

УДК 579.66

БИОРЕМЕДИАЦИЯ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПЕСКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОКСУСКОГО ШУНГИТА

¹Атабаева С.М., ¹Карабаева Д.Э., ²Мусина У.Ш., ³Ерназарова А.К., ^{1,2}Джамалова Г.А.

¹Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева, Алматы,

e-mail: sam_.97@mail.ru;

²ТОО «НДЦ АЕГ», Алматы;

³Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы

Особый интерес для исследования, в случае загрязнения нефтью при авариях транспортных и нефтедобывающих средств, представляют пески прибрежной зоны Каспийского моря. Цель: биоремедиация нефтезагрязненных песков с использованием коксуского шунгита. Объектом исследования послужил песок, отобранный из прибрежной зоны Каспийского моря Мангистауской области. В результате проведенного модельного эксперимента обнаружено, что на степень очистки песка от нефтезагрязнений оказывает влияние температурный режим (40°C), качество (КСШК) и количество (50 г/кг) сорбента. Наилучший эффект очистки (95–99%) в условиях промышленного загрязнения можно достичь в летний период года, когда температура песка прогревается до 40°C. При таких условиях не только повышается степень очистки (с 95 до 99%), но и сокращается время (с 2–3 мес. до 15–20 дней), требуемое для очистки. Предлагаемая технология интенсифицированной биоремедиации нефтезагрязненных песков может быть использована для ликвидации аварийных последствий нефтеразливов

Ключевые слова: биоремедиация, нефть, коксуский шунгит, песок, микробиоценоз

BIOREMEDIATION OF OIL-CONTAMINATED SANDS USING KOKSU SHUNGITE

¹Atabayeva S.M., ¹Karabalaeva D.Y., ²Mussina U., ³Yernazarova A.K., ^{1,2}Jamalova G.

¹Kazakh National Technical University named after K.I. Satpaev, Almaty, *e-mail: sam_.97@mail.ru;*

²LLP «SDC AEG», Almaty;

³Al Farabi Kazakh National University, Almaty

The sands of the coastal zone of the Caspian sea are of particular interest for investigation in case of oil pollution during accidents of transport and oil-producing vehicles. The goal: bioremediation of oil-contaminated sands using coks schungite. The object of the study was sands, selected from the coastal zone of the Caspian Sea of the Mangistau region. As a result of the model experiment, it was found that the degree of purification of sand from oil pollution is influenced by the temperature regime (40°C), quality (KSSHK) and the amount (50 g/kg) of sorbent. The best cleaning effect (95–99%) in conditions of industrial pollution can be achieved in the summer period of the year, when the temperature of the sand warms up to 40°C. Under such conditions, not only increases the degree of purification (from 95 to 99%), but also reduces the time (from 2–3 months. up to 15–20 days) required for cleaning. The proposed technology of intensified bioremediation of oil-contaminated Sands can be used to eliminate the emergency consequences of oil spills

Keywords: Bioremediation, oil, coking shungite, sand, microbiocenosis

Одной из экологических проблем побережья Каспийского моря является нефтезагрязненность песка. Известны способы обезвреживания нефтесодержащего пластового песка, основными из которых является отмывка его моющими растворами ПАВ, которые не оказывает отрицательного воздействия на морские организмы животного и растительного происхождения и обладающими диспергирующей и стабилизирующей способностью. Для прибрежного песка, содержащего остаточные содержания углеводородов нефти эколого-экономичным способом являются биологические методы, в частности биоремедиация с использованием коксуского шунгита, возможности которого необходимо изучать, так как он является экологически чистым природным сорбентом, биоактиватором, иммобилизатором, что

и определяет актуальность изучаемой темы.

Объект исследования: песок, отобранный из прибрежной зоны Каспийского моря Мангистауской области.

Материалом для исследования послужили: нефть, отобранная из месторождения Каражанбас АО «Каражанбасмунайгаз» [1], расположенная на полуострове Бузачи в Мангистауской области (в 200 км севернее г. Актау); карбонатно-сланцевый коксуский шунгит (КСШК; Казахстан) [2], представляющий собой фракции 0,5–2,5 мм и используемый в качестве фильтрующего материала, сорбента при очистке природных и сточных промышленных вод, в том числе и от быстрого удаления разлитой нефти с водной поверхности при ликвидации последствий экологических катастроф, бактерицидного обеззараживания воды.

Цель исследования: биоремедиация нефтезагрязненных песков с использованием коксуского шунгита.

Методической основой для лабораторных исследований послужили общепринятые нормативные документы. Выполненные для постановки модельного эксперимента процедуры представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка:

1) для постановки модельного эксперимента по разработке интенсифицированной технологии биоремедиации нефтезагрязненных песков прибрежной зоны Каспийского моря были: подготовлены пробы песка, отобранные из прибрежной зоны Каспийского моря, проведено модельное внесение сырой нефти в подготовленные пробы песка в строго заданных пропорциях и их перемешивание;

2) в зависимости от дозы введения сырой нефти в подготовленные пробы песка (200 г) поставили четыре варианта двух повторного опыта:

– опыт № 1: нефтезагрязнение составило 35,24 г/кг (35 240 мг/кг),

– опыт № 2: нефтезагрязнение составило 52,86 г/кг (52 860 мг/кг),

– опыт № 3: нефтезагрязнение составило 70,48 г/кг (40 480 мг/кг),

– опыт № 4: нефтезагрязнение составило 88,1 г/кг (88 100 мг/кг).

Продолжительность опыта – 10 дней, температурный режим эксперимента – 40°C.

Почвообразовательный процесс в прикаспийском поясе характеризуется засолением вследствие, с одной стороны, наличия на территории поверхностных (примерно 4 м) грунтовых значительно минерализованных вод, с другой – жаркого и сухого климата, с третьей – наличия рыхлой структуры отложения [3] и, с четвертой, из-за функционирования крупных промышленных зон. Все эти механизмы (ускоренное развитие солончаков, отсутствие на солончаках растительного покрова, наличие техногенно загрязненных участков (промышленными отходами, нефтепродуктами) приводят в комплексе к деградации земель [4].

Результаты исследования. Микробиоз нефтезагрязненного песка прибрежной зоны Каспийского моря существенно для процесса их биоремедиации, т.к. их жизнедеятельность [5] приводит к снижению концентрации нефти и нефтепродуктов.

Согласно работам [6, 7] допустимый уровень нефтезагрязнения грунтов (почвы и песка) зависит от страны: 1) в странах ЕС: допустимый уровень 50 мг/кг; 2) в странах ЕЭС имеется градация по нефтезагрязнениям: допустимый: меньше 1000 мг/кг, низкий: 1000 – 2000 мг/кг, средний: 2000 – 3000 мг/кг, высокий: 3000 – 4000 мг/кг, очень высокий: больше 5000 мг/кг.

Степень нефтезагрязнений в отобранных пробах песка из модельного экспери-



Варианты модельного эксперимента (опыт и контроль) и варианты опытов (№ 1–4) по биоремедиации нефтезагрязненного песка прибрежной зоны Каспийского моря

мента по интенсифицированной технологии биоремедиации показаны в табл. 1. использование карбонатно-сланцевого коксуского шунгита привело к увеличению про-

Таблица 1

Степень нефтезагрязнений в отобранных пробах песка из модельного эксперимента по интенсифицированной технологии биоремедиации

№	Опыт		Контроль	
	Вариант	Значение, г/кг	Вариант	Значение, г/кг
№ 1	Песок + сырая нефть (35,24 г/кг) + карбонатно-сланцевый коксуский шунгит (50 г/кг)	14,5	Песок + сырая нефть (35,24 г/кг)	17,9
№ 2	Песок + сырая нефть (52,86 г/кг) + карбонатно-сланцевый коксуский шунгит (50 г/кг)	19,5	Песок + сырая нефть (52,86 г/кг)	22,9
№ 3	Песок + сырая нефть (70,48 г/кг) + карбонатно-сланцевый коксуский шунгит (50 г/кг)	31,8	Песок + сырая нефть (70,48 г/кг)	45,5
№ 4	Песок + сырая нефть (88,1 г/кг) + карбонатно-сланцевый коксуский шунгит (50 г/кг)	47,0	Песок + сырая нефть (88,1 г/кг)	57,6

Интерпретируя данные табл. 1 можно отметить, что снижение концентрации нефти происходит во всех вариантах опыта и контроля, в частности:

1) в первом варианте: в опытной группе на 58,9%, в контрольной группе на 49,2%;

2) во втором варианте: в опытной группе на 63,1%, в контрольной группе на 56,7%;

3) в третьем варианте: в опытной группе на 54,9%, в контрольной группе на 35,4%;

3) в четвертом варианте: в опытной группе на 46,7%, в контрольной группе на 34,6%.

Как видим, наилучшие результаты по степени очистки песка от нефти наблюдаем:

1) при сравнении с вариантами эксперимента: во втором варианте как опытной (63,1%), так и контрольной (56,7%) группы, т.к. другие варианты уступают по степени очистки:

– в опытных группах: опыт № 1 уступает по степени очистки опыту № 2 на 4,2%, соответственно опыт № 3 на 8,2%, опыт № 4 на 16,4%,

– в контрольных группах: контроль № 1 уступает по степени очистки контролю № 2 на 7,5%, соответственно контроль № 3 на 21,3%, контроль № 4 на 22,1% (сравнительно высокий процент очистки от нефтезагрязнений в контрольной группе обеспечивается благодаря термофильному режиму);

2) при сравнении опытной группы с контролем: во всех вариантах опыта ис-

цента очистки на: 9,7% (вариант № 1), 6,4% (вариант № 2), 19,5% (вариант № 3), 12,1% (вариант № 4).

На степень очистки оказывает влияние как температурный режим (40°C), так качество и количество используемого сорбента – карбонатно-сланцевый коксуского шунгита в количестве 50 г/кг песка.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что наилучшие результаты очистки будут достигнуты при промышленном загрязнении песка прибрежной зоны Каспийского моря при использовании в качестве сорбента карбонатно-сланцевого коксуского шунгита в количестве 50 г/кг песка.

Данный эффект очистки в условиях промышленного загрязнения можно достичь в летний период года, когда температура воздуха, следовательно, и песка прогревается до 40°C. При таких условиях не только повышается степень очистки, но и сокращается время, требуемое для очистки.

Биоремедиационные технологии по очистке и восстановлению грунта от нефтезагрязнений основаны на применении микробиоценоза. При этом используют, как аборигенную микрофлору, так и интегрированную из вне в процессе использования различных биологических добавок.

В табл. 2–4 представлены данные по количественному учету микроорганизмов.

Как видно из табл. 2–4, при микробиологическом исследовании получены:

1) по ОМЧ:

а) в опытной группе: через 72 ч: рост колоний на плотном питательном агаре был на много выше в пробах песка, исследованные до модельного загрязнения (7-й уровень), тогда как на третий день после загрязнения обнаружено, что рост колоний снизился до 3-го уровня разведения в опытах № 1 и 2, и до 4-го уровня разведения – в опытах № 3 и 4, следовательно, можно утверждать, что нефтезагрязнение существенно отражается на обсемененности песка, через 168 ч: рост колоний повысился до 6-го (опыт № 1, 3 и 4) и 7-го (опыт №2) уровня разведения, следовательно, можно предположить, что

термофильный режим оказывает влияние на обсемененность песка;

б) в контрольной группе: через 72 ч: рост колоний на плотном питательном агаре снизился для всех вариантов контроля до 3-го уровня разведения, следовательно, можно утверждать, что нефтезагрязнение существенно отражается на обсемененности песка, через 168 ч: рост колоний на плотном питательном агаре при мезофильном режиме культивирования повысился до 4-го уровня разведения только в контроле № 1, тогда как в других вариантах он остался без изменения, т.е. на уровне 3-го разведения;

Таблица 2

Количественный учет микроорганизмов по ОМЧ, 72 ч

Таксон	Показатель	Перед опытом	Вариант опыта			
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Опытная группа	КОЕ/г	$(3,5 \pm 0,2) 10^7$	$(4,0 \pm 0,4) 10^4$	$(0,8 \pm 0,01) 10^3$	$(0,1 \pm 0,01) 10^3$	$(0,4 \pm 0,1) 10^3$
	$C_v, \%$	54	35	11	14	15
Контрольная группа	КОЕ/г	$(1,5 \pm 0,1) 10^7$	$(3,0 \pm 1,0) 10^3$	$(1,0 \pm 0,4) 10^3$	$(1,0 \pm 0,4) 10^3$	$(1,5 \pm 0,5) 10^3$
	$C_v, \%$	54	15	10	10	21

Таблица 3

Количественный учет микроорганизмов в опытной группе эксперимента (40°C)

Таксон	Показатель	Перед опытом	Вариант опыта			
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
ОМЧ	КОЕ/г	$(3,5 \pm 1,2) 10^7$	$(8,6 \pm 1,9) 10^6$	$(4,2 \pm 1,7) 10^7$	$(4,8 \pm 1,6) 10^6$	$(0,4 \pm 0,1) 10^6$
	$C_v, \%$	54	38	59	83	42
Термотолерантные колим. бактерии	КОЕ/г	-	$(0,5 \pm 0,2) 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) 10^3$	$(0,1 \pm 0,01) 10^4$	$(0,5 \pm 0,1) 10^4$
	$C_v, \%$	-	51	65	100	66
Сапрофитные бактерии	КОЕ/г	-	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^4$	$(6,5 \pm 0,5) 10^4$	$(4,5 \pm 1,0) 10^4$	$(6,4 \pm 2,0) 10^4$
	$C_v, \%$	-	68	12	9	23
Актиномицеты	КОЕ/г	$(2,5 \pm 0,1) 10^2$	$(0,6 \pm 0,9) 10^3$	$(1,5 \pm 0,3) 10^3$	$(1,0 \pm 0,01) 10^3$	$(0,3 \pm 0,3) 10^3$
	$C_v, \%$	47	65	25	6,4	3,5
Микромицеты	КОЕ/г	$(2,5 \pm 0,1) 10^2$	$(0,3 \pm 0,4) 10^3$	$(0,2 \pm 0,7) 10^3$	$(0,1 \pm 0,1) 10^3$	$(1,0 \pm 0,01) 10^3$
	$C_v, \%$	47	33	25	15	1

Таблица 4

Количественный учет микроорганизмов в контрольной группе эксперимента (20°C)

Таксон	Показатель	Перед опытом	Вариант контроля			
			№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
ОМЧ	КОЕ/г	$(3,5 \pm 0,2) 10^7$	$(2,6 \pm 0,9) 10^4$	$(6,2 \pm 3,7) 10^3$	$(0,8 \pm 0,6) 10^3$	$(0,4 \pm 0,1) 10^3$
	C _v , %	54	38	59	83	42

2) по колиморфным бактериям роста колоний на плотном питательном агаре при мезофильном режиме культивирования обнаружено не было в исследуемых пробах песка как до, так и на третий день после загрязнения нефтью;

3) по актиномицетам: через 72 ч роста колоний на плотном питательном агаре обнаружено не было как в опытной группе, так и в контрольной, через 168 ч: роста колоний при мезофильном режиме культивирования обнаружено не было для контрольных групп, тогда как для опытных групп рост колоний на плотном питательном агаре был зафиксирован при термофильном режиме культивирования на уровне 3-го разведения, а до процесса загрязнения при мезофильном режиме рост колоний не превысил 2-го уровня разведения, следовательно, можно предположить, что термофильный режим влияет на активность актиномицетов, что отражается на росте колоний;

3) по микромицетам: рост колоний зафиксирован только через 168 ч: для контрольных групп не превышал 1-го уровня разведения при мезофильном режиме культивирования, тогда как для опытных групп при термофильном режиме – на уровне 3-го разведения. Следовательно, можно предположить, что термофильный режим также влияет на активность микромицетов, что отражается на росте колоний.

Таким образом, модельное загрязнение песка привело к снижению обсемененности и, следовательно, к снижению биоразнообразия для данной искусственно созданной антропогенной среды. Полученные результаты подтверждаются данными опубликованные Nassanshahian M. (2010) [8].

Из табл. 4 видим, что обсемененность термотолерантными колиморфными бактериями (ТКБ) находилось на уровне третьего (первый, второй варианты опыта) и четвертого (третий и четвертый варианты опыта) уровня разведения, следовательно, мож-

но предположить, что при термофильном режиме процесс их размножения ускоряется.

В песках, загрязненных нефтью, сапрофитные бактерии (*Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp. и др.) ведут себя по-разному в зависимости от режима культивирования. Так, при термофильном режиме активность сапрофитных бактерий фиксируется во всех опытных группах на уровне четвертого разведения, тогда как при мезофильном режиме во всех группах контроля зафиксирован рост колоний только на уровне первого разведения.

Заключение и выводы. Исходя из полученных результатов можно заключить, что наилучшие результаты очистки будут достигнуты при использовании карбонатно-сланцевого коксуского шунгита в количестве 50 г/кг песка. При этом данный эффект очистки (95–99%) в условиях промышленного загрязнения можно достичь в летний период года, когда температура песка прогревается до 40°C. При таких условиях не только повышается степень очистки (с 95 до 99%), но и сокращается время (с 2–3 мес. до 15–20 дней), требуемое для очистки. Модельное загрязнение песка повлияло и на микробиоценоз: если до эксперимента в отобранных пробах песка обсемененность по ОМЧ находилось на уровне седьмого разведения, то модельное загрязнение снизило рост колоний на плотном агаре до уровня четвертого (опыт 1) и третьего (опыты 2–4 и контрольные группы 1–4) разведения, но при продолжении наблюдении в процессе повышения температуры (40°C) происходит активизация микробиоценоза по всем рассматриваемым таксонам, тогда как при низком температурном режиме активизации микробиоценоза особо не наблюдалось.

Таким образом можно заключить, что термофильный режим благоприятен в процедурах, направленных на очистку песка от нефтезагрязнений.

Список литературы

1. АО «Каражанбасмунай». Официальный сайт. – URL: <http://www.kbm.kz/ru/> (дата обращения: 20.12.2017).
2. Мусина У.Ш. Микробиоценоз сточных вод различной техногенной природы // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 5. – URL: <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21452> (дата обращения: 12.12.2017).
3. Доскач А.Г. Природное районирование Прикаспийской полупустыни. – М.: Наука, 1979. – 176 с.
4. В Атырауской области решается амбициозная задача по озеленению региона. – URL: <https://www.zakon.kz/214441-v-atyrauskoyj-oblasti-reshaetsja.html> (дата обращения: 20.12.2017).
5. Гуславский А.И., Канарская З.А. Перспективные технологии очистки воды и почвы от нефти и нефтепродуктов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №20. – URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/perspektivnye-tehnologii-ochistki-vody-i-pochvy-ot-nefti-i-nefteproduktov> (дата обращения: 20.12.2017).
6. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами (утв. Роскомземом 10 ноября 1993 г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993 г.).
7. Карцев А.А., Вагин С.Б. Вода и нефть. – М.: Недра, 1977. – 112 с.
8. Hassanshahian M. The effects of crude oil on marine microbial communities in sediments from the Persian Gulf and the Caspian Sea: A microcosm experiment//Journal of Applied Biology and Biotechnology Vol. 3 (01), pp. 011–014, Jan-Feb, 2015. Available online at <http://www.jabonline.in> (дата обращения: 05.01.2018).