

Доцент Е.Ю. Руденко, профессор В.В. Бахарев

(Самарск. гос. техн. ун-т) кафедра технологии пищевых производств и парфюмерно-косметических продуктов, тел. (846) 332-20-69

Биологическая рекультивация нефтезагрязненной почвы отходами пивоварения

Изучена возможность применения основных отходов пивоваренного производства – пивной дробины и отработанного кизельгура – для очистки нефтезагрязненных почв. Приведены результаты лабораторных исследований влияния отходов пивоварения на степень удаления углеводородов из черноземной почвы, имеющей различную степень загрязнения нефтью. Показано, что пивная дробина и отработанный кизельгур стимулируют процесс удаления углеводородов.

Possibility of application of one of the basic waste of brewing manufacture – spent grains and fulfilled diatomite – for clearing of the petropolluted soils are studied. Results of field researches of influence of a waste of brewing on degree of removal of hydrocarbons from a chernozem soil having various degree of pollution by oil are resulted. It is shown, that the spent grains and fulfilled diatomite stimulate process of removal of hydrocarbons and can be applied to remediation of the petropolluted soil.

Ключевые слова: почва, углеводороды, нефть, биологическая рекультивация, пивная дробина, отработанный кизельгур.

Использование процессов, основанных на жизнедеятельности микроорганизмов, с целью решения проблем загрязнения окружающей среды постепенно растет. Наиболее интенсивно это происходит в последние десятилетия, когда вопросы охраны природы и очистки экосистем от уже имеющихся загрязнений вызывают особое беспокойство человечества [1].

Углеводороды нефти и их производные являются основными загрязнителями окружающей среды [2] в результате неуправляемых выбросов из скважин, аварийных разливов при повреждении хранилищ и трубопроводов и других процессов. Это представляет серьезную угрозу для экосистем и здоровья человека. Большинство существующих способов ликвидации углеводородных загрязнений почвы являются малоэффективными и высокзатратными, что вызывает необходимость разработки и внедрения современных технологий рекультивации [3].

Одной из наиболее эффективных технологий биологической рекультивации является биостимулирование, заключающееся в усовершенствовании естественной способности микроорганизмов разлагать загрязняющие вещества. Данная технология рекультивации стремится оптимизировать условия для

микробного разложения углеводородов: наличие и доступность питательных веществ, воды и кислорода, pH, температура и т.д. Использование местной микрофлоры для биоремедиации загрязненной почвы является наиболее предпочтительным, поскольку эти микроорганизмы быстрее адаптируются к специфической окружающей среде почвы [1, 4].

Для улучшения естественной тенденции почвенных микроорганизмов расщеплять углеводороды нефти были предложены и проверены многие методы. Показано, что механическая обработка улучшает аэрацию и способствует разрушению гидрофобной пленки нефтяных компонентов на частицах почвы; орошение обеспечивает стимуляцию активности микроорганизмов; внесение минеральных и органических удобрений способствует увеличению активности аборигенной микрофлоры; добавление структурообразователей необходимо для увеличения аэрирования почвы и т.д. [3].

Пивная дробина и отработанный кизельгур являются основными отходами пивоваренной отрасли. Пивная дробина образуется в процессе фильтрации осахаренного затора. Она содержит оболочки и нерастворимые части зерен солода и несоложенных материалов, безазотистые экстрактивные вещества, жиры и

белки, входящие в состав зерновых продуктов. Отработанный кизельгур содержит диатомит и органические вещества, осевшие на нем в процессе фильтрации пива. Диатомит состоит в основном из оксида кремния, большая часть которого находится в аморфной форме. Органическая составляющая отработанного кизельгура представлена нерастворимыми веществами солода и несоложенных материалов, клетками пивных дрожжей, белками, высокомолекулярными полимерами глюкозы и другими органическими веществами. Пивная дробина и отработанный кизельгур используются во многих отраслях хозяйственной деятельности человека, однако постоянно ведутся поиски новых более рациональных и экономически выгодных способов их утилизации [5].

Цель исследования – оценить влияние пивной дробины и отработанного кизельгура на степень удаления углеводов из черноземной почвы разной степени загрязнения в лабораторном эксперименте.

В работе использовали чернозем оподзоленный среднесуглинистый Самарской области, имеющий следующие характеристики: рН солевой вытяжки – 5,9; рН водной вытяжки – 7,0; сумма поглощенных оснований – 35,4 мг-экв. на 100 г почвы; гумус – 7,4 %, общая влагоемкость – 63,1 %. При проведении исследования применяли «Нефть 3.2.1.2 ГОСТ Р 51858-2002» (высокосернистая, средней плотности), полученную на ОАО «Оренбургнефть». В работе использовали пивную дробину, полученную при варке пива «Классическое» в лаборатории броидильных процессов факультета «Пищевых производств» Самарского государственного технического университета, влажностью 70 ± 2 %, а также отработанный кизельгур, полученный на одном из пивоваренных заводов Самарской области, влажностью 80 ± 2 %.

Почву высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, тщательно очищали от корней и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. В почву добавляли нефть в массовой концентрации 10 г/кг (средний уровень загрязнения), 30 г/кг (высокий уровень загрязнения) и 50 г/кг (очень высокий уровень загрязнения) [2], а затем – пивную дробину и отработанный кизельгур, смешанные в соотношении 1:1, в количестве 10, 20 и 30 % в пересчете на сухие дробину и кизельгур. Контролем служила почва, загрязненная нефтью в массовом соотношении 10 г/кг. Подготовленные образцы почвы

тщательно перемешивали и помещали в стеклянные сосуды с полиэтиленовыми крышками. Влажность опытных и контрольных образцов почвы поддерживалась на уровне 30 ± 2 %, что составляет 50 % ее общей влагоемкости. Образцы инкубировали в термостате при температуре 30 ± 1 °C в течение 3 мес, проводя рыхление и отбирая пробы через 15 сут, 1, 2 и 3 мес.

В отобранных пробах определяли содержание углеводов методом колоночной хроматографии с весовым окончанием [2] в нашей модификации. Для этого 10 г воздушно-сухой почвы помещали в колбу объемом 250 мл. К пробе добавляли 30 см³ хлороформа и экстрагировали в течение 20 мин при встряхивании. Затем экстракт фильтровали через фильтр «красная лента» в круглодонную колбу объемом 250 мл. Процедуру экстракции повторяли еще два раза, объединяя фильтраты. Хлороформ отгоняли на ротационном вакуумном испарителе. Остаток растворяли в 15 см³ гексана. Полученный экстракт очищали от полярных соединений, не относящихся к нефтепродуктам, методом колоночной хроматографии, пропуская его через стеклянную колонку диаметром 1 см, содержащую 10 см³ оксида алюминия, колонку промывали 30 мл чистого гексана.

Остатки гексана удаляли путем испарения при комнатной температуре. Содержание нефтепродуктов в исследуемой пробе почвы рассчитывали по разнице между массой стаканчика с остатком после удаления гексана и массой пустого стаканчика, определенными с точностью до 10^{-4} г. Суммарное содержание углеводов пересчитывали на 1 г сухой почвы.

Математическую обработку результатов исследований проводили при помощи множественного регрессионного анализа с применением программы «Statistica 6» [6].

Результаты проведенных исследований показали, что внесение пивной дробины и осадка кизельгура ускоряет процесс удаления углеводов из черноземной почвы со средним уровнем загрязнения нефтью в лабораторном эксперименте (рис. 1). В течение всего периода наблюдений содержание углеводов в загрязненной почве постепенно снижается, но степень удаления углеводов из нефтезагрязненного чернозема, содержащего отходы пивоварения, остается выше, чем в контроле.

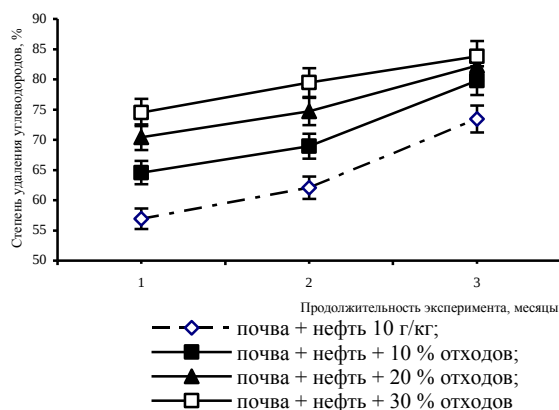


Рис. 1. Изменение степени удаления углеводородов из почвы с добавлением отходов пивоварения при среднем уровне загрязнения нефтью

В лабораторном эксперименте добавление пивной дробины и отработанного кизельгура стимулирует процесс удаления углеводородов из черноземной почвы, имеющей высокую степень загрязнения нефтью, по сравнению с контрольной нефтезагрязненной почвой (рис. 2). Различия в степенях удаления углеводородов в контрольной нефтезагрязненной почве и почве, содержащей различные массовые отношения солодовой дробины и осадка кизельгура, хорошо заметны на протяжении всего периода исследований. Степень удаления углеводородов у контрольных и опытных образцов почвы постепенно увеличивается в течение всего периода наблюдений.

Внесение пивной дробины и отработанного кизельгура в лабораторном эксперименте ускоряет процесс удаления углеводородов из черноземной почвы, имеющей очень высокий уровень загрязнения нефтью (рис. 3). На протяжении всего периода наблюдений интенсивность удаления углеводородов из нефтезагрязненной почвы с добавлением пивной дробины превышает показатель контрольной нефтезагрязненной почвы. В момент окончания эксперимента уровни содержания углеводородов в черноземе с добавлением различных массовых соотношений пивной дробины становятся сопоставимы друг с другом, но по-прежнему превышают контрольный показатель.

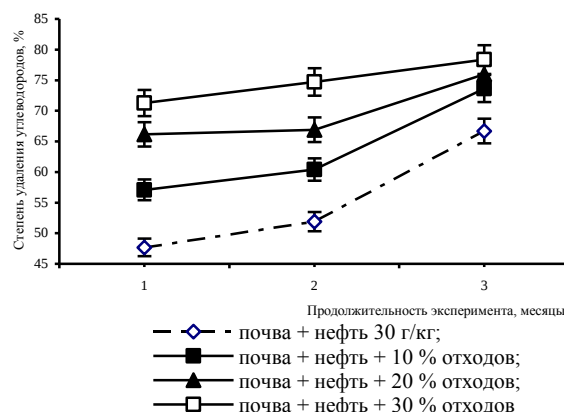


Рис. 2. Изменение степени удаления углеводородов из почвы с добавлением отходов пивоварения при высоком уровне загрязнения нефтью

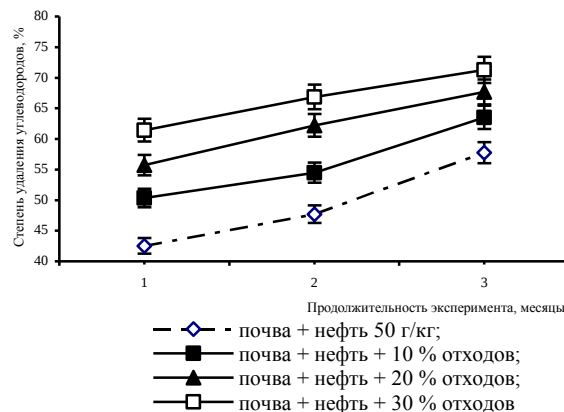


Рис. 3. Изменение степени удаления углеводородов из почвы с добавлением отходов пивоварения при очень высоком уровне загрязнения нефтью

Многофакторный дисперсионный анализ результатов лабораторного эксперимента показал зависимость динамики степени удаления углеводородов из почвы от содержания нефти ($F = 811,8$, $p < 0,01$, $k = 2$), пивоваренных отходов ($F = 678,8$, $p < 0,01$, $k = 3$) и продолжительности эксперимента ($F = 713,4$, $p < 0,01$, $k = 2$). Обнаружено статистически достоверное совокупное влияние на степень удаления углеводородов из почвы: содержания нефти и отходов пивоварения ($F = 3,4$, $p < 0,04$, $k = 6$); содержания нефти и продолжительности эксперимента ($F = 3,4$, $p < 0,01$, $k = 4$); содержания пивоваренных отходов и продолжительности эксперимента ($F = 18,4$, $p < 0,01$, $k = 6$).

Твердые вещества биологического происхождения, к которым также можно отнести пивную дробину и отработанный кизельгур, являются перспективными источниками питательных веществ для микроорганизмов, участвующих в процессе биологической очистки [4, 7]. Однако в литературе мало сведений о возможности их использования, для того чтобы усилить разложение углеводов в загрязненных почвах [8].

Типичные проблемы, с которыми сталкиваются при использовании твердых веществ биологического происхождения, включают: трудность доставки питательных веществ глубоко в почву, а также возможность загрязнения почвы металлами, патогенными микроорганизмами и яйцами гельминтов. Преимущества использования твердых веществ биологического происхождения включают: их низкую цену (или возможность бесплатного получения); доступность получения; медленный выпуск питательных веществ и, следовательно, минимальную возможность дополнительного загрязнения экосистемы химическими веществами (как, например, в случае использования минеральных удобрений) [4].

Проведенные модельные лабораторные исследования показали возможность использования пивной дробины и отработанного кизельгура для удаления углеводов и проведения биологической рекультивации черноземной почвы, имеющей различную степень загрязнения нефтью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romantschuk, M. Means to improve the effect of in situ bioremediation of contaminated soil: an overview of novel approaches [Text] / M. Romantschuk, I. Sarand, T. Petanen, R. Peltola, M. Jonsson-Vihanne, T. Koivula // *Environmental Pollution*. 2000. Volume 107. Page 179.
2. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов [Текст] / Ю.С. Другов, А.А. Родин. - М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
3. Подавалов, Ю.А. Экология нефтегазового производства [Текст] / Ю.А. Подавалов. - М: Инфра-Инженерия, 2010.
4. Sarkar, D. Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: Comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation [Text] / D. Sarkar, M. Ferguson, R. Datta, S. Birnbaum // *Environmental Pollution*. 2005. Volume 136. Page 187.
5. Руденко, Е.Ю. Утилизация отходов пивоварения [Текст] / Е.Ю. Руденко. - Самара: СамГТУ, 2012.
6. Боровиков, В.П. STASTIKA. Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов [Текст] / В.П. Боровиков. - СПб: Питер, 2003.
7. Namkoong, W. Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting [Text] / W. Namkoong, E.-Y. Hwang, J.-S. Park, J.-Y. Choi // *Environmental Pollution*. 2002. Volume 119. Page 23.
8. Schaefer, M. The influence of earthworms and organic additives on the biodegradation of oil contaminated soil [Text] / M. Schaefer, J. Filser // *Applied Soil Ecology*. 2007. Volume 36. Page 53.