



17-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos
TRANSPORTO INŽINERIJA IR VADYBA,
vykusios 2014 m. gegužės 8 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys

Proceedings of the 17th Conference for Junior Researchers 'Science – Future of Lithuania'
TRANSPORT ENGINEERING AND MANAGEMENT, 8 May 2014, Vilnius, Lithuania

Сборник статей 17-й конференции молодых ученых «Наука – будущее Литвы»
ИНЖЕНЕРИЯ ТРАНСПОРТА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПЕРЕВОЗОК, 8 мая 2014 г., Вильнюс, Литва

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ НЕФТЯНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ТРАНСПОРТНОЙ ОТРАСЛЮ

Елена Матвеева¹, Оксана Алиева²

*Кафедра экологии, Национальный авиационный университет,
03058, Украина, г. Киев, пр. Космонавта Комарова 1
Эл. почта: ¹mol@nau.edu.ua; ²aliyeva_oks@mail.ru*

Аннотация. В работе представлен обзор и сравнение основных методов, применяемых для очистки нефтяного загрязнения окружающей среды. Дана общая характеристика биологических методов очистки: биоаугментации и биостимуляции. Проанализированы основные факторы, влияющие на процесс биодegradации нефтепродуктов и интенсивность ее протекания, а также обозначены наиболее перспективные из них с точки зрения дальнейшего изучения и применения для усовершенствования технологии биоремедиации нефтяного загрязнения окружающей среды.

Ключевые слова: нефтепродукты, очистка загрязнения, биодegradация, биоремедиация, биоаугментация, биостимуляция.

Введение

Проблема загрязнения окружающей среды транспортной отраслью, в том числе нефтью и нефтепродуктами, является очень серьезной. Сложившаяся ситуация привела к тому, что сегодня уже существует много районов с превышением максимально допустимой концентрации нефтепродуктов в почве и воде. Чаще всего это касается областей вблизи аэродромов, складов горючего и хранения нефти, нефтеперерабатывающих заводов, нефтяных скважин, автостоянок, автозаправочных станций и т.п.

Разливы нефти и различных нефтепродуктов при их получении и транспортировке также являются значительным источником загрязнения и представляют собой серьезную экологическую проблему, которая одновременно сказывается на состоянии всех компонентов окружающей среды: воздуха, воды, почв и экосистем в целом.

Существуют различные методы ликвидации нефтяного загрязнения, в целом представляющие трио физических, химических и биологических альтернатив. Тем не менее, биологическая очистка, т.е. любой процесс, который использует микроорганизмы или их ферменты, чтобы вернуть окружающую среду к своему первоначальному состоянию, является наиболее привлекательным вариантом. Это объясняется ее экономической эффективностью и возможно-

стью полной минерализации субстрата до CO₂ и H₂O (da Cunha 1996). Биологическая очистка также предоставляет возможность применения высокоэффективных и экологически безопасных методов ликвидации нефтяного загрязнения (Margesin 2000). Таким образом, целесообразным является рассмотрение различных подходов биологической очистки нефтяного загрязнения окружающей среды и возможности ее применения к различным загрязненным системам.

Применяемые технологии очистки нефтяного загрязнения

Нефтяное загрязнение отличается от многих других антропогенных воздействий тем, что оно дает не постепенную, а, как правило, «залповую» нагрузку на среду, вызывая быструю ответную реакцию. Нефть, попадая в землю или водную среду, непосредственно поддается ряду физических, химических и биологических изменений (Aminian, Ameri 2000). Промедление в вопросах применения технологий очистки нефтяного загрязнения может привести к таким последствиям, когда нефть трансформируется настолько, что процесс очистки будет значительно усложнен или невозможен.

В последнее десятилетие активно применяются несколько технологий очистки загрязнения нефтяными углеводородами, которые могут быть классифицированы на методы *in situ* и *ex situ*.

При применении *in situ* процессов загрязненная среда обрабатывается на месте без ее переноса и нарушения. К таким методам относится деградация нефти микроорганизмами, а также физико-химические процессы, такие как барботирование воздухом, экстракция, абсорбция или комбинирование этих процессов (в зависимости от спектра загрязняющих веществ). *In situ* методы эффективны при невысоких концентрациях загрязняющего вещества (Mann *et al.* 1996) и более эффективны с точки зрения остаточных концентраций загрязнителя.

При *ex situ* технологиях загрязненная среда должна быть удалена, чтобы не дать нефтяному загрязнению распространиться. Этот метод может быть применен, если объем загрязненной среды (почвы или воды) мал, нефтяное загрязнение произошло на ее поверхности, а концентрация загрязнителя высока. *Ex situ* очистка позволяет создавать специфические условия и управлять многими факторами (температу-

ра, соленость, рН, т. д.), что позволяет интенсифицировать процесс ликвидации загрязнения. *In situ* и *ex situ* технологии охватывают ряд методов ликвидации нефтяных загрязнений: механические, физико-химические и биологические технологии (табл. 1).

Механические методы удаления загрязнений являются простейшими и наиболее универсальными. Однако, в сущности, они являются лишь перенесением загрязнителями массива в другое место, или предварительным (вспомогательным) этапом для других способов очистки. К механическому удалению загрязнений приходится прибегать в тех случаях, когда методы очистки *in situ* неэффективны. Механическое удаление нефтяных загрязнителей обычно эффективно лишь в первые моменты времени после формирования очага загрязнения, например, сразу после аварии, повлекшей поверхностное загрязнение почв. Тем не менее, преимуществом данного метода является возможность последующего использования отделенного загрязнителя в качестве ресурса.

Таблица 1. Методы ликвидации нефтяных загрязнений

Способ ликвидации	Описание	Недостатки
Механические методы		
Откачка нефти в ёмкости	Первичные мероприятия при крупных разливах при наличии соответствующей техники и резервуаров.	Нарушение физического состояния среды из-за переноса больших объемов загрязненного субстрата. Не решается проблема очистки при просачивании нефти в грунт и при оседании тяжелых фракций нефти на стенках и дне водного объекта.
Отстаивание и фильтрация	Нефть удаляется путем её отстаивания и фильтрации с последующим её улавливанием специальными устройствами – нефтеловушками, бензомаслоуловителями, отстаивателями или вручную.	Не обеспечивают достаточную эффективность очистки воды от нефти. Сложность сбора нефти с водной поверхности заключается в том, что нефть разливается тонким слоем. При ее сборе неминуемо захватывается и вода.
Физико-химические методы		
Сжигание	Экстренная мера. В зависимости от типа нефти и нефтепродукта уничтожается от 50 до 70 % загрязнения.	Из-за недостаточно высокой температуры в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти. Экосистема после сжигания сильно нарушена. Эффективно только при поверхностном загрязнении.
Экстракция растворителями	Обычно проводится в промывных барабанах летучими растворителями с последующей отгонкой их остатков паром.	Не подходит для <i>in situ</i> методов, так как нуждается в последующем выделении растворителя из окружающей среды.
Сорбция	В среду добавляют различные химические реагенты, которые вступают в реакцию с нефтью и осаждают её в виде нерастворимых осадков. Данный способ заключается в основном в поглощении нефти различного типа адсорбентами, например, алюмосиликатными микросферами или оксидом алюминия и последующее выжигание нефти из пор сорбента путём горения.	Степень очистки воды от нефти этим способом достигает не менее 98%, но это метод лимитируется площадью очага нефтяного заражения. Метод применим для очистки локализованного количества воды от нефти.
Термическая десорбция	Проводится редко при наличии соответствующего оборудования, позволяет получать полезные продукты вплоть до мазутных фракций.	Дорогостоящий процесс, нуждающийся в специальном оборудовании. Подходит только для <i>ex situ</i> технологий.
Биологические методы		
Биоремедиация	Применение нефтеразрушающих микроорганизмов или их ферментов для очищения природных объектов от нефтяного загрязнения.	Необходимость контроля большого количества внешних факторов. Длительность процесса очистки.
Фиторемедиация	Устранение остатков нефти путём применения нефтестойких растений (водоросли, клевер ползучий, щавель, осока и др.).	Длительность процесса очистки, ограниченность возможностей применения, необходимость утилизации полученной биомассы.

При физико-химическом методе очистки окружающей среды от нефти удаляются тонко дисперсные и растворенные примеси и разрушаются органические и плохо окисляемые вещества нефти. Чаще всего из физико-химических методов применяется коагуляция, окисление, адсорбция, экстракция и т. д. Механические и физико-химические методы часто не справляются с задачей самостоятельно. Так, например, физико-химические методы используются после первичного применения технологий механической очистки в комбинации с биологическими методами.

Различные подходы биоремедиации

Во всех мероприятиях, связанных с ликвидацией последствий загрязнения, с восстановлением окружающей среды, необходимо исходить из главного принципа: не нанести экосистеме больший вред, чем тот, который уже нанесен при нефтяном загрязнении. Суть восстановления загрязненных экосистем – максимальная мобилизация внутренних ресурсов экосистемы на восстановление своих первоначальных функций. Самовосстановление и рекультивация представляют собой неразрывный биогеохимический процесс. Биоремедиация нефтяного загрязнения, таким образом, является процессом очищения природных объектов от нефтяного загрязнения за счет наличия в среде или внедрения микроорганизмов-нефтедеструкторов, способных к деградации нефтепродуктов.

Важно рассматривать биоремедиацию в контексте биодеградации, которая является естественным процессом и составляет основу способности экосистем к самоочищению от нефтяного загрязнения (Hoff 1993). Биоремедиация является интенсификацией этого процесса путем:

- биоаугментации – добавления экзогенных микробных популяций в среду;
- биостимуляции аборигенной микрофлоры благодаря манипуляциям с загрязненной среды, используя такие методы, как аэрация, регулирование температуры, добавлении ПАВ и создание в целом оптимальных условий для протекания биодеградации (Atlas 1995; Hoff 1993; Swannell *et al.* 1996).

Биоаугментация

Биоаугментация заключается в добавлении в природную среду адаптированных к загрязнителю активных штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов, их консорциумов или биопрепаратов на их основе с одновременным внесением биогенных элементов

При выборе микроорганизмов-нефтедеструкторов для внедрения в среду необходимо учитывать, что важнейшим фактором является общая способность микроорганизмов к росту на углеводородной среде, которая зависит от комбинации двух факторов: биохимической взаимодополняемости организмов и их устойчивости к токсическому действию углеводо-

родов (Мельников 2005). Учитывая характер многокомпонентных нефтяных загрязнений, микроорганизмы и их ассоциации должны иметь возможность расти на большинстве компонентов загрязняющих веществ и быть устойчивыми к их токсическому действию для полной минерализации нефтепродуктов.

Некоторые микроорганизмы могут усваивать лишь ограниченное число углеводородных субстратов. Набор различных микроорганизмов со всеми возможными ферментативными путями может более эффективно разрушать сложные смеси углеводородов в почве, пресной и морской воде, в сравнении с единственным штаммом микроорганизма. Таким образом, может быть достигнута полная минерализация субстрата (Prince *et al.* 2007), что свидетельствует об эффективности смешанных консорциумов микроорганизмов (Gallego *et al.* 2007; Boszczyk-Maleszak *et al.* 2006; Diaz-Ramirez *et al.* 2008.).

Биостимуляция

Данные методы очистки основаны на активизации существующей (аборигенной) в среде микрофлоры. В результате этого микроорганизмы начинают активно поглощать загрязнитель и вызывать его деструкцию. Методы активизации аборигенной микрофлоры направлены на создание оптимальной среды для развития определенных групп микроорганизмов-нефтедеструкторов. Эти методы могут быть использованы везде, где естественный микробиоценоз сохранил жизнеспособность и достаточное видовое разнообразие. Очистка за счет активизации микрофлоры является медленным, но очень эффективным процессом.

К простейшим способам активизации микрофлоры относятся механические. Перемешивание, аэрация, рыхление, частые вспашки, дискование, распашка загрязненных нефтью земель являются благоприятными факторами, стимулирующими процессы биодеградации нефти, при этом также улетучиваются легкие фракции нефти.

Часто активизация биодеградации осуществляется за счет поддержания оптимальной температуры (Cooney 1984; Brusseau 1998; Мельников 2005).

В настоящее время появились методы электрокинетической активизации биодеградации (Olszanowski, Piechowiak 2006). За счет электрического тока обеспечивается миграция микроорганизмов, имеющих собственный заряд по загрязненной зоне, что гарантирует более быструю и равномерную очистку грунта.

Также представляет интерес механизм активизации биодеградации с помощью ультразвука (Pitt, Ross 2003), суть которого заключается в увеличении доступности загрязнителя для микроорганизмов.

Другим широко распространенным способом биоактивизации является улучшение условий аэрации почвы, породы или воды за счет добавок воздуха. Самой простой мерой в данном случае является продувка воздухом под различным давлением почв, пород и подземных вод. Она применяется при загрязне-

нии летучими углеводородами, дизельным топливом и им подобными загрязнителями.

Активизация биодegradации в нефтезагрязненных почвах и грунтовых водах также достигается за счет внесения минеральных удобрений (Федюкина, Трохименко 2010; Voорathy 2000). Однако необходимо отметить, что реакция микроорганизмов сильно варьирует в зависимости, как от конкретного загрязнителя, так и от свойств добавки.

При поверхностном нефтяном загрязнении можно использовать препараты, содержащие ферменты, активизирующие микрофлору (Voорathy 2000), поверхностно-активные вещества и гуминовые кислоты (Пирог 2010).

Параметры, влияющие на процесс биоремедиации

В целом, факторы, влияющие на отбор микроорганизмов для биоаугментации, и параметры среды, используемые для биостимуляции, можно также рассматривать в качестве лимитирующих факторов биоремедиации, ограничивающих скорость и степень биодegradации нефтяных углеводородов (Brusseau 1998). Их можно условно классифицировать на:

- физические факторы;

- микробиологические параметры
- компонентный состав среды (табл. 2).

Анализ представленных выше данных показывает, что особый интерес для дальнейшего изучения представляют микробиологические факторы (взаимоотношения между микроорганизмами, метаболические пути деструкции углеводородов нефти). Также исследование физических факторов, имеющих влияние на процесс биодegradации нефтепродуктов, например, облучение ультразвуком, открывает широкие перспективы дальнейшего усовершенствования процесса биодegradации нефтепродуктов и ее применения в очистке загрязнения окружающей среды.

Выводы

Существует множество различных методов очистки окружающей среды, загрязненной нефтепродуктами. Эффективность этих методов зависит от типа загрязнения, условий среды и ряда других факторов. Универсальный метод, позволяющий полностью удалить нефтепродукты из любых загрязненных участков, пока не разработан. Таким образом, предотвращение загрязнения должно быть первоочередной задачей.

Таблица 2. Основные параметры, влияющие на процесс биодegradации нефтепродуктов и используемые для биостимуляции

Группа	Параметр	Показатель, подлежащий контролю / Оптимальное значение
Физические факторы	Температура	Почва – 30–40 °С (Brusseau 1998) Пресноводная среда – 20–30 °С (Cooney 1984) Морская среда – 15–20 °С (Мельников 2005)
	Факторы физического поля	Электрическое поле ≈ 10 В/м (Olszanowski, Piechowiak, 2006) Ультразвуковые колебания ≈ 25–30 кГц (Pitt, Ross 2003)
	Давление	760 мм. рт. ст. (Федюкина, Трохименко 2010)
Компонентный состав среды	Наличие комплекса необходимых питательных веществ	Наличие азота, фосфора – БПК:N:P = 100:5:1 (Федюкина, Трохименко 2010) Отсутствие альтернативного источника углерода (Voорathy 2000, Brusseau 1998)
	Концентрация присутствующих в среде нефтепродуктов	≈ 20 мг/дм ³ (Das, Chandran 2011)
	Структура имеющихся в среде нефтепродуктов	Токсичность, растворимость, летучесть, т. д.
	Наличие веществ, облегчающих попадание молекул углеводородов в микробные клетки	Наличие гуминовых кислот, биосурфактантов
	Кислотность, pH	6–7 (Voорathy 2000)
Микробиологические показатели	Доступ кислорода (аэробный /анаэробный процесс)	3–4 мг кислорода / мг углеводородов (Суржко <i>et al.</i> 1995)
	Отбор соответствующих штаммов микроорганизмов	Наличие необходимых микробиологических ферментных систем
	Рост к точке максимального накопления биомассы	Поддержание экспоненциальной фазы роста
	Мутации и горизонтальный перенос генов	Периодический контроль способности штамма к биодegradации
	Взаимоотношения между микроорганизмами в консорциуме	Синергизм, антагонизм, конкурирование, угнетение, т. д.

Однако, если загрязнение окружающей среды нефтепродуктами имеет место, следует обращаться к комбинации различных подходов его ликвидации. Основу такой комбинации могут составить методы биологической очистки – биоремедиации.

Как и остальные технологии, биоремедиация имеет свои недостатки, а именно, необходимость контроля большого количества внешних факторов и относительная длительность процесса очистки нефтяного загрязнения.

Однако, данные недостатки можно объяснить недостаточной изученностью процесса биодegradации. Дальнейшее исследование факторов, влияющих на процесс биоремедиации, позволит открыть широкие перспективы для усовершенствования биологической очистки нефтяного загрязнения окружающей среды. Особый интерес для более внимательного изучения представляют параметры воздействия силовых полей на процесс биодegradации и возможность их применения для интенсификации биоремедиации.

Литература

- Aminian, K.; Ameri, S. 2000. Evaluation of the petroleum technology-based dry soil barrier. *Journal of Petroleum Science & Engineering, Elsevier Science*. V. 26, I. 1–4: 83–89.
- Atlas, R. M. 1995. Petroleum Biodegradation and Oil Spill Bioremediation. *Marine Pollution Bulletin*. V. 31: 178–182.
- Boopathy, R. 2000. Factors limiting bioremediation technologies: Review paper. *Bioresource Technology* (74), Nicholls State University, Thibodaux: 63–67.
- Boszczyk-Maleszak, H.; Zabost, A.; Wolicka, D.; Kacieszczenko, J. 2006. Effectiveness of biodegradation of petroleum products by mixed bacterial populations in liquid medium at different pH values, *Pol. J. Microbiol* 55(1): 69–73.
- Brusseau, M. L. 1998. The impact of physical, chemical and biological factors on biodegradation. *Proceedings of the International Conference on Biotechnology for Soil Remediation: Scientific Bases and Practical Applications*, R. Serra, Ed., C.I.P.A. S.R.L: 81–98.
- Cooney, J. J. 1984. *The fate of petroleum pollutants in fresh water ecosystems*. Petroleum Microbiology, R. M. Atlas, Ed., Macmillan, New York: 399–434.
- Da Cunha, C. D. 1996. *Avaliacao da Biodegradacao de Gasolina em Solo*. Tese M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. 97 p.
- Das, N.; Chandran P. 2011. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Research, Biotechnology Research International*, V. 2011: 13 p.
- Diaz-Ramirez, I. J.; Escalante-Espinosa, E.; Favela-Torres, E. et al. 2008. Design of bacterial defined mixed cultures for biodegradation of specific crude oil fractions, using population dynamics analysis by DGGE, *Int. Biodeter. Biodegr* 62 (1): 21–30.
- Gallego, J. L. R.; Garcia-Martinez, M. J.; Llamas, J. F.; Belloch, C.; Pelaez, A. I.; Sanchez, J. 2007. Biodegradation of oil tank bottom sludge using microbial consortia, *Biodegradation* V. 18 (3): 269–281.
- Hoff, R. Z. 1993. Bioremediation: an overview of its development and use for oil spill cleanup, *Marine Pollution Bulletin*. I 29: 476–481.
- Mann, D. K.; Hurt, T. M.; Malkos, E.; Sims, J.; Twait, S.; Wachter, G. 1996. *Onsite treatment of petroleum, oil, and lubricant (POL)-contaminated soils at Illinois Corps of Engineers lake sites*. US Army Corps of Engineers Technical Report No. A862603: 71 p.
- Margesin, R. 2000. Potential of cold-adapted microorganisms for bioremediation of oil-polluted Alpine soils, *Intl. Biodeter. Biodegrad*. I. 46: 3–10.
- Olszanowski, A.; Piechowiak, K. 2006. The Use of an Electric Field to Enhance Bacterial Movement and Hydrocarbon Biodegradation in Soils: Original Research, *Polish J. Environ. Stud.* 15(2): 303–309.
- Pitt, W. G.; Ross, S. A. 2003 *Ultrasound increases the rate of bacterial cell growth*. *Biotechnol Prog.*, Brigham Young University, Provo, 19(3): 1038–1044.
- Prince, R. C.; Parkerton, T. F.; Lee, C. 2007. The primary aerobic biodegradation of gasoline hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 41(9): 3316–3321.
- Swannell, R. P. J.; Lee, K.; McDonagh, M. 1996. Field Evaluations of Marine Oil Spill Bioremediation, *Microbiological Reviews* 60: 342–365.
- Мельников, Д. А. 2005. *Распределение признаков биодegradации углеводов и оценка технологически важных свойств нефтеокисляющих бактерий*: дис. ... канд. биол. наук: 03.00.23 / Мельников Дмитрий Александрович. – Кр-р, 131 с.
- Пирог, Т. П., Клименко Ю. О., Шевчук Т. А. 2010. Особливості синтезу поверхнево-активних трегалозізомератів *Rhodococcus erythropolis* ЕК-1, *Мікробіологічний журнал* 72(2): 10–15.
- Суржко, Л. Ф.; Финкельштейн, З. И.; Баскунов, Б. П.; Янкевич, М. И.; Яковлев, В. И.; Головлева, Л. А. 1995. Утилизация нефти в почве и воде микробными клетками, *Микробиология* 64(3): 393–398.
- Федюкіна, Д. В.; Трохименко, Г. Г. 2010. Аналіз чинників, які впливають на мікробіологічну біодеструкцію вуглеводнів нафти, *Електронний вісник НУК* 5: 218–223.