

УДК 579.695

БИОРЕМЕДИАЦИЯ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ ОТ КСЕНОБИОТИКОВ

^{1,2}Джамалова Г.А., ²Мусина У.Ш., ¹Джолдыбаева С.М., ¹Абдрахманулы М.

¹Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,

Алматы, e-mail: j.ga@bk.ru;

²ТОО «НДЦ АЕГ», Алматы

Проведены исследования по разработке способа биоремедиации пластовой воды месторождения Кенлык (Республика Казахстан) от ксенобиотиков. Для исследования пластовой воды были отобраны пробы из техногенного накопителя и скважины. Изучались особенности биodeградации двадцати ксенобиотиков в зависимости от качества и количества используемого сорбента. В качестве сорбентов использовались два вида шунгита – коксуский карбонатно-сланцевый (ККСШ, Республика Казахстан; опытная группа) и зажогинский (ЗШ, Российская Федерация; контрольная группа). Шунгит использовался в количестве 25 г/л (первый вариант опыта), 50 г/л (второй вариант опыта) и 75 г/л (третий вариант опыта) пластовой воды. Эксперимент продолжительностью 240 ч, проходил при температуре 23–25 °С. Лабораторный анализ, проведенный после эксперимента, показал, что при использовании шунгита в количестве 25 и 50 г/л можно получить хороший результат по степени очистки пластовой воды от исследуемых ксенобиотиков (54–100%). Высокий процент очистки пластовой воды от ксенобиотиков, безусловно, обеспечивается ферментативной активностью микроорганизмов. В нашем эксперименте акцент был поставлен на обсемененность пластовой воды бактериями рода *Bacillus*, так как они являются хорошими деструкторами углеводородов нефти и некоторых тяжелых металлов. При сравнении роста колоний на плотном питательном агаре до и после проведенного эксперимента зафиксировано увеличение их роста с первого (проба пластовой воды, отобранная из скважины) и второго (проба пластовой воды, отобранная из техногенного накопителя) уровня разведения (перед экспериментом) до третьего (после эксперимента).

Ключевые слова: пластовая вода, биоремедиация, ксенобиотики, шунгит, бациллы

BIOREMEDIATION OF RESERVOIR WATER FROM XENOBIOTICS

^{1,2}Dzhamalova G.A., ²Musina U.Sch., ¹Dzholdybaeva S.M., ¹Abdrakhmanuly M.

¹Kazakh National Technical University of K.I. Satpaev, Almaty, e-mail: j.ga@bk.ru;

²LLP «Scientific and Diagnostic Center AEG», Almaty

The research on the development of the method of bioremediation of formation water of Kenlyk Deposit (Republic of Kazakhstan) from xenobiotics is carried out. For the study of formation water samples were taken from man-made storage and wells. The features of biodegradation of twenty xenobiotics depending on the quality and quantity of the sorbent were studied. Two types of shungite were used as sorbents – Koksu carbonate-shale (KKSШ, Republic of Kazakhstan; experimental group) and zzhoginsky (zsh, Russian Federation; control group). Shungite was used in the amount of 25 g/l (the first version of the experiment), 50 g/l (the second version of the experiment) and 75 g/l (the third version of the experience) of produced water. The experiment, lasting 240 hours, took place at a temperature of 23–25 °C. Laboratory analysis carried out after the experiment showed that using shungite in the amount of 25 and 50 g/l can get a good result on the degree of purification of formation water from the studied xenobiotics (54–100%). A high percentage of formation water purification from xenobiotics is certainly provided by the enzymatic activity of microorganisms. In our experiment, the emphasis was put on the contamination of reservoir water by bacteria of the genus *Bacillus*, since they are good destructors of petroleum hydrocarbons and some heavy metals. When comparing the growth of colonies on a dense nutrient agar before and after the experiment, an increase in their growth from the first (reservoir water sample taken from the well) and the second (reservoir water sample taken from a man-made reservoir) dilution level (before the experiment) to the third (after the experiment) was recorded.

Keywords: reservoir water, bioremediation, xenobiotics, shungite, bacilli

Пластовая вода (грунтовые воды, циркулирующие в пластах горных пород), как спутник нефтяных месторождений, является минерализованной (15–3000 г/л: минерализация возрастает с глубиной залегания продуктивных зон) [1] и содержит определенные примеси, основные из которых – это растворенные нефтяные фракции, углеводородные газы, металлы [2].

Цель исследования: изучение процесса биоремедиации пластовой воды от ксенобиотиков на основе применения природного углеродсодержащего биоактиватора – коксуского карбонатно-сланцевого шунгита.

Материалы и методы исследования

Объект исследования: пластовая вода, отобранная из месторождения Кенлык (Казахстан) [3].

Методика исследования. Экспериментальная работа проводилась согласно методике, изложенной в работе В.Г. Блохина и др. [4]. Микробиологические исследования были проведены согласно ГОСТ ISO 7218-2015 [5], химические – МВИ № 03-03-2012 [6]. Количественный учет микроорганизмов определяли по росту колоний на плотном питательном агаре [7].

Эксперимент, длительностью 240 ч, проходил при температуре 23–25 °С.

Схема проведения научного модельного эксперимента представлена на рисунке.



Схема проведения научного эксперимента по биоремедиации пластовой воды

Из рисунка видно, что:

1) в зависимости от места отбора пластовой воды было проведено два эксперимента:

- эксперимент № 1 проводили с пластовой водой, отобранной из искусственно созданного в условиях экспериментальной площадки техногенного накопителя,
- эксперимент № 2 проводили с пластовой водой, отобранной из скважины на глубине 1510 м;

2) в зависимости от качества используемого в опыте сорбента, в каждом из двух экспериментов различали две группы – опытную и контрольную:

- при использовании коксуского карбонатно-сланцевого шунгита (Казахстан) была сформирована опытная группа,
- при использовании загогинского шунгита (Россия) была сформирована контрольная группа.

3) в зависимости от количества шунгита, использованного в опыте, различали три варианта: в варианте опыта № 1 использовали шунгит в количестве 25 г/л, опыта № 2 – 50 г/л и опыта № 3 – 75 г/л.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание исследуемых элементов в зависимости от класса опасности до и после эксперимента представлено в табл. 1–4.

Для элементов первого класса опасности (табл. 1) превышение концентрации в пластовой воде составило по ртути 22000 ПДК в пробах из накопителя и 3400 ПДК в пробах из скважины, по хрому 1,5 и 7 ПДК соответственно. Как известно [8], значительная часть ртути аккумулируется в пластовой воде и полученные для отобранных проб результаты химического анализа в данном случае это подтверждают.

Для 13 исследованных элементов второго класса опасности (табл. 2) превышение ПДК в пробах пластовой воды, отобранных из техногенного накопителя и скважины, было обнаружено для таких веществ, как бор 1,6 и 7,5 ПДК, бром 1,5 и 6,2 ПДК, гидразин – 9,8 и 39,1 ПДК, кадмий – 1080 и 4540 ПДК, ко-

бальт – 6 и 24 ПДК, молибден – 2600 и 10900 ПДК, нитриты – 7,5 и 3875 ПДК, свинец – 183 и 883 ПДК, селен – 5,5 и 25 ПДК, формальдегид – 220 и 1840 ПДК соответственно. Как видим, пластовая вода, отобранная из скважины, более «насыщена» исследуемыми элементами второго класса опасности, чем вода из накопителя.

Для 10 исследованных элементов третьего класса опасности (табл. 3) превышение ПДК было обнаружено для таких веществ, как барий 1,75 (в пробах из накопителя) и 6,75 (в пробах из скважины), марганец 51,1 и 46,8 ПДК, медь 7,1 и 37,1 ПДК, никель 7,9 и 36,7 ПДК соответственно, а также железо общее 3,23 ПДК и циануровая кислота 1,5 ПДК (в пробах из скважины).

Из исследованных 3 соединений четвертого класса опасности (табл. 4) превышение концентрации было зафиксировано только по сульфидам 16,8 (проба из техногенного накопителя) и 2160 (проба из скважины) ПДК.

Процесс биоремедиации пластовой воды от ксенобиотиков, как это показали результаты химического анализа, был успешным:

1) в эксперименте № 1 по веществам:

- первого класса опасности высокую степень очистки (ртуть на 98 %, хром на 100 %) наблюдали в первом варианте опыта и в первом и во втором вариантах контроля;
- второго класса опасности высокую

степень очистки наблюдали в первом варианте опыта (кобальт, нитриты, формальдегид и цинк на 100 %, алюминий, бром, кадмий, свинец, и серебро на 90–92 %, бор на 88 %, молибден на 78 %, селен на 73 %) и в первом (селен на 91 %, молибден на 89 %) и третьем (бор, кобальт, нитриты, свинец, серебро, формальдегид, цинк на 100 %, алюминий на 98 %, бром на 97 %, кадмий на 96 %) вариантах контроля;

– третьего класса опасности высокую степень очистки наблюдали в первом варианте опыта (80% марганец, 81% никель и фенолы, 86% барий и фосфаты, 90% медь и нитраты, 98% хлор, 100% железо общ. и циануровая кислота) и в третьем варианте контроля (100% железо общ., медь, фосфаты, хлор и циануровая кислота, 86% барий, 88% марганец и фенолы, 90% никель, 95% нитраты);

2) в эксперименте № 2 по веществам:

– первого класса опасности высокую степень очистки наблюдали во втором варианте опыта (ртуть на 59%, хром на 50%) и во втором варианте контроля (ртуть на 77%, хром на 79%);

– второго класса опасности высокую степень очистки наблюдали во втором (50% кобальт, 55–56% нитриты и серебро, 60% бор, свинец, 63% кадмий, селен, 64–66% бром, алюминий, гидразин, молибден) и третьем (100%

формальдегид) вариантах опыта и в первом варианте контроля (72% серебро, 74% свинец, 78% селен, 84% формальдегид, 87% нитриты, 88–89% алюминий, бор, бром, гидразин, кадмий, 83% кобальт, 90% молибден);

– третьего класса опасности высокую степень очистки наблюдали в первом (45% нитраты) и во втором (37% барий, 61% фенолы, 63% никель, 64% медь, 74% железо общ., 84% фосфаты, 85% марганец) вариантах опыта и в первом (48% марганец, 78% никель, 86% барий, 92% медь, 94% нитраты, 100% железо общ.) и во втором (84% фенолы, 51% фосфаты и 78% циануровая кислота) вариантах контроля,

– четвертого класса опасности высокую степень очистки наблюдали в первом (18,5%) варианте опыта и в первом и третьем вариантах (100%) контроля.

Таблица 1

Результаты химического анализа пластовой воды по элементам первого класса опасности (мг/дм³)

Таблица 2

Результаты химического анализа пластовой воды по элементам второго класса опасности (мг/дм³)

Элемент	Пластовая вода, отобранная из	До опыта	ККСИ			ЗШ			ПДК
			25	50	75	25	50	75	
Бор	накопителя	0,8	0,1	0,5	1	0	0	0	0,5
	скважины	3,5	3	1,4	6,1	0,4	1,3	1	
Бром	накопителя	0,29	0,03	0,14	0,26	0,02	0,03	0,01	0,2
	скважины	1,24	0,93	0,45	1,76	0,13	0,38	0,31	
Гидразин	накопителя	0,098	0,017	0,042	0,07	0,011	0,016	0,009	0,01
	скважины	0,391	0,248	0,135	0,508	0,04	0,098	0,082	
Кадмий	накопителя	5,4	0,5	2	3,8	0,4	0,6	0,2	0,005
	скважины	22,7	15,7	8,5	30,2	2,4	6,2	5,9	
Кобальт	накопителя	0,06	0	0,02	0,05	0	0	0	0,01
	скважины	0,24	0,24	0,12	0,47	0,04	0,09	0,09	
Молибден	накопителя	2,6	0,6	1	1,4	0,3	0,6	0,4	0,001
	скважины	10,9	5,9	3,9	10,3	1,1	2,1	2,3	
Нитрит	накопителя	6	0	2	4	0	1	0	0,08
	скважины	31	24	14	43	4	9	10	
Свинец	накопителя	11	1	3	6	1	1	0	0,06
	скважины	53	34	21	60	14	13	15	
Селен	накопителя	0,11	0,03	0,04	0,06	0,01	0,03	0,02	0,02
	скважины	0,49	0,26	0,18	0,43	0,1	0,09	0,11	
Формальдегид	накопителя	11	0	3	7	0	2	0	0,05
	скважины	92	29	85	21	15	22	0	
Цинк	накопителя	0,05	0	0,01	0,03	0	0	0	23,0
	скважины	0,2	0,16	0,36	0,1	0,07	0,11	0	

Таблица 3

Результаты химического анализа пластовой воды
по элементам третьего класса опасности (мг/дм³)

Элемент	Пластовая вода, отобранная из	До опыта	ККСШ			ЗШ			ПДК
			25	50	75	25	50	75	
Барий	накопителя	7	1	3	6	1	1	1	4,0
	скважины	27	17	10	32	3	7	6	
Железо общее	накопителя	0,045	0	0	0,021	0	0	0	0,1
	скважины	0,323	0,197	0,085	0,474	0	0,054	0,04	
Марганец	накопителя	0,511	0,103	0,195	0,293	0,062	0,102	0,062	0,01
	скважины	0,468	1,39	0,864	2,4	0,245	0,525	0,518	
Медь	накопителя	0,071	0,001	0,018	0,035	0	0,003	0	0,01
	скважины	0,371	0,226	0,132	0,407	0,029	0,081	0,082	
Никель	накопителя	0,079	0,015	0,029	0,043	0,009	0,015	0,008	0,01
	скважины	0,367	0,219	0,137	0,383	0,038	0,08	0,087	
Нитрат	накопителя	1,9	0,2	0,6	1	0,1	0,2	0,1	40,0
	скважины	13,8	7,3	35,1	16,2	0,9	2,2	2,6	
Фенолы	накопителя	0,016	0,003	0,005	0,008	0,002	0,003	0,002	0,1
	скважины	0,076	0,044	0,03	0,073	0,019	0,014	0,019	
Фосфат	накопителя	0,007	0,001	0,003	0,006	0	0	0	3,2
	скважины	0,037	0,34	0,022	0,072	0,018	0,012	0,017	
Хлор	накопителя	0,5	0,01	0,03	0,05	0,01	0,01	0	–
	скважины	0,57	0,37	0,27	0,65	0,17	0,4	0,18	
Циануровая кислота	накопителя	12	0	1	1	0	0	0	6,0
	скважины	9	5	4	6	3	2	3	

Таблица 4

Результаты химического анализа пластовой воды
по элементам четвертого класса опасности (мг/дм³)

Вещество	Пластовая вода, отобранная из	До опыта	ККСШ			ЗШ			ПДК
			25	50	75	25	50	75	
Сульфат	накопителя	3	1	1	2	0	1	0	500
	скважины	15	8	6	14	3	3	4	
Сульфид	накопителя	0,839	1	6	14	0	1	0	0,05
	скважины	108	88	53	169	38	33	41	
Хлорид	накопителя	0,11	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	350
	скважины	3,8	1,7	1,2	3,4	0,7	0,4	0,7	

Таблица 5

Обсемененность пластовой воды бактериями из рода *Bacillus* до и после эксперимента

Эксперимент		Опытная группа: ККСШ		Контрольная группа: ЗШ	
		$\bar{X} \pm m_x$; КОЕ/г	Cv, %	$\bar{X} \pm m_x$; КОЕ/г	Cv, %
До эксперимента	Пластовая вода из накопителя	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^2$	14	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^2$	14
Опыт 1	25 г/л	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3$	39	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^3$	41
Опыт 2	50 г/л	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^3$	58	$(1,0 \pm 0,01) \times 10^3$	49
Опыт 3	75 г/л	$(1,0 \pm 0,01) \times 10^3$	42	$(1,5 \pm 0,1) \times 10^3$	43
До эксперимента	Пластовая вода из скважины	$(3,5 \pm 0,2) \times 10^1$	10	$(3,5 \pm 0,2) \times 10^1$	10
Контроль 1	25 г/л	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^3$	36	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^3$	34
Контроль 2	50 г/л	$(3,7 \pm 0,4) \times 10^3$	38	$(2,0 \pm 0,2) \times 10^3$	38
Контроль 3	75 г/л	$(6,7 \pm 0,3) \times 10^3$	34	$(2,3 \pm 0,1) \times 10^3$	38

Количественный учет микроорганизмов при отборе проб показал (табл. 5), что рост колоний на плотном питательном агаре для бактерий рода *Bacillus* в пробах из техногенного накопителя не превышал второго, а из скважины – первого уровня разведения. Коэффициент вариации для исследуемой пластовой воды по рассматриваемому таксону составил 14%. Это свидетельствует о том, что исследуемая пластовая вода имеет по обсемененности относительную стабильность.

После завершения эксперимента микробиологический анализ показал следующую закономерность вне зависимости от качества пластовой воды, качества и количества используемого шунгита: рост колоний на плотном питательном агаре был зафиксирован для всех вариантов опыта на уровне третьего разведения, т.е. по сравнению с началом эксперимента обсемененность исследуемого таксона поднялась на один уровень разведения, что косвенно указывает на то, что происходит активное размножение исследуемого таксона вследствие используемого в опыте шунгита и выделения им кислорода [9]. Коэффициент вариации для исследуемых вариантов опыта по рассматриваемому таксону увеличивается до уровня 39–58%. Это указывает на то, что совокупность факторов, влияющих в пластовой воде на процесс биодegradации ксенобиотиков, неоднородна.

Заключение

Лабораторный анализ, проведенный после эксперимента, показал, что при использовании природного биоактиватора (шунгит коксуский, шунгит зажогинский) в количе-

стве 25 и 50 г/л можно получить хороший результат по биоремедиации пластовой воды от ксенобиотиков (степень очистки составила 54–100%). Мы предполагаем, что природный биоактиватор стимулирует активность исследуемого таксона (бактерии рода *Bacillus*).

Список литературы

1. Кирюхин Л.Г. Геологическое строение и нефтегазоносность Калмыкии / Л.Г. Кирюхин, И.Н. Эльвартынов. – Элиста: Калмыцкое книжное изд-во, 1986. – 154 с.
2. Turkayeva A., Jamalova G., Mussina U., Oshakbayev M., Timma L., Pubule Je., Blumberga D. Chemical and Microbiological Nature of Produced Water Treatment Biotechnology // International Scientific Conference «Environmental and Climate Technologies», CONECT 2016, 12–14 October 2016, Riga, Latvia. Energy Procedia 113, P. 116–120.
3. Кенлык. URL: <http://www.neftegaz.kz> (дата обращения: 29.03.2018).
4. Современный эксперимент: подготовка, проведение, анализ результатов / В.Г. Блохин, О.П. Глудкин, А.И. Гурон, М.А. Ханин; Под ред. О.П. Глудкина. – М.: Радио и связь, 1997. – 232 с.
5. Шлегель Г. – Общая микробиология: Пер. с нем. – М.: Мир, 1987 – 567 с.
6. МВИ № 03-03-2012 Методика измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализ жидкости Флюорат-02 / Рег. № KZ.07.00.01668-2013 / Назначение Для определения массовой доли нефтепродуктов. URL: <https://kazinmetr.kz/bd/reestr/mvi/6742/> (дата обращения: 07.06.2018).
7. Поляк С.М., Сухаревич В.И., Сухаревич М.Э. Питательные среды для медицинской и санитарной микробиологии. – СПб.: ЭЛБИ-СПб, 2008. – 352 с.
8. Оценка поступлений ртути в окружающую среду с территории Российской Федерации. URL: https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2005/87-7614-541-7/html/indhold_rus.htm (дата обращения: 11.03.2018).
9. Мусина У.Ш. Коксуские шунгитистые породы в процессах обеспечения экологического равновесия // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – № 23 (49). – С.79–82.