

**ВЛИЯНИЕ ОТРАБОТАННОГО КИЗЕЛЬГУРА НА НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННУЮ  
ЧЕРНОЗЕМНУЮ ПОЧВУ**

© 2012 Е.Ю. Руденко

Самарский государственный технический университет, г. Самара

Поступила 22.11.2011

Изучено влияние отработанного кизельгура, образующегося при фильтрации пива, на биологическую активность нефтезагрязненной черноземной почвы. Использованный кизельгур стимулирует ферментативную активность черноземной почвы, загрязненной нефтью. Отработанный кизельгур может применяться для стимуляции биологической активности и рекультивации нефтезагрязненной черноземной почвы.

**Ключевые слова:** кизельгур, отходы пивоварения, биологическая активность почвы, каталаза, инвертаза, рекультивация почвы.

В настоящее время для повышения эффективности пищевых производств необходимо решать проблему экономного использования всех видов материальных ресурсов. Для этого следует вовлекать в сферу производства не только сельскохозяйственное сырье, но и отходы основного производства. Такие отходы при их полном и рациональном употреблении позволяют создать дополнительные источники сырья и топлива, расширить ассортимент выпускаемой продукции, уменьшить загрязнение воздушных и водных ресурсов промышленных регионов. Пивоварение относится к одному из самых материалоемких отраслей пищевой промышленности. Однако только 75—78 % сухих веществ сырья используется для получения целевого продукта, оставшаяся часть сухих веществ образует технологические потери (не более 5%) и отходы, содержащие значительные количества белков, некрахмальных полисахаридов, минеральных веществ, витаминов и других ценных компонентов [1]. В настоящее время в мире производится чуть более 150 млрд. л пива в год, количество образующихся при этом отходов, составляет более 36 млн. т. В связи с этим ведутся научно-исследовательские работы, позволяющие повысить эффективность использования отходов пивоварения. При этом назрела необходимость в обязательной утилизации таких отходов, как кизельгур, стеклобой, выбрасываемые в атмосферу газы брожения, в очистке сточных вод пивоваренных предприятий.

Отработанный кизельгур, образующийся в качестве осадка при фильтрации пива, является одним из основных отходов пивоваренной промышленности. В среднем при производстве 100 л готового пива образуется примерно 300 г отработанного кизельгура. Во всем мире образуется огромное количество отработанного кизельгура. Например, по отношению ко всему выпуску пива в России, который составляет около 8,5 млрд. л, каждый год образуется примерно 55000 т влажного осадка кизельгура. Он состоит из кизельгура и органических ве-

ществ, осевших на нем в процессе фильтрации пива. Частицы кизельгура представляют собой раковины морских диатомовых водорослей, имеющих размеры от 0,001 до 0,01 мм. Органическая составляющая отработанного кизельгура представлена клетками пивных дрожжей (*Saccharomyces cerevisiae* Meyen ex E.C. Hansen), белками и другими органическими веществами, отфильтрованными от пива. Органическая составляющая кизельгурового осадка изменяется в зависимости от сорта пива. Отработанный кизельгур на 70-80% состоит из воды и на 20-30% из сухого остатка. В состав сухого остатка входит 80-99% оксида кремния, небольшое количество оксидов других химических элементов (железа, кальция, натрия, калия, фосфора, магния), 11,7% сырого белка, 1,5% азота, 0,43% полной глюкозы [2]. Значения рН осадка кизельгура варьируют от 6,1 до 6,8 и зависят на рН отфильтрованной среды, времени фильтрации пива и условий хранения образующегося осадка кизельгура. Плотность влажного отработанного кизельгура изменяется в соответствии с содержанием в нем воды. Например, плотность отработанного кизельгура влажностью 71% составляет 1160 кг/м<sup>3</sup> [3]. Большинство предприятий вывозит осадок кизельгура на полигоны твердых бытовых отходов. Основными отраслями использования отработанного кизельгура являются сельское хозяйство и производство строительных материалов [4]. В сельском хозяйстве осадок кизельгура применяется в качестве удобрения или вспомогательного материала, улучшающего структуру почвы [5]. В индустрии стройматериалов сырой ил кизельгура может использоваться в производстве асфальта, бетона, цемента, строительного раствора, кирпичей [2, 3, 5]. Несмотря на то, что отработанный кизельгур применяется в некоторых отраслях человеческой деятельности, постоянно ведутся поиски новых более рациональных и экономически выгодных способов его утилизации.

Сырая нефть и продукты ее переработки являются одними из основных загрязнителей окружающей среды. Компоненты нефти и нефтепродуктов обладают токсическим действием [7] и в большинстве случаев снижают биологическую актив-

Руденко Елена Юрьевна, канд. биол. наук, доц., rudenko@rambler.ru

ность почв [8-10]. В некоторых случаях может наблюдаться стимулирующее влияние нефти и продуктов ее переработки на почвенные микроорганизмы, которое происходит из-за возможности микроорганизмов использовать ксенобиотики в качестве источника углерода и энергии [9, 11]. Самовосстановление загрязненной нефтью почвы даже в оптимальных условиях происходит медленно, что вызывает необходимость проведения рекультивационных мероприятий. Для рекультивации нефтезагрязненных почв используются различные методы. Наиболее перспективной является биологическая рекультивация, при которой в почву вносят углеводородокисляющие микроорганизмы, удобрения, иногда в комплексе с сорбентами или мелиорирующими добавками. Внесение удобрений способствует активации аборигенной микрофлоры почвы и более интенсивной трансформации органических загрязнений [12, 13]. Почвенные ферменты являются катализаторами важных метаболических процессов, включая детоксикацию загрязнителей. Анализ ферментативной активности часто используется для оценки интенсивности протекания процессов восстановления почв [8, 9].

Цель исследования – оценка влияния отработанного кизельгура на показатели биологической активности нефтезагрязненной почвы в полевом эксперименте. Задачи исследования – определение активности почвенных ферментов – каталазы и инвертазы при внесении кизельгурового осадка в почву при модельном нефтезагрязнении.

#### **МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В работе использовали чернозем оподзоленный среднесуглинистый, который загрязняли нефтью в массовом соотношении 10 л/м<sup>2</sup> путем внесения на поверхность. К нефтезагрязненной почве добавляли отработанный кизельгур, полученный на одном из пивоваренных заводов Самарской области, влажностью 80±2%, в количестве 10 кг/м<sup>2</sup> в пересчете на сухой кизельгур и перекапывали. Контролями служила перекопанная незагрязненная и загрязненная нефтью почва. Эксперимент проводился в полевых условиях в Самарской области на делянках размером 1 м<sup>2</sup> в трехкратной повторности в течение мая - сентября 2010 г. Отбор проб почвы производили через 15 суток, 1, 2, 3, 4 и 5 месяцев. В отобранных пробах определяли активность каталазы [1.11.1.6] титриметрическим методом, активность β-фруктофуранозидазы (инвертазы) [3.2.1.26] колориметрическим методом [14].

#### **РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что поверхностное загрязнение чернозема оподзоленного среднесуглинистого нефтью в массовом соотношении 10 кг/м<sup>2</sup> снижает ее ферментативную активность, по сравнению с контрольной не загрязненной нефтью почвой. Добавление к нефтезагрязненной черноземной почве от-

работанного кизельгура увеличивает ее ферментативную активность.

Динамика изменения каталазной активности контрольных и исследуемых образцов почвы представлена на рис. 1. В течение первых двух месяцев эксперимента наблюдается тенденция к возрастанию каталазной активности контрольных образцов нефтезагрязненной почвы. На протяжении третьего – пятого месяцев исследований каталазная активность контрольных образцов черноземной почвы постепенно снижается. Активность каталазы нефтезагрязненного чернозема оподзоленного среднесуглинистого в ходе всего эксперимента остается ниже, чем в контрольной незагрязненной почве. В течение первых двух месяцев эксперимента различия в каталазной активности контрольных и нефтезагрязненных образцов чернозема оподзоленного среднесуглинистого постепенно уменьшаются. На протяжении последующих месяцев наблюдений различия в каталазной активности контрольных и нефтезагрязненных образцов чернозема оподзоленного среднесуглинистого постепенно увеличиваются. Добавление к черноземной почве отработанного кизельгура увеличивает ее каталазную активность, особенно в поверхностном слое почвы. Каталазная активность нефтезагрязненного чернозема с добавлением отработанного кизельгура возрастает в течение первых двух месяцев эксперимента. В последующие месяцы наблюдений активность каталазы нефтезагрязненной черноземной почвы, содержащей осадок кизельгура, постепенно уменьшается.

Динамика изменения β-фруктофуранозидазной (инвертазной) активности контрольных и исследуемых образцов почвы представлена на рисунке 2. Инвертазная активность контрольных и нефтезагрязненных образцов чернозема оподзоленного среднесуглинистого постепенно возрастает в течение первого месяца эксперимента. В последующие месяцы наблюдений активность β-фруктофуранозидазы контрольного и нефтезагрязненного чернозема оподзоленного среднесуглинистого постепенно уменьшается. На протяжении всего эксперимента инвертазная активность нефтезагрязненного чернозема оподзоленного среднесуглинистого остается ниже, чем в контрольной незагрязненной почве. Добавление к черноземной нефтезагрязненной почве отработанного кизельгура значительно увеличивает ее инвертазную активность. Инвертазная активность нефтезагрязненной черноземной почвы с добавлением отработанного кизельгура постепенно снижается на протяжении всего эксперимента.

Каталазная активность почвы обусловлена деятельностью аборигенной микрофлоры, осуществляющей разрушение пероксида водорода, образующегося при биохимических реакциях окисления органических веществ, содержащихся в почве. Инвертазная активность почвы обусловлена деятельностью аборигенных микроорганизмов, осуществ-

ляющих разрушение сахарозы, образующейся при биохимических реакциях гидролитического распада высокомолекулярных органических соединений растительных остатков, содержащихся в почве [14]. При истощении запасов органических веществ ферментативная активность контрольных и нефтезагрязненных образцов черноземной почвы постепенно снижаются. Добавление оработанного кизельгура, способствует активации аборигенной

микрофлоры нефтезагрязненной почвы, что повышает уровень каталазной и инвертазной активностей нефтезагрязненной почвы. Активизация почвенной микрофлоры способствует более интенсивному разложению внесенных органических веществ, что обуславливает более интенсивное снижение ферментативной активности почвы с добавлением осадок кизельгура по сравнению с контрольными образцами почвы.

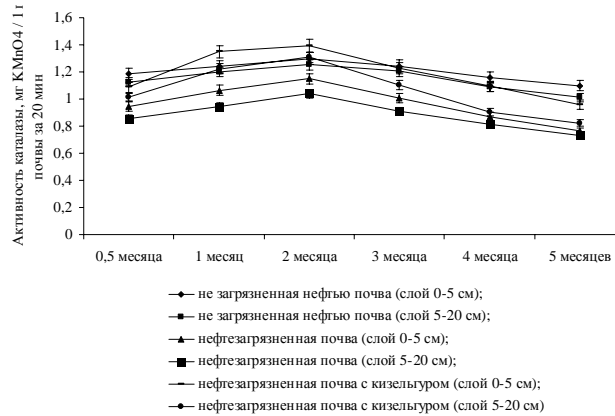


Рис.1. Изменение каталазной активности черноземной почвы

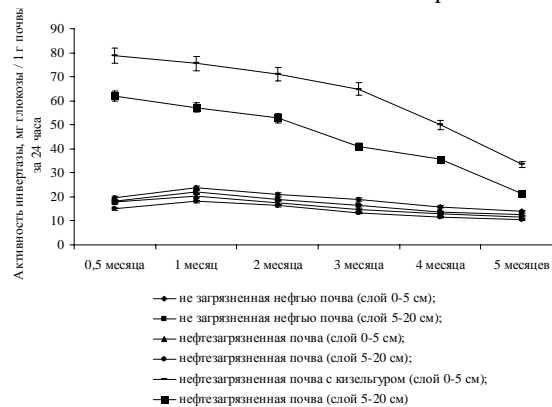


Рис.2. Изменение инвертазной активности черноземной почвы

В литературе описано много случаев усиленного развития в местах загрязнения сырой нефтью или другими органическими соединениями, различных групп микроорганизмов, способных к их разложению. После непродолжительного периода стресса, сопровождающегося угнетением активности почвенной микрофлоры, наблюдается увеличение численности микроорганизмов, интенсивности дыхания и ферментативной активности почвы, что приводит к постепенному разложению загрязняющих веществ [11, 15]. Сообщество микроорганизмов почвы принимает неустойчивый характер. По мере разложения нефти и нефтепродуктов в почве общее количество микроорганизмов приближается к фоновым значениям, но количество углеводородокисляющих бактерий довольно долго остается гораздо более высоким, чем в незагрязненных почвах [16].

Ферментативная активность почвы является одним из наиболее информативных показателей со-

стояния почвенного биоценоза, который оперативно реагирует на любые изменения, происходящие с почвой, в том числе и на загрязнение почвы различными веществами [15]. Одни исследователи отмечают, что при нефтяном загрязнении снижается активность некоторых ферментов – представителей классов оксидоредуктаз и гидролаз, другие фиксируют повышение дегидрогеназной, протеазной, уреазной и каталазной активности [9, 17]. Некоторые авторы полагают, что чем свежее загрязнение почвы полициклическими ароматическими углеводородами, тем выше активность почвенных ферментов и больше разнообразие гетеротрофных микроорганизмов [18]. Существуют исследования, в которых увеличение активности почвенных ферментов коррелирует с удалением углеводов и дыханием почвы, что объясняется адаптацией и увеличением численности углеводородокисляющих микроорганизмов [9].

Зафиксированные в нашей работе изменения ферментативной активности нефтезагрязненной почвы при добавлении к ней отработанного кизельгура согласуются с данными некоторых исследователей, которые показали, что обогащение почвы органическим веществом значительно уменьшает вредное влияние углеводородов нефти на ее ферментативную активность [12, 13]. Поступающие в почву органические вещества являются дополнительным источником углерода и других химических элементов (азота, фосфора и калия), необходимых для жизнедеятельности микроорганизмов, растений и животных почвы [9, 19, 20]. Некоторые авторы отмечали увеличение ферментативной активности после добавления соломы [12] и компоста [13] к почве, загрязненной полициклическими ароматическими углеводородами. Помимо стимулирующего действия на уровень ферментативной активности почвы, и, следовательно, на обмен веществ микроорганизмов вносимые органические вещества могут также участвовать в процессах сорбции загрязняющих веществ органического происхождения [8, 21].

### ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отработанный кизельгур может применяться для стимуляции биологической активности и рекультивации нефтезагрязненной черноземной почвы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колмакчи А.П., Голикова Н.В., Андреева О.П. Вторичные материальные ресурсы пивоварения. М., 1986. 160 с.
2. Schmid N.A. Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmitteln durch ein thermisches Verfahren. Dokt.-Ing. Munchen, 2002. 191 s.
3. Russ W., Mörtel H., Meyer-Pittruff R., Babeck A. Kieselguhr sludge from the deep bed filtration of beverages as a source for silicon in the production of calcium silicate bricks // Journal of the European Ceramic Society. V. 26. 2006. P. 2547-2559.
4. Руденко Е.Ю., Падерова К.М., Антропова Е.Д., Зинаев Д.В. Возможность использования отработанного кизельгура // Пищевая промышленность. № 1. 2011. С. 62–64.
5. Flynn P.T. Nutritional benefits of spent filter cake in agricultural applications // Adv. Filtr. Sep. Technol. V.16. 2003. P. 585–593.
6. Knirsch M., Penschke A., Meyer-Pittruff R. Die Entsorgungssituation für Brauereiabfälle in Deutschland // Brauwelt. – № 33/34. 1997. S. 1322–1326.
7. Халимов Э.Н., Левин С.В., Гузев В.С. Экологические и микробиологические аспекты повреждающего действия нефти на свойства почвы // Вестн. МГУ. Сер.17. Почвоведение. 1996. №2. С.59–64.
8. Baran S., Bieleńska J. E., Oleszczuk P. Enzymatic activity in an airfield soil polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons // Geoderma. 2004. V. 118. P. 221–232.
9. Margesin R., Zimmerbauer A., Schinner F. Monitoring of bioremediation by soil biological activities // Chemosphere. 2000. V. 40. P. 339–346.
10. Kanaly R.A., Harayama S. Biodegradation of high-molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria // J. Bacteriol. 2000. V. 182. P. 2059–2067.
11. Boopathy R. Factors limiting bioremediation technologies // Bioresour. Technol. 2000. V. 74. P. 63–67.
12. Kucharski J., Jastrzębska E., Wyszowska J., Hlasko A. Effect of pollution with diesel oil and leaded petrol on enzymatic activity of the soil // Zesz. Probl. Postep. Nauk Rol. 2000. V. 472. P. 457–464.
13. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Martyniuk S. The effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on microbial properties of soils of different acidity and organic matter content // Roczn. Glebozn. 2000. № 3/4. P. 5–18.
14. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. М., 1990. 189 с.
15. Kiss S., Dragan-Bularda M., Pasca D. Enzymology of the recultivation of technogenic soils // Adv. Agron. 1989. V. 42. P. 229–278.
16. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем / Под ред. М.А. Глазковской. М., 1988. 254 с.
17. Margesin R., Walder G., Schinner F. The impact of hydrocarbon remediation (diesel oil and polycyclic aromatic hydrocarbons) on enzyme activities and microbial properties of soil // Acta Biotechnol. 2000. V. 20. P. 313–333.
18. Andreoni V., Cavalca L., Rao M.A., Nocerino G., Bernasconi S. Dell' Amico E., Colombo M., Gianfreda L. Bacterial communities and enzyme activities of PAHs polluted soils // Chemosphere. 2004. V. 57. P. 401–412.
19. Мирчинк Т.Г. Почвенная микология. М., 1988. 220 с.
20. Atlas R.M., Bartha R. Hydrocarbon biodegradation and oil spill bioremediation // Adv. Microbiol. Ecol. 1992. V. 12. P. 287–338.
21. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith, S.C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic contaminants // Environ. Sci. Technol. 1990. V. 24. P. 1507–1516.

## INFLUENCE OF THE FULFILLED DIATOMITE ON THE PETROPOLLUTED CHERNOZEM SOIL

© 2012 E. Y. Rudenko

Samara State Technical University, Samara

Influence of the fulfilled diatomite formed at beer filtration on biological activity of petropolluted chernozem soil is studied. The used diatomite stimulates an enzymatic activity of oil-polluted chernozem soil. The fulfilled diatomite can be applied to stimulation of biological activity and recultivation of petropolluted chernozem soil.

**Key words:** diatomite, brewing waste, biological activity of soil, catalase, invertase, soil recultivation.