

ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ В ЕНЕРГЕТИЦІ ENVIRONMENTAL PROBLEMS IN ENERGY

УДК 602.6:578/579:502/504

І.О. Шкільнюк, канд. техн. наук, ORCID 0000-0002-8808-3570
С.В. Бойченко, д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-2489-4980
С.Й. Шаманський, д-р техн. наук, доц., ORCID 0000-0002-6215-3438
О.О. Вовк, д-р техн. наук, проф., ORCID 0000-0002-7531-9847
Український науково-дослідний та навчальний центр
хіммотології та сертифікації ПММ і ТР,
Національний авіаційний університет,
Національний університет «Київський політехнічний інститут»

ОЦІНЮВАННЯ ПОТЕНЦІАЛУ МІКРООРГАНІЗМІВ ДО БІОДЕСТРУКЦІЇ МОТОРНИХ ПАЛИВ З РІЗНИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Транспортна галузь характеризується значним впливом на довкілля відходами своєї діяльності, зокрема моторних палив. Найбільш масовими забруднювачами ґрунтів та водойм, особливо міських, є вуглеводні, особливо токсичні ароматичні вуглеводні. Присутність цих токсикантів погіршує екологію та негативно впливає на життя та здоров'я живих організмів. Тому характеристика впливу моторних палив на життєдіяльність мікроорганізмів з біодеструкційним потенціалом важлива для керованого знешкодження відходів транспортної інфраструктури. У статті розглянуто можливості використання різних мікроорганізмів для очищення ґрунтів і водойм від забруднення моторними паливами з різними характеристиками шляхом біодеструкції. Досліджено також біодеструкційний потенціал автентичних для довкілля мікроорганізмів та відновлювальних процедур у випадку промислового забруднення довкілля нафтопродуктами. Дана праця підготовлена у рамках виконання проєкту «Експериментально-аналітичні засади гарантування безпеки людини та суспільства удосконаленням технологій поводження з відходами у техносфері» за підтримки Національного фонду досліджень України у межах грантового проєкту № 2020.01/0242.

Ключові слова: моторне паливо, мікроорганізми, біодеструкція, вуглеводні, біоремедіація, навколишнє середовище.

Вступ

Усі об'єкти матеріального світу, зокрема промислові матеріали підлягають мікробіологічному ураженню. Окрім негативного, таке ураження може мати позитивний ефект. Завдяки йому різні види відходів, у тому числі відходів промисловості можуть бути утилізовані мікробіологічною деструкцією (рис. 1).



Рис. 1. Відходи промислової продукції, що придатні до мікробіологічної деструкції.

Досвід свідчить, що паливно-мастильні матеріали (ПММ) – це одна з найбільш нестійких до біоуражень продукція. Мікробіологічній деструкції підлягають практично усі види ПММ: моторні палива, оливи, мастила, мастильно-холодильні рідини, бітуми [1–3].

Оскільки до складу палив (гасу та дизельного палива) входять багато легкозасвоєваних компонентів, у процесі біодеструкції паливо може виступати поживним субстратом (джерелом вуглецю та енергії) для цілого ряду мікроорганізмів. На сьогодні, з багатьох методів, що дозволяють зменшити концентрацію нафти та нафтопродуктів у навколишньому природному середовищі, найбільш перспективними вважаються біологічні. Інтенсивність процесів очищення визначається наявністю у середовищі окиснюючої вуглеводні мікрофлори, здатної до біодеструкції нафтопродуктів. Представники такої мікрофлори широко розповсюджені у природі. Вони здатні до окиснювання будь-яких органічних сполук нафтового ряду, завдяки чому, вуглець з нафти може залучатися до біохімічного циклу. Швидкість і повнота утилізації нафтопродуктів у ґрунтах великою мірою залежить від чисельності та видового складу мікрофлори.

Проте, певні властивості моторних палив, таких, як склад, наявність вологи та домішок, наявність біокомпонентів (додатків рослинного походження), інші властивості, можуть по різному впливати на здатність до мікроорганізмів до розмноження.

Мета та завдання

Метою даної роботи є дослідження можливостей використання природних мікроорганізмів для очищення ґрунтів та водойм від забруднення моторними паливами, що мають зрізні характеристики, шляхом біодеструкції, а також дослідження біодеструкційного потенціалу автентичних для довкілля мікроорганізмів та відновлювальних процедур у випадку промислового забруднення довкілля нафтопродуктами.

Матеріал і результати досліджень

На сьогодні відомо більше двохсот видів мікроорганізмів, у тому числі 30 сімейств, які можуть використовувати вуглеводні як єдине джерело вуглецю та енергії. До них входять бактерії, дріжджі та гриби [4–5]. На процес хімічного і біологічного перетворення вуглеводнів нафти у ґрунтах впливає багато факторів. Перш за все це концентрація і склад нафтового забруднення, кількісний та якісний склад ґрунтової мікрофлори, мінеральний та органічний склад ґрунтів, температура, вологість, аерація та кислотність середовища.

Відомо, що при застосуванні асоціацій мікроорганізмів біодеградація нафтопродуктів відбувається повніше і за менші терміни, ніж при використанні індивідуальних мікроорганізмів [6]. Цей факт пояснюється тим, що, володіючи різними ферментативними системами, асоціації з бактерій-деструкторів здатні витягувати нафтопродукти з субстрату з великою ефективністю [7]. Крім того, включення декількох монокультур в асоціації забезпечує розширення спектра окислення, велику варіабельність біоагентів в різних умовах.

Активний розвиток мікроскопічних грибів (*Hormoconis resinae*, його типи. *Penicillium*, *Aspergillus fumigatus*, *Paecilomyces variotii* та ін.) у моторних паливах та паливних системах визнано найбільш небезпечними. Найбільш активним руйнівником палива донедавна було визнано мікроскопічні гриби *Cladosporium resinae* (сучасна назва *Hormoconis resinae* або *Amorphoteca resinae*). Сьогодні ця група класифікується як гриби *Monascus floridanus*, яким властива здатність швидко розвиватися зокрема в авіаційному паливі. Гриби мають деякі морфологічні, фізіологічні та генетичні особливості, завдяки чому вони займають домінуюче становище серед мікроорганізмів, що завдають біологічну шкоду паливу.

Наявність води є критичним чинником розвитку та метаболічної активності мікроорганізмів в вуглеводневих середовищах. Як зазначено вище, життєдіяльність мікроорганізмів залежить від води, так як вода складає 75-90% маси вегетативної клітини [4].

Волога у паливі також утворюється з конденсату через перепад температур. Під час охолодження палива вода конденсується і на стінках та дні баків утворюються краплини вільної води [8].

Гас та дизельне паливо – гігроскопічні види нафтової продукції. Під впливом зовнішніх чинників паливо здатне до поглинання вологи, яка може переходити з палива в навколишнє середовище або утворювати емульсію води у паливі. З часом краплини емульсійної води зливаються під впливом гравітаційних сил та утворюють відстійну воду. Розчинність води у паливі визначається багатьма чинниками, основні з яких – це температура, тиск, відносна вологість повітря, з яким зустрічається паливо, та вуглеводневий склад палива.

Кількість розчиненої води пов'язана з довжиною вуглеводневого ланцюга, наявністю ароматичних структур та температурою. Парафіни з коротким ланцюгом розчиняють більше води ніж парафіни з довгим ланцюгом. Керосин здатний до мікробіологічного ураження, зокрема, через властивість поглинати воду [5].

Вода, що наявна в зовнішньому середовищі, може бути доступною або недоступною. Встановлено, що ступінь доступності води для мікроорганізмів визначають показником активності води, який характеризує ступінь зв'язаності її молекул. Для чистої вільної води цей показник дорівнює одиниці, а для води, що знаходиться в певній взаємодії з іншими речовинами, менше одиниці. Отже, мікроорганізми можуть зростати в середовищах з коефіцієнтом доступності води в межах 0,6-0,9 [9].

Після розмноження мікроорганізми в процесі біодеструкції вуглеводнів палив починають виділяти воду як один з кінцевих продуктів свого метаболізму. За результатами досліджень вчених, наприклад, *Hormoconis resinae* в процесі чотиририжневого розвитку може виділяти 0,94 г води на 1 л палива.

Деякі бактерії та спори грибів здатні виживати в зневодненому паливі від декількох місяців до декількох років (наприклад, *Hormoconis resinae*). Виконі дослідження [10] щодо виживання *Ps. aeruginosa* та спор гриба *Hormoconis resinae* в різних паливах без водної фази за температур 18-20 °С, 28-30 °С та 37 °С показали, що *Ps. aeruginosa* не розвивається після висівання з палив через 1-2 тижні, а спори *Hormoconis resinae* залишаються життєздатними у більшості палив тривалий час. Результати дослідження життєздатності грибів без водної фази наведено у табл. 1.

Таблиця 1. Результати дослідження життєздатності грибів без водної фази

Паливо	Термін зберігання життєздатності, місяці		
	18-20 °С	28-30 °С	37 °С
Гас	20	18	10
Дизельне паливо	20	20	20

Встановлено, що використання деяких додатків для покращення експлуатаційних властивостей палив може інтенсифікувати розвиток мікроорганізмів-нафтодеструкторів, так як містить поживні елементи.

Азот, сірка, фосфор, калій, магній, кальцій, залізо, селен, цинк – це основні неорганічні поживні речовини, необхідні для розвитку та метаболізму мікроорганізмів-нафтодеструкторів [11]. Хлорид натрію, вольфрам та нікель можуть бути теж необхідні мікроорганізмам. Вода, пил та паливні добавки можуть забезпечувати наявність таких поживних речовин.

Обмеження щодо окислення вуглеводнів мікроорганізмами-нафтодеструкторами пов'язані з розчинністю вуглеводнів у воді. Потрапляння поживного субстрату всередину клітини можливе з стану істинного розчину або під час безпосереднього контакту з ним [12].

Органічне середовище. Нафтопродукти містять достатню кількість органічних поживних речовин для розвитку мікроорганізмів-нафтодеструкторів. Мікроорганізми, як правило, краще споживають низькомолекулярні (до C₁₈) аліфатичні вуглеводні з прямими ланцюгами. Здатність нафтопродуктів до біодеструкції має тенденцію збільшуватися зворотно пропорційно до вмісту ароматичних сполук та температури дистиляції. Тобто, середньодистильатні палива та бензини особливо схильні до біодеструкції та мають низький рівень біологічної стійкості [2, 5].

Вони містять вуглеводні різних класів, гетеро атомні сполуки та неорганічні домішки. Вуглеводневе паливо складається з різних класів вуглеводнів [5], серед яких найпоширенішими є парафіни. У табл. 2 наведено груповий вуглеводневий склад деяких палив.

Таблиця 2. Груповий вуглеводневий склад деяких палив

Паливо	Груповий вуглеводневий склад, %			
	парафінові	олефінові	нафтонові	ароматичні
ТС-1	42-52	1,1-2	30-49	11-21
РТ	53-58	0,2-0,3	25-30	12-22
Дизельне паливо	10-45	0,5-1,5	10-20	15-30

Результати досліджень свідчать, парафіни є найбільш нестійким до мікробіологічного ураження класом вуглеводнів, особливо парафіни нормальної будови. У табл. 3 наведено класифікацію здатності вуглеводнів до біодеструкції.

Здатність до біологічної деструкції класів вуглеводнів залежить від фізіологічних властивостей конкретного мікроорганізму, зокрема від здатності до адаптованості його ферментативного апарату до умов середовища.

Таким чином, моторні палива складаються переважно з високочутливих та чутливих до мікробіологічного ураження вуглеводнів.

Відомо, що процесу ферментативного окислення підлягають вуглеводні з середньою довжиною ланцюга ($C_5 - C_{15}$), в свою чергу легкі *n*-алкани здатні поглинати лише деякі види бактерій (наприклад, *Pseudomonas*), так як вони розчиняють ліпіди бактеріальних клітин і викликають розчинення цитоплазматичної мембрани [9, 12].









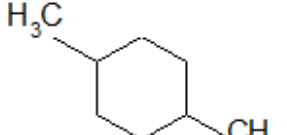
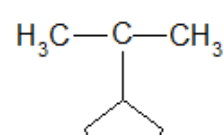
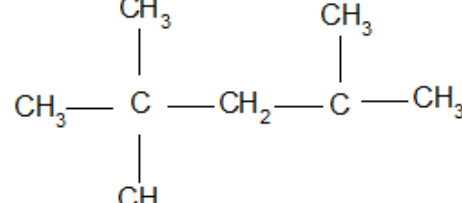
Таблиця 3. Класифікація здатності вуглеводнів до біодеструкції

Група	Відношення до впливу мікроорганізмів	Ступінь біодеструкції, % до вхідному вмісту	Вуглеводні
I	Високочутливі	80-100	Н-алкани, ізо-алкани
II	Чутливі	60-80	Циклани з 6, 1, 5, 2 кільцями, S-ароматика, моноароматика
III	Помірночутливі	45-60	Циклоалкани з 3 та 4 кільцями, триароматичні
IV	Стійкі	30-45	Тетраароматичні, стерани, тритерпани, нафтоароматичні
V	Високостійкі	0-30	Пентаароматичні, асфальтени, смоли

Таким чином, існує певна залежність у відношенні довжини бокового ланцюга до ступеня мікробіологічного ураження. Усі парафінові вуглеводні підлягають біодеструкції, однак ізооктан (з розгалуженою структурою) лишається стійким до дії мікроорганізмів.

Метилциклопентан та метилциклогексан піддаються біоураженню, проте етилциклопентан, пропілциклопентан та циклогексан з подібними замісниками піддаються мікробіологічному ураженню повністю. У табл. 4 наведено результати дослідження здатності до біоураження нафтенів в залежності від довжини бічного ланцюга.

Таблиця 4. Здатність до біоураження нафтенів в залежності від довжини бічного ланцюга

			
1 бал	4 бали	5 балів	5 балів
			
0 балів	4 бали	5 балів	5 балів
			
0 балів	1 бал	1 бал	

Ароматичні вуглеводні більш стійкіші до мікробіологічної деструкції, ніж парафіни та олефіни [5, 13]. Більшість ароматичних вуглеводнів є фунгіцидами по відношенню до мікроорганізмів, вони порушують пропускну здатність мембран клітин мікророрганізмів, інгібують синтез білка та хітину. Незважаючи на високу токсичність даної групи вуглеводнів, все ж існують мікроорганізми здатні використовувати ці сполуки в якості джерела живлення.

Дослідження свідчать [14], що замісники у бензольному ядрі можуть слугувати джерелом карбону й енергії чи джерелом нітрогену для мікроорганізмів, які не здатні руйнувати бензольне кільце. На рис. 2

наведено загальну схему використання мікроорганізмами замісників у бензольному кільці. Бензоїл-КоА – найпоширеніша проміжна сполука, що утворюється унаслідок розкладання ароматичних молекул, що містять галогеновані, метоксильовані або карбонові бічні ланцюги. Бензоїл-КоА також є проміжною сполукою під час деградації моногідроксильованих ароматичних субстратів і деяких дигідроксильованих сполук, наприклад, катехолу. У результаті використання мікроорганізмами замісників у бензольному ядрі може видалятися ацильний бічний ланцюг, можуть відбуватися процеси дегалогенування та гідролізу ефіру.

Наявність кисневмісних сполук у складі палив визначає аеробні і анаеробні шляхи біодеградації ароматичних сполук, що мають певні особливості. Різноманітні сполуки через велику кількість периферичних метаболічних шляхів трансформуються у декілька ключових сполук, що у подальшому, завдяки роботі подібних для різних груп мікроорганізмів метаболічних шляхів, ведуть до центрального метаболізму клітини [2, 5].

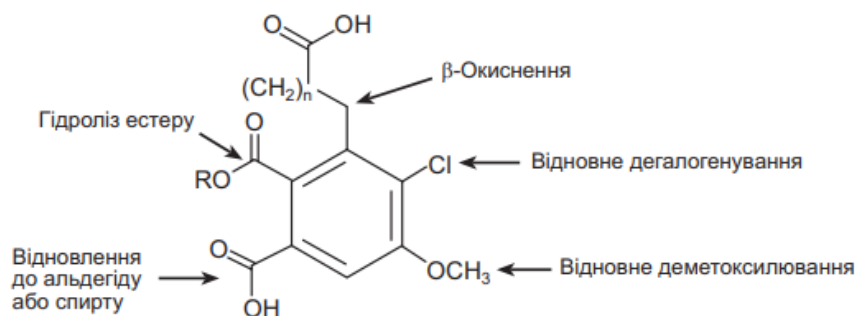


Рис. 2. Загальна схема використання мікроорганізмами замісників у бензольному кільці [14]

Висновки

Мікробіологічна ремедіація є найбільш економічно вигідною та екологічно безпечною порівняно з іншими способами. Під біорекультивациєю мається на увазі активізація аборигенної ґрунтової мікрофлори, що сформувалася в умовах нафтового розливу, а так само внесення спеціально розроблених біопрепаратів. Розкладання нафти і нафтопродуктів в ґрунті в природних умовах - процес біохімічний. Інтенсивність деградації нафти знаходиться в прямій залежності від біологічної (ферментативної) активності ґрунту, загальної кількості ґрунтової мікрофлори і її фізіологічної активності. У даний час існують технології рекультивациі, що ґрунтуються на окиснюючій активності мікроорганізмів. В основі їх лежить внесення у середовище або стимуляція аборигенної мікрофлори внесенням комплексу речовин. Ці заходи спрямовані на поліпшення повітряного, водного і мінерального режиму ґрунту.

Таким чином, співвідношення вуглеводнів, наявність води, кисневмісних сполук та неорганічних елементів у складі палив впливає на швидкість мікробіологічної деструкції нафтопродуктів. Цей чинник потрібно враховувати під час оцінки біологічної стабільності палив, а також для визначення біодеструкційного потенціалу автентичних для довкілля мікроорганізмів та відновлювальних процедур у випадку промислового забруднення довкілля цим видом продукції. Транспортна інфраструктура характеризується значним впливом на ґрунти та гідросферу відходами своєї діяльності, зокрема моторних палив. Тому чітке розуміння природи забруднювачів дає змогу використати біотичний чинник для біоремедіації ґрунтів та очищення водойм.

Список використаної літератури

1. Бойченко С. В., Шкільнюк І. О., Новак А. О. Систематизація видового складу мікробіологічної фази у складі авіаційних палив / Наукоємні технології. – 2014. – Том 21. № 1. 2014. – С. 5–9.
2. Литвиненко С. Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов. – М.: Химия, 1977. – 139 с.
3. Shkilniuk I., Boichenko S. Methodically organizational principles of biological stability providing of aviation fuel / Transactions of the Institute of aviation of Warsaw. – 2014. – № 4 (237). – P. 76–83
4. Пирог Т. П. Загальна мікробіологія: підручник. – К.: НУХТ. 2004. – 471 с.
5. Безпальчук О. В., Шкільнюк І. О., Бойченко С. В. Дослідження механізму біодеструкції авіаційних палив / Наукоємні технології. – 2013. – №1(17). – С. 44–49.
6. Wenderoth D. F., Rosenbrock P., Abraham W.-R., Pieper D. H., Hofle M. G. Bacterial community dynamics during biostimulation and bioaugmentation experiments aiming at chlorobenzene degradation in groundwater // Microbial Ecology. 2003. Vol. 46, № 2. P. 161 – 176.
7. Андреева И. С., Емельянова И. К., Загребельный С. Н. Психротолерантные штаммы нефтедеструкторы для биоремедиации почв и водной среды // Биотехнология. 2006. № 1. С. 46 – 48.

8. Svarovskaya L. and Altunina L. Biodestruction of hierarchical organized oil structures in conditions of watered oil layer / AIP Conference Proceedings. Volume 2167, Issue 1. 10.1063/1.5132225.

9. Genner C., Hill, E. C., Fuels and oils. In: A. H. Rose, (ed.), Economic Microbiology, Vol. 6, Microbial Biodeterioration, London, Academic Press. – 1981. – P. 260–306.

10. Егоров Н. С., Вишнякова Т. П., Гречушкина Н. Н., Власова И. Д., Мыльникова С. И., Азова Л. Г. Поражаемость микроорганизмами нефтяных дистиллятных топлив и их защита / Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. – К.: Наукова думка. –1978. – С. 136-146

11. Козлова І.П., Радченко О.С., Степура Л.Г., Кондратюк Т.О. Геохімічна діяльність мікроорганізмів та її прикладні аспекти: навч. Посібник. – К.: Наук. думка, 2008. – 528 с.

12. Тимергазина И. Ф., Переходова Л. С. К проблеме биологического окисления нефти и нефтепродуктов углеводородокисляющими микроорганизмами / Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2012. – № 1. – С. 2–17.

13. Патица В. П., Омелянець Т. Г., Гриник І. В. Екологія мікроорганізмів: посібник. – К.: Основа, 2007. – 192 с.

14. Н. С. Верхоляк, Т. Б. Перетятко. Використання ароматичних сполук бактеріями. Аеробна й анаеробна деструкція / Біологічні студії, 2018: 12(2); 135–156.

I. Shkilniyk, PhD, ORCID 0000-0002-8808-3570

S. Boichenko, Dr. Eng. Sc., Prof., ORCID 0000-0002-2489-4980

S. Shamanskyi, Dr. Eng. Sc., Assoc. Prof., ORCID 0000-0002-6215-3438

O. Vovk, Dr. Eng. Sc., Prof., ORCID 0000-0002-7531-9847

Center of chemmotology and certification of fuel, lubricants, liquids,

National aviation university,

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

ASSESSMENT OF THE MICROORGANISMS POTENTIAL FOR BIODESTRUCTION OF MOTOR FUELS WITH DIFFERENT CHARACTERISTICS

The transport industry is characterized by a significant impact on the environment by waste from its activities, including motor fuels. The most common pollutants in soils and water bodies, especially urban ones, are hydrocarbons, especially toxic aromatic hydrocarbons. The presence of these toxicants degrades the environment and adversely affects the life and health of living organisms. Therefore, the characterization of the impact of motor fuels on the activity of microorganisms with biodestructive potential is important for the controlled disposal of waste transport infrastructure. The article considers the possibility of using different microorganisms to clean soils and reservoirs from contamination by motor fuels with different characteristics by biodegradation. The biodestructive potential of environmentally friendly microorganisms and recovery procedures in case of industrial pollution of petroleum products have also been studied.

Keywords: motor fuel, microorganisms, biodegradation, hydrocarbons, bioremediation, environment.

REFERENCES

1. Boichenko S., Shkilnuk I. and Novak A. Systematization of the species composition of the microbiological phase in aviation fuels / Science-Based Technologies. 2014. Issue 21. No. 1. 2014. PP. 5-9.

2. Litvinenko S. Protection of petroleum products from the action of microorganisms. M.: Chemistry, 1977. 139 p.

3. Shkilniuk I. and Boichenko S. Methodically organizational principles of biological stability providing of aviation fuel / Transactions of the Institute of aviation of Warsaw. 2014. No. 4 (237). P. 76–83.

4. Pirog T. General microbiology: textbook. – K.: NUHT. 2004. 471 p.

5. Bezpalchuk O., Shkilnuk I. and Boichenko S. Investigation of aviation fuels biodegradation mechanism / Science-Based Technologies. 2013. No. 1(17). PP. 44–49.

6. Wenderoth D. F., Rosenbrock P., Abraham W-R., Pieper D. H. and Hofle M. G. Bacterial community dynamics during biostimulation and bioaugmentation experiments aiming at chlorobenzene degradation in groundwater // Microbial Ecology. 2003. Vol. 46, No. 2. PP. 161–176.

7. Andreeva I., Emeljanova I. and Zagrebelnyi S. Psychrotolerant strains-oil destructors for bioremediation of soils and aquatic environment // Biotechnology. 2006. No. 1. PP. 46–48.

8. Svarovskaya L. and Altunina L. Biodestruction of hierarchical organized oil structures in conditions of watered oil layer / AIP Conference Proceedings. Volume 2167, Issue 1. 10.1063/1.5132225.

9. Genner C., Hill, E. C., Fuels and oils. In: A. H. Rose, (ed.), Economic Microbiology, Vol. 6, Microbial Biodeterioration, London, Academic Press. – 1981.– P. 260–306.
10. Egorov N., Vishnyakova T., Grechushkina N., Vlasova I., Mylnikova S. and Azova L. Microbial affectivity of petroleum distillate fuels and their protection / Biological damage to building and industrial materials. – K.: Naukova dumka. –1978. – PP. 136-146.
11. Kozlova I., Radchenko O., Stepura L. and Kondratiuk T. Geochemical activity of microorganisms and its applied aspects: handbook. – K.: Naukova dumka, 2008. – 528 p.
12. Timergazina I. and Perehodova L. On the problem of biological oxidation of oil and oil products by hydrocarbon-oxidizing microorganisms / Oil and Gas Geology. Theory and practice. 2012. No. 1. – PP. 2–17.
13. Patyka V. Omelianets. and Grinyk I. Ecology of microorganisms. K.: Osnova, 2007. 192 p.
14. Verholjak N. and Peretjatko T. Use of aromatic compounds by bacteria. Aerobic and anaerobic destruction / Biological studios. 2018. 12(2). PP. 135–156.

Надійшла 15.05.2021
Received 15.15.2021