения 6.09.2017).

70. Биопрепараты для очистки от нефти. URL: <http://www.ufa-uralinvest.ru/preparat.htm> (дата обращения 6.09.2017).

71. Ленойл – сегодня самый эффективный ликвидатор загрязнения нефтью и нефтепродуктами. URL: <http://lenoil.myl.ru> (дата обращения: 08.09.2017).

72. Патент РФ 2297290. Способ рекультивации отбелевающей земли, загрязненной нефтепродуктами. Авторы: Логинов О. Н., Бикниина А. Г., Силищев Н. Н. Дата публикации: 20.04.2007. URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

73. Биологический препарат Дестройл. URL: <http://www.gasturbo.ru> (дата обращения 6.09.2017).

74. Патент РФ 2431532. Способ обезвреживания нефтезагрязненных земель и нефтешламов. Авторы: Конев С. П., Авдеева Н. В., Мельников Э. В., Дата публикации: 20.10.2011. URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

75. Патент № 2501852. Препарат для очистки почвы от нефти и нефтепродуктов. Авторы: Щемелинина Т.Н., Маркарова М.Ю., Шарапова И.Э. Дата публикации: 20.12.2013 URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения 6.09.2017).

76. Патент № 2193533. Биопрепарат для очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов. Авторы: Чугунов В.А., Холоденко В.П., Ермоленко З.М. Дата публикации: 27.11.2002 URL: <http://ru-patent.info> (дата обращения 6.09.2017).

77. Патент № 2317262. Препарат для микробиологической очистки нефтяных шламов и загрязненного нефтепродуктами грунта. Авторы: Франк Р. Дж., Фесик М.Т., Циммерман У.Б. Дата публикации: 20.02.2008. URL: <http://www.freepatent.ru> (дата обращения: 06.09.2017).

78. Айгуль Турысбекова. «Мико-Ойл»: биологическая химчистка. АО «Республиканская газета «Казахстанская правда» 2017. URL: <http://www.kazpravda.kz/fresh/view/miko-oil-biologicheskaya-himchistka1/> (дата обращения: 25.08.2017).

79. Биопрепарат «Бакойл-KZ». URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sravnitel'naya-otsenka-razlichnyh-dozbiopreparata-dlya-ochistki-neftzagryaznennyh-pochv> (дата обращения: 25.08.2017).

80. Кайгородцева Т.Ф. Биотехнология в Казахстане. 14.12.2014. URL: <http://dereksiz.org/biotehnologii-v-kazakhstan.html> (дата обращения 6.09.2017).

81. Turkayeva A., Jamalova G., Mussina U., Oshakbayev M., Timma L., Pubule Je., Blumberga D. Chemical and microbiological nature of produced water treatment biotechnol-ogy// Energy Procedia 113 (2017). – P. 116–120.