

Фильтрующие материалы для очистки нефтезагрязненных сточных вод

Д. В. Тарабукин, Т. Н. Щемелинина,
Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова

Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
г. Сыктывкар
dim1822@yandex.ru

Аннотация

Разработан фильтрующий материал на основе полиэфирного волокна с иммобилизованными клетками бактерий рода *Pseudomonas* для заполнения фильтрующих сооружений нефтеперерабатывающих заводов и прочих предприятий, формирующих сточные воды с нефтепродуктами. Иммобилизация микроорганизмов обеспечена применением композиции разнозаряженных полимеров. Рассмотрена конструкция биофильтра для наиболее эффективной аккумуляции нефтезагрязнения с последующим биоразложением.

Ключевые слова:

сточные воды с нефтепродуктами, микроорганизмы-нефтедеструкторы, катионные и анионные полиакриламиды, биофильтры

Введение

Нефтепродукты, попавшие в сточные воды очистных сооружений, сорбируются активным илом аэротенков промышленных предприятий, частично разлагаются, частично накапливаются в нем. При высоком содержании нерастворимых и инертных к биодеструкции нефтепродуктов в очищаемых сточных водах их накопление в иле приводит к увеличению внутренней токсической нагрузки на активный ил. Накопление нефтепродуктов в возвратном иле более 10–15 % от его сухой массы является предельным содержанием, после чего, как правило, происходит деградация активного ила [1].

Решением проблемы деградации может стать дополнительный этап очистки перед поступлением стоков в аэротенки. Для движущего потока сточных вод удобно использовать волокнистые полимерные материалы [2, 3]. Также перспективными являются разработка и применение активных и пассивных самоочищающихся разделительных мембран с особой, сверхсмачиваемой поверхностью [4]. Ведутся работы по созданию суперолеофобных мембран, обладающих свойствами фотокаталитической самоочистки [5].

Одним из научно-технических подходов, отвечающим современным требованиям, является использование

Filter materials for the oil-contaminated wastewater treatment

D. V. Tarabukin, T. N. Shchemelinina,
E. M. Anchugova, M. Yu. Markarova

Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Syktyvkar
dim1822@yandex.ru

Abstract

A filter material composed of polyester fiber with immobilised *Pseudomonas* bacterial cells has been developed. The material is suitable as a filling medium for filtration systems of oil refineries and other facilities generating petroleum-contaminated wastewater. Microorganism immobilisation has been achieved through the application of a composition comprising oppositely charged polymers. The study examines the design of a biofilter optimised for efficient accumulation and subsequent biodegradation of petroleum pollutants.

Keywords:

petroleum-contaminated wastewater, hydrocarbon oxidising microorganisms, cationic and anionic polyacrylamides, biofilters

биологических агентов на основе консорциумов микроводорослей и бактерий для очистки сточных вод от масел и смазочных материалов [6]. В работе [7] в качестве фильтрующего материала использовали предварительно модифицированное катионным крахмалом базальтовое волокно с иммобилизованными клетками нефтеокисляющих дрожжей *Rhodotorula glutinis*. Предложенный материал-носитель обладает высокой удерживающей способностью по отношению к взвешенным частицам и нефтепродуктам и предназначен для заполнения фильтров для очистки нефтезагрязненных сточных вод небольших транспортных предприятий. При этом иммобилизованная культура дрожжей способна разлагать сорбирующиеся нефтепродукты. Благодаря присущим микроорганизмам полифункциональности и способности к биосинтезу поверхностно-активные вещества, в основном, предпочтительнее своих химических аналогов в области биоремедиации и нефтеотдачи [8]. Таким образом, эффективные сорбция и деструкция нефтепродуктов из сточных вод может быть решена за счет рационального подбора компонентов: целевых микроорганизмов и носителя.

Цель работы – разработка фильтрующего материала с иммобилизованными микроорганизмами для эффективной очистки сточных вод от нефтепродуктов.

Материалы и методы

В работе использовали нетканое полиэфирное волокно «Синтепон» с плотностью 80–150 г/м². Катионный полиакриламид (кПАА) с величиной заряда 20–50 % и молекулярной массой 6–10×10⁶ г/моль. Анионный полиакриламид (аПАА) с величиной заряда 20–25 % и молекулярной массой 10–20×10⁶ г/моль. Для иммобилизации были отобраны автохтонные штаммы *Pseudomonas libanensis* ВКМ В-3041D и *Pseudomonas yamanorum* ВКМ В-3032D, выделенные из почв с хроническим нефтяным загрязнением в условиях северных широт. Штаммы микроорганизмов культивировали в колбах на 250 см³ на шейкере (180 об/мин) при температуре +20° С и естественном освещении на полусинтетической среде (100 см³), содержащей минеральные соли (3 г NaNO₃, 1 г KH₂PO₄, 0,5 г MgSO₄, 0,5 г KCl, и 0,01 г FeSO₄ на 1 дм³ воды) и глюкозу (20 г/дм³) в качестве источника углерода. Источником загрязнения нефтепродуктами (НП) служило отработанное полусинтетическое моторное масло.

Предварительная подготовка носителя включала обработку навески нетканного полиэфирного волокна массой 1 г водным раствором кПАА (0,05 % по массе) в течение часа. Далее образец высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре +20–25° С. Отдельно в колбе со 100 см³ смешанной культуры (титр клеток 10¹² КОЕ/см³) штаммов бактерий *Pseudomonas libanensis* и *Pseudomonas yamanorum* растворяли 5 мг аПАА. Иммобилизацию проводили, обрабатывая 1 г модифицированного кПАА волокна культуральной жидкостью с растворенным аПАА (30 мин), с последующей сушкой при +20–25° С. Также был приготовлен образец модифицированного материала без микроорганизмов с тем же составом полимеров. Содержание НП в воде и на фильтрующих материалах осуществляли методом гравиметрии [9].

Варианты испытаний волокнистых материалов

Вариант 1. На образцы исходного и модифицированного полиэфирного волокнистого материала массой 0,5 г наносили НП массой 55±2 мг. Образцы помещали в конические колбы на 250 см³ с водопроводной водой объемом 100 см³. Режим эксперимента: аэрирование на орбитальном шейкере при 150 об/мин в течение 30 сут. В конце эксперимента определяли остаточное содержание НП в воде и образцах фильтрующих материалов. Все эксперименты проводили в трех повторностях.

Вариант 2. Для оценки распределения НП на волокнистых материалах в потоке сточной воды в лабораторную колонку (рис. 1) помещали два образца волокнистого материала массой 0,5 г различного состава, согласно табл. 1. Во всех экспериментах на первый образец (концентратор) вносили 50 мг НП. Второй образец (уловитель) служил для сбора НП, переходящих с концентратора. В течение одного месяца через систему пропускали водопроводную воду (объем 500 см³) в замкнутом режиме со скоростью потока 1 см³/с с использованием перистальтического насоса. Далее оценивали распределение НП на всех образцах, а также в воде. По завершении эксперимента проводили количественную оценку распределения НП на всех исследуемых образцах и в водной фазе. При расчетах использовали «однофакторный дисперсионный анализ» из пакета статистического анализа Microsoft Excel.



Рисунок 1. Колонка для испытаний волокнистых материалов (желтой стрелкой указано направление потока модельной сточной воды).
Figure 1. Column for testing fibrous materials (the yellow arrow indicates the direction of flow of the model wastewater).

Таблица 1
Комбинация фильтрующих материалов

Table 1
Combination of filter materials

Эксперимент, №	Тип волокнистого материала	
	Концентратор	Уловитель
1	Немодифицированный	Немодифицированный
2	Модифицированный без микроорганизмов	Немодифицированный

Результаты и их обсуждение

Как правило, естественная биологическая пленка на фильтрующих материалах образуется в процессе эксплуатации очистных сооружений [10]. Применение же специально подобранных штаммов в данных системах очистки требует решения задачи удержания клеток микроорганизмов-нефтедеструкторов на фильтрующих носителях. Для решения поставленной задачи нами предложено закреплять бактериальные клетки на полиэфирном волокне за счет двух типов полиакриламида. Суть метода заключается в том, что за счет обработки полиэфирного волокна кПАА на его поверхности появляются положительно заряженные группы на основе четвертичного аммония. После пропускания культуральной жидкости с растворенным аПАА через модифицированный волокнистый материал формируются комплексы с захваченными клетками (рис. 2). Отдельно следует отметить, что различные типы полиакриламидов широко используются для очистки сточных вод в качестве эффективных флокулянтов в зависимости от типа загрязнителей, поэтому модифицированное таким образом полиэфирное волокно может выступать не только в качестве сорбентов НП [11, 12].

Метод гравиметрического анализа позволяет определять 85±5 % от исходной массы НП (55 мг), что установлено в контрольных экспериментах. На основании этого порог достоверной деградации НП в эксперименте принят на уровне < 80 % от внесенной навески (< 40 мг). В первой серии эксперимента зафиксировано статистически значимое снижение содержания НП на модифицированных образцах по сравнению с исходными (p=0,0053, критерий Стьюдента). Так, в образцах с иммобилизованными *Pseudomonas* spp. остаточное содержание НП составило 32,5±1,5 мг (снижение – на 30 %), тогда как на немодифицированных образцах выявлено снижение НП до 41,6±1,5 мг, что не достигает порога значимости (p=0,14) (рис. 3). При этом миграция НП в водную фазу была минимальной:

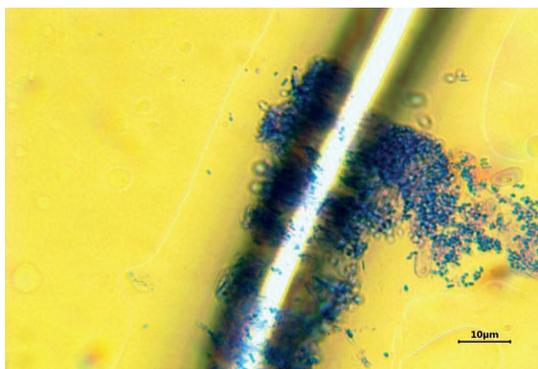


Рисунок 2. Бактериальные клетки *Pseudomonas* spp., закрепленные на полиэфирном волокне (светопольная микроскопия, микроорганизмы подкрашены метиленовым синим).

Figure 2. Bacterial cells of *Pseudomonas* sp. fixed on polyester fiber (light field microscopy, microorganisms stained with methylene blue).

0,6±0,2 мг – для немодифицированного и 0,3±0,2 мг – для образцов с клетками, что подтверждает преобладание биodeградации над десорбцией. Имобилизация нефтедеструкторов на полиэфирном волокне с использованием кПАА/аПАА обеспечивает сохранение их метаболической активности, эффективную утилизацию нефтепродуктов и минимальное вымывание загрязнителей в водную фазу.

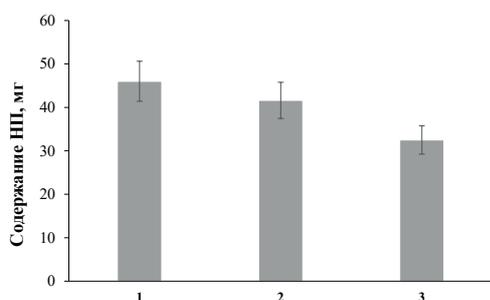


Рисунок 3. Распределение НП на фильтрующих материалах: 1 – исходная навеска НП; 2 – немодифицированный материал; 3 – модифицированный материал с бактериями (масса исходной навески: 46±4 мг).

Figure 3. Distribution of total petroleum hydrocarbons on filter materials: 1 – initial sample of total petroleum hydrocarbons; 2 – unmodified material; 3 – modified material with bacteria (mass of the initial sample 46±4 mg).

Во втором варианте испытаний выявлено, что ≈ 65 % внесенных на концентратор НП остаются на немодифицированном образце фильтрующего материала, однако ≈ 30 % в течение месяца постепенно переходит на уловитель. Если же в качестве первого фильтрующего элемента используется модифицированный кПАА и аПАА образец (табл. 2, эксперимент 2), то отмечено значительное уменьшение способности им удерживать НП. В результате чего на нем остается всего 30 % от ранее внесенного загрязнителя, а 65 % переходят на уловитель к концу эксперимента. Наиболее вероятно, это обусловлено снижением гидрофобности полиэфирного волокна за счет нанесения гидрофильных полимеров. На основании полученных данных предложена структура биофильтра в виде двух элементов, первый из которых (концентратор НП) состоял из немодифицированного волокнистого материала, а второй (уловитель) представлял собой модифицированный кПАА/аПАА образец с клетками нефтедеструкторов. Испытание предложенного биофильтра показало, что на уловителе, содержащем иммобилизованные *Pseudomonas*

spp., осуществлялась биodeградация НП, медленно переходящих с концентратора (эксперимент 3) (табл. 2). В результате биodeградации снижение содержания НП в системе составило ≈ 30 % ($p < 0,05$).

Таблица 2

Распределение нефтепродуктов на фильтрующих материалах

Table 2

Distribution of total petroleum hydrocarbons by filter materials

Эксперимент, №	Содержание НП, % от внесенного количества		
	Концентратор	Уловитель	Вода из системы
1	66	30	4
2	31	65	4
3	71	0	1

Заключение

Таким образом разработан фильтрующий материал на основе полиэфирного волокна с иммобилизованными микроорганизмами-нефтедеструкторами. В проточной системе фильтрации материал показал способность утилизировать сорбирующиеся нефтепродукты за счет клеток бактерий *Pseudomonas libanensis* и *Pseudomonas yamanorum*. Наибольшая эффективность модифицированного фильтрующего материала выявлена в системе очистки, когда он расположен за основным концентратором нефтепродуктов, состоящим из немодифицированного полиэфирного волокна. Предлагаемый материал предназначен для заполнения фильтрующих сооружений нефтеперерабатывающих предприятий, автозаправочных станций, автомоек, автотранспортных предприятий.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература / References

1. Treatment of refinery wastewater: Current status and prospects / H. Guo, Q. Qin, M. Hu [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 12, № 2. – P. 112508. – DOI: 10.1016/j.jece.2024.112508
2. Enhanced oil/water separation using electrospun sandwich-like fibrous membranes of PCL/PMMA@PCL/PCL / Y. Wang, W. Zhang, A. Karamergenova [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 376, Part 3. – P. 134114. – DOI: 10.1016/j.seppur.2025.134114
3. Facile one-step fabrication of a fibrous nylon sponge for oil-water separation and absorption in batch and continuous process / M. Imran, A. Islam, P. Zhang [et al.] // Surfaces and Interfaces. – 2023. – Vol. 42, Part B. – P. 103505. – DOI: 10.1016/j.surfin.2023.103505
4. Advance of self-cleaning separation membranes for oil-containing wastewater treatment / X. Lu, L. Shen, C. Chen [et al.] // Environmental Functional Materials. – 2024. – Vol. 3, № 1. – P. 72–93. – DOI: 10.1016/j.efmat.2024.06.001
5. Alshabib, M. Super-hydrophilic and underwater superoleophobic membranes with photocatalytic self-cleaning properties for highly efficient oil-water separation: a review / M. Alshabib, U. Baig, M. A. Dastageer // Desalination. – 2024. – Vol. 591. – P. 118019. – DOI: 10.1016/j.desal.2024.118019

6. Javed, F. Microalgae-bacteria consortia for the treatment of fat, oil, and grease wastewater: recent progress, interaction mechanisms, and application prospects / F. Javed, A. A. Hassan, S. Al. Zuhair // *Journal of Hazardous Materials Advances*. – 2025. – Vol. 19. – P. 100797. – DOI:10.1016/j.hazadv.2025.100797
7. Экономичные биофильтры для очистки воды от нефтепродуктов / Т. Н. Щемелинина, Д. В. Тарабукин, Е. М. Анчугова [и др.] // *Биотехнология*. – 2014. – № 4. – С. 83–88.
Ekonomichnye biofil'try dlya ochistki vody ot nefteproduktov [Economical biofilters for water purification from petroleum products] / T. N. Shchemelinina, D. V. Tarabukin, E. M. Anchugova [et al.] // *Biotechnology*. – 2014. – № 4. – P. 83–88.
8. Adetunji, A. I. Production and potential biotechnological applications of microbial surfactants: an overview / A. I. Adetunji, A. O. Olaniran // *Saudi Journal of Biological Sciences*. – 2021. – Vol. 28, № 1. – P. 669–679. – DOI:10.1016/j.sjbs.2020.10.058
9. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием : ПНД Ф 14.1:2.116-97 : Методика допущена для целей государственного экологического контроля. – М., 2004. – 18 с.
Kolichestvennyj himicheskij analiz vod. Metodika vypolneniya izmerenij massovoj koncentracii nefteproduktov v probah prirodnyh i stochnyh vod metodom kolonochnoj xromatografii s gravimetricheskim okonchaniem : PND Ф 14.1:2.116-97 : Metodika dopущена для целей государственного экологического контроля. – М., 2004. – 18 с.
10. Максимова, Ю. Г. Микробные биопленки в биотехнологических процессах / Ю. Г. Максимова // *Биотехнология*. – 2013. – № 4. – С. 9–23.
Maksimova, Yu. G. Mikrobnye bioplenki v biotekhnologicheskikh processah [Microbial biofilms in biotechnological processes] / Yu. G. Maksimova // *Biotechnology*. – 2013. – № 4. – P. 9–23.
11. Synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted coconut coir pith having carboxylate functional group and adsorption ability for heavy metal ions / T. S. Anirudhan, M. R. Unnithan, L. Divya [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – Vol. 104, № 6. – P. 3670–3681. – DOI:10.1002/app.25002
12. Lapointe, M. Dual starch-polyacrylamide polymer system for improved flocculation / M. Lapointe, B. Barbeau // *Water Research*. – 2017. – Vol. 124. – P. 202–209. – DOI:10.1016/j.watres.2017.07.044

Благодарность (госзадание)

Работа выполнена по теме государственного задания Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 125021201993-3).

Acknowledgements (state task)

The work was performed in frames of the state task of the Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (№ 125021201993-3).

Информация об авторах:

Тарабукин Дмитрий Валерьянович – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории экспериментальной микробиологии и биотехнологии Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; Scopus Author ID: 57195565098, ORCID: 0000-0001-8572-4902 (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28; e-mail: dim1822@yandex.ru).

Щемелинина Татьяна Николаевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной микробиологии и биотехнологии Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; Scopus Author ID – 56711948200, <https://orcid.org/0000-0002-4052-6424> (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28; e-mail: tatyana.komi@mail.ru).

Анчугова Елена Михайловна – младший научный сотрудник лаборатории экспериментальной микробиологии и биотехнологии Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; Scopus Author ID – 56711975900, <https://orcid.org/0000-0002-7912-3518> (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28; e-mail: anchugova@ib.komisc.ru).

Маркарова Мария Юрьевна – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экспериментальной микробиологии и биотехнологии Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук; Scopus Author ID – 65070436300, <https://orcid.org/0000-0002-7951-2222> (167982, Российская Федерация, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28; e-mail: myriam@mail.ru).

About the authors:

Dmitriy V. Tarabukin – Candidate of Sciences (Biology), Researcher at the Laboratory of Experimental Microbiology and Biotechnology, Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Scopus AuthorID: 57195565098, ORCID: 0000-0001-8572-4902 (28 Kommunisticheskaya st., 167982 Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: dim1822@yandex.ru).

Tatiana N. Shchemelinina – Candidate of Sciences (Biology), Senior Researcher at the Laboratory of Experimental Microbiology and Biotechnology, Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Scopus Author ID: 56711948200, <https://orcid.org/0000-0002-4052-6424> (28 Kommunisticheskaya st., 167982 Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: tatyanakomi@mail.ru).

Elena M. Anchugova – Junior Researcher at the Laboratory of Experimental Microbiology and Biotechnology, Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Scopus Author ID: 56711975900, <https://orcid.org/0000-0002-7912-3518> (28 Kommunisticheskaya st., 167982 Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: anchugova@ib.komisc.ru).

Maria Yu. Markarova – Candidate of Sciences (Biology), Senior Researcher at the Experimental Microbiology and Biotechnology, Institute of Biology, Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Scopus Author ID: 6507043630, <https://orcid.org/0000-0002-7951-2222> (28 Kommunisticheskaya st., 167982 Syktyvkar, Komi Republic, Russian Federation; e-mail: myriam@mail.ru).

Для цитирования:

Фильтрующие материалы для очистки нефтезагрязненных сточных вод / Д. В. Тарабукин, Т. Н. Щемелинина, Е. М. Анчугова [и др.] // Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук. Серия «Экспериментальная биология и экология». – 2025. – № 7 (83). – С. 148–152.

For citation:

Filtryushchie materialy dlya ochistki neftezagryaznennykh stochnykh vod [Filter materials for the oil-contaminated wastewater treatment] / D. V. Tarabukin, T. N. Shchemelinina, E. M. Anchugova [et al.] // Proceedings of the Komi Science Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Series “Experimental Biology and Ecology”. – 2025. – № 7 (83). – P. 148–152.

Дата поступления статьи: 13.08.2025

Прошла рецензирование: 21.08.2025

Принято решение о публикации: 15.09.2025

Received: 13.08.2025

Reviewed: 21.08.2025

Accepted: 15.09.2025