



В. М. Караульна, Л. В. Богатир, Л. М. Карпук, О. В. Крикунова, А. А. Павліченко

Білоцерківський національний аграрний університет, м. Біла Церква, Україна

УТИЛІЗАЦІЯ ЗАБРУДНЕНОЇ ДДТ ФІТОМАСИ ЗА АНАЕРОБНИХ УМОВ

Встановлено, що хлорорганічні пестициди більшою мірою піддаються біорозкладанню в анаеробних умовах. Анаеробне компостування проводять у спеціальних бетонних ямах або траншеях з гідроізоляцією, які заповнюють компостною масою (поживний субстрат, ґрунт, пестициди та мінеральне підживлення, можливо, додаткове внесення відходів тваринного походження) з подальшим zalиванням ями водою. Кислотність середовища підтримують у межах рН 6–8, використовуючи за потреби вапнування ґрунтів. Досліджено, що для виробництва біогазу можна використовувати всі органічні субстанції, що мають властивість розкладатися. Основним субстратом для ферментації на сільськогосподарських підприємствах є відходи тваринництва, наприклад гній, зокрема, рідкий, пташиний послід, також кукурудзяний силос. Більшість біогазових установок працює з рідким гноем великої рогатої худоби. Оскільки вміст сухої речовини, вуглеводів, жиру та протеїну в рідкому гної відносно низький, основний субстрат піддають коферментації так званими косубстратами, внаслідок чого підвищується виробництво біогазу. За результатами досліджень встановлено, що якість біогазу залежить від вмісту в ньому метану або від співвідношення між CH_4 і діоксидом вуглецю (CO_2), який розчиняє біогаз і спричиняє його втрати під час зберігання.

Ключові слова: утилізація; фітомаса; біогаз; забруднення; фіторе mediaція.

Вступ. Однією з найважливіших проблем сьогодення є погіршення екологічного стану довкілля загалом і ґрунтів зокрема. Основним джерелом забруднення ґрунту є внесення пестицидів. Використання різноманітних отрутохімікатів у сільському господарстві призводить до порушення природних циклів і збалансованих умов навколишнього природного середовища. Надзвичайно небезпечним є забруднення ґрунтів токсичними елементами і сполуками, що за трофічними ланцюгами врешті-решт потрапляють в організм людини, негативно впливаючи на нього (Slobodeniuk, Mokliachuk, & Andriienko, 2007; Krainov, & Skorobogatov, 2003; Kallugin, et al., 2013; Council directive, 1991).

Загально визнано, що найстійкішими серед них є хлорорганічні сполуки, що здатні тривалий час перебувати у навколишньому середовищі у незмінному стані, зберігаючи свої токсичні властивості. Внаслідок накопичення стійких пестицидів у ґрунтах, природних водах, атмосфері можуть відбуватися глибокі і незворотні порушення циклів біологічного кругообігу, а також зменшення біопродуктивності ландшафту. Їх залишкові кількості виявляють у ґрунтах через багато років після застосування навіть у рекомендованих дозах (Commission directive, 2008).

Матеріали та методи дослідження. Лабораторний дослід з анаеробного розкладання органічних ксенобі-

отиків у рослинній біомасі проводили відповідно до рекомендацій А. І. Федорової та А. Н. Микільської (Fedorova & Nikolskaia, 2001), у відділі екотоксикології, Інституту агроекології і природокористування.

Результати дослідження та їх обговорення. У світовій практиці застосовують фізичні, хімічні, електрокінетичні методи очищення довкілля. Ці засоби найчастіше малоефективні і надмірно дорогі, окрім цього, вони доволі часто призводять до повторного забруднення навколишнього природного середовища. Тому в розвинених країнах першочерговими завданнями є екотоксикологічне оцінювання і розроблення методів відновлення деградованих і забруднених ґрунтів. Останнім часом у багатьох країнах світу дедалі частіше застосовують біологічне очищення антропогенно порушених територій за допомогою рослин, які не тільки самі активно беруть участь у процесах ремедіації, але й сприятливо діють на мікрофлору ґрунтів, підвищуючи ефективність процесів відновлення навколишнього середовища. У попередніх роботах вітчизняних і зарубіжних учених – Л. І. Моклячук, С. Д. Мельничука, В. Й. Лоханської, Дж. Вайта, Б. Зіб, А. Нуржанової та інших – обґрунтовано перспективу застосування фітотехнологій для відновлення ґрунтів, забруднених металами, радіонуклідами та органічними ксенобіотиками (Prasad, 2003; Mokliachuk, Slobodeniuk & Petryshyna, 2008; Petryshyna &

Інформація про авторів:

Караульна Віталіна Миколаївна, канд. с.-г. наук, асистент. Email: karaulnav@ukr.net

Богатир Людмила Вікторівна, канд. с.-г. наук, асистент. Email: mila.bogatyr@gmail.com

Карпук Леся Михайлівна, д-р с.-г. наук, професор, професор кафедри землеробства, агрохімії та ґрунтознавства.
Email: lesya_karpuk@ukr.net

Крикунова Олена Володимирівна, канд. с.-г. наук, доцент. Email: zemlerobstvo_@ukr.net

Павліченко Андрій Андрійович, асистент. Email: pavlichenkoaa@ukr.net

Цитування за ДСТУ: Караульна В. М., Богатир Л. В., Карпук Л. М., Крикунова О. В., Павліченко А. А. Утилізація забрудненої ДДТ фітомаси за анаеробних умов. Науковий вісник НЛТУ України. 2018, т. 28, № 1. С. 55–59.

Citation APA: Karaulna, V. M., Bogatyr, L. V., Karpuk, L. M., Krikunova, A. V., & Pavlicenco, A. A. (2018). Disposal of Contaminated DDT of Phytomass in Anaerobic Conditions. *Scientific Bulletin of UNFU*, 28(1), 55–59. <https://doi.org/10.15421/40280111>

Mokliachuk, 2009).

Міністерством охорони здоров'я України та головним санітарно-епідеміологічним управлінням розроблено "Методику вилучення, утилізації та знищення сільськогосподарської сировини і харчових продуктів, що зазнали впливу пестицидів та агрохімікатів і непридатні до використання". У цьому нормативному документі зазначено, що найдоцільнішим та найбезпечнішим методом знищення продукції, що зазнала пестицидного забруднення, є компостування (Nurzhanova, 2007). Компостування – це біохімічний процес, що відбувається за контрольованих умов, та призначений для перетворення твердих органічних відходів у стабільний, гумусоподібний продукт, який можна використати для покращення складу ґрунту (Zeeb, et al., 2012; White, 2000). За забезпеченістю процесу киснем розрізняють аеробне (окислювальний характер процесу) та анаеробне (відновлювальний характер процесу) компостування. При цьому важливу роль відіграє правильний підбір температурного режиму, вологості, кислотності середовища, складу поживних речовин та наявність підживлення у вигляді мінеральних добрив.

За результатами досліджень американського вченого В. Фріда, період напіврозкладання ДДТ під час компостування забрудненого ґрунту за аеробних умов за температури 30 °С становить понад 100 діб, а за анаеробних умов та додаткового підживлення за того ж температурного режиму ця величина зменшується до 8 діб (Mokliachuk, et al., 2006). Отже, відсутність кисню пришвидшує процес розкладання цього ксенобіотика. У перебігу процесу метаболізму ДДТ без доступу кисню є ще одна істотна перевага – за цих умов основним продуктом метаболізму буде ДДД, який є менш стійким та безумовно менш токсичним, ніж ДДЕ.

Природна мікрофлора гною складається переважно із синтрофних і метанотвірних бактерій *Methanobacterium formicicum*, *Methanospirillum hungatei*. Певну стимуляцію процесу деградації органічної маси відходів дає додавання до гною спеціальних видів бактерій (ацетогенних і метаногенних) і перешарування їх незначною кількістю ґрунту, що інтенсифікує процес більш ніж у 2 рази (Slobodeniuk, 2008). Метанове бродіння органічних речовин відбувається з утворенням метану. Анаеробний процес утворення метану називають метаногенезом. Унаслідок метаногенезу утворюється газова суміш, яку називають біогазом. Останній складається з таких компонентів: метан (CH₄) – 50-75 %, вуглекислий газ (CO₂) – до 25-30 %, сірководень (H₂S) – 1 %, а також із незначної кількості азоту (N₂), аміаку (NH₃), кисню (O₂), водню (H₂) та закису вуглецю (CO). Отже, одним із шляхів утилізації органічних відходів є біогазова технологія, яка дає змогу разом із вирішенням екологічної проблеми отримувати високоефективні органічні добрива та енергію (біогаз).

Конструктивно-технологічні параметри біогазових установок підбирають з огляду на об'єми перероблення та властивості зброджуваного матеріалу, враховуючи тепловий режим, способи завантаження субстрату, інокуляту тощо. Основними елементами обладнання для проведення метаногенезу є метантенк із теплообмінником (теплоносієм в ньому є вода, підігріта до 50–60 °С), пристрої для введення поживних речовин і бактерій, а також відведення утвореного газоподібного продукту.

Для виробництва біогазу можна використовувати всі органічні субстанції, що мають властивість розкладатися. Основним субстратом для ферментації на сільськогосподарських підприємствах є відходи тваринництва, наприклад гній, зокрема, рідкий, пташиний послід, також кукурудзяний силос. Більшість біогазових установок працює з рідким гноем великої рогатої худоби. Оскільки вміст сухої речовини, вуглеводів, жиру та протеїну в рідкому гної відносно низький, основний субстрат піддають коферментації так званими косубстратами, внаслідок чого підвищується виробництво біогазу (Slobodeniuk, Mokliachuk & Andriienko, 2007).

Як вихідний матеріал для отримання біогазу можна використовувати відходи тваринницьких ферм, побутові відходи населених пунктів. Вихід біогазу з різних відходів сільськогосподарського виробництва наведено у табл. 1.

Табл. 1. Вихід біогазу і вміст у ньому метану під час використання різних видів відходів

№	Вихідна сировина	Вихід біогазу на 1 кг сухої речовини, л/кг	Вміст метану (CH ₄), %
1	Гній великої рогатої худоби	200–300	50
2	Гній свинячий	340–480	60–75
3	Кінський гній із соломою	250	56–60
4	Бадиля картопляне	420	60
5	Стебла кукурудзи	420	53
6	Солома пшенична	342	58
7	Лузга соняшникова	300	60
8	Домашні відходи і сміття	600	50
9	Силос	250	84
10	Трава свіжа	360	52
11	Буряк	430	84
12	Відходи моркви	250	60
13	Тирса деревини	220	51
14	Твердий осад стічних вод	570	70

Косубстратами можуть бути рослинні рештки сільськогосподарського виробництва, а також культурні рослини, які навмисне вирощують для виробництва біогазу, а також їх рештки, відходи після перероблення сільськогосподарських продуктів у харчовій промисловості (барда, дробина, продукти перероблення жирів, відходи овочів та біогенні відходи комунального господарства).

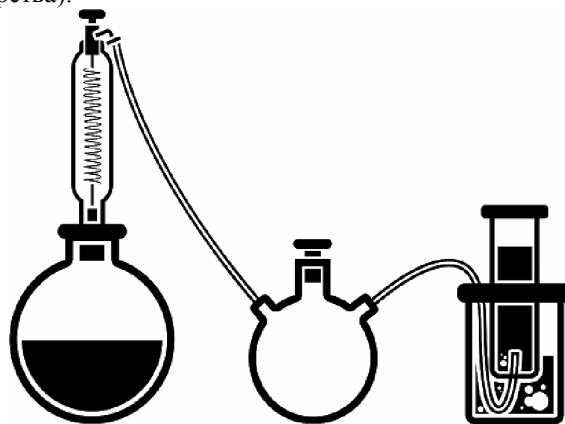


Рис. 1. Схема лабораторної установки для отримання біогазу

Лабораторний дослід з анаеробного розкладання органічних ксенобіотиків у рослинній біомасі проводили відповідно до рекомендацій А. І. Федорової та А. Н. Микільської (Fedorova & Nikolskaia, 2001). На рис. 1 зобра-

жено принципову схему лабораторної установки для отримання біогазу.

У скляний реактор місткістю 3 л поміщають 1 кг подрібненої біомаси, із вмістом ДДТ від 1 до 25 ГДК (ГДК ДДТ 0,1 мг/кг). До біомаси додають 500 г ґрунту з високим вмістом гумусу. Для досягнення анаеробних умов суміш заливують дистильованою водою у співвідношенні 1:1. Для проведення досліду в лужних умовах, до реакційної суміші додають CaCO_3 до досягнення $\text{pH} \geq 8$. Процес утворення біогазу відбувався впродовж 1–4 тижнів. Перші порції біогазу випускали у повітря, оскільки він змішаний із киснем і можливий вибух. Утворення біогазу підтверджували якісно, підпалюванням суміші газів, що виділяються з реактора.

За результатами проведених досліджень встановлено, що під час анаеробного розкладання ДДТ в умовах метантенку відбувалося утворення біогазу.

Табл. 2. Концентрація ДДТ у забрудненій рослинній масі через 28 діб, мкг/кг

Вихідна концентрація пестициду, мг/кг	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	4,4'-ДДЕ
100	–	$3,5^{\pm 0,06}$	$1,9^{\pm 0,04}$
500	–	$15,7^{\pm 0,06}$	$10,7^{\pm 0,05}$
1000	–	$42,7^{\pm 0,11}$	$23,6^{\pm 0,11}$
1500	–	$67,7^{\pm 0,09}$	$52,9^{\pm 0,09}$
2000	–	$89,5^{\pm 0,10}$	$62,4^{\pm 0,08}$
2500	–	$111,2^{\pm 0,11}$	$100,7^{\pm 0,07}$

Згідно з даними табл. 2 розкладання 4,4'-ДДТ відбувається досить швидко. Через чотири тижні після закладення досліду у всіх зразках досліду не виявлено власне самого інсектициду 4,4'-ДДТ, а є тільки продукти його метаболізму – 4,4'-ДДД та 4,4'-ДДЕ.

Для підтвердження гіпотези анаеробного розкладання хлорорганічних пестицидів, співробітники лабораторії заклали лабораторний дослід з анаеробного розкладання рослинної маси кульбаби лікарської (*Taraxacum officinale*), яку відібрано із санітарно-захисної зони складу отрутохімікатів с. Торчиця, що містила 30,38 мг/кг ДДТ. Процес трансформації токсикантів відбувався без доступу світла. Анаеробні умови підтримували завдяки zalиванню подрібненої фітомаси рослин дистильованою водою та герметичності посудин. Температурний режим витримували на рівні $24^{\pm 2}$ °С. Наважка рослин – 100 г, об'єм дистильованої води – 100 мл. Повторність досліду – триразова.

Внесення карбонатних меліорантів, таких як: негашене вапно (CaO), гашене вапно Ca(OH)_2 , та вапняк CaCO_3 часткою 1 та 2 % від маси сприяє розкладанню ДДТ у ґрунті. Для оцінювання впливу реакції середовища на швидкість процесу деструкції полютантів під час анаеробного розкладання рослинної маси в один із варіантів досліду було додано 2 % CaCO_3 . Варіанти досліду: I. Забруднена ДДТ фітомаса *Taraxacum officinale* ($\text{pH} \approx 3,9$); II. Забруднена ДДТ фітомаса *Taraxacum officinale* + CaCO_3 ($\text{pH} \approx 5,0$). Зразки фітомаси для визначення вмісту ДДТ та його метаболітів відбирали у день закладення досліду, а також на 7-й, 14-й та 21-й дні. Динаміку розкладання ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської представлено у табл. 3.

З табл. 3 видно, що початкові концентрації ДДТ у рослинній масі різняться для дослідних варіантів. Складність досягнення однакових початкових умов пов'язана з використанням рослин, що накопичили токсиканти у своїх тканинах у процесі онтогенезу за різних

рівнів забруднення ґрунтового покриву. Представлені результати досліджень показали, що основним продуктом деградації ДДТ є ДДД, який утворюється за анаеробних умов та є менш стійким порівняно з ДДЕ. Вже на сьому добу з моменту закладення досліду сумарна кількість ДДТ у фітомасі рослин кульбаби лікарської зменшилася в 1,5 раза (I варіант досліду) та в 1,65 раза (II варіант досліду), на 14 добу – в 1,93 та 2,17 раза, на 21 добу проведення експерименту – в 2,5 та 2,9 раза відповідно. Як бачимо, зміна реакції середовища в бік лужної під час анаеробного розкладання рослинної маси дещо пришвидшує процес трансформації ДДТ.

Табл. 3. Концентрація ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської (*Taraxacum officinale*), мкг/кг

День відбору	4,4'-ДДЕ	4,4'-ДДТ	4,4'-ДДД	Σ ДДТ
I. Забруднена ДДТ фітомаса <i>Taraxacum officinale</i>				
1	$0,6^{\pm 0,2}$	$132,3^{\pm 1,0}$	$8,0^{\pm 0,2}$	$140,9^{\pm 1,2}$
7	$0,8^{\pm 0,1}$	$82,0^{\pm 1,0}$	$9,5^{\pm 0,3}$	$92,3^{\pm 1,0}$
14	$0,5^{\pm 0,1}$	$66,7^{\pm 0,5}$	$5,8^{\pm 0,2}$	$73,0^{\pm 0,8}$
21	$0,9^{\pm 0,2}$	$42,6^{\pm 0,8}$	$12,0^{\pm 0,4}$	$55,5^{\pm 0,9}$
II. Забруднена ДДТ фітомаса <i>Taraxacum officinale</i> + CaCO_3				
1	$0,9^{\pm 0,2}$	$224,4^{\pm 1,3}$	$15,5^{\pm 0,3}$	$240,8^{\pm 1,3}$
7	$1,4^{\pm 0,2}$	$122,3^{\pm 1,1}$	$21,8^{\pm 0,4}$	$145,5^{\pm 1,4}$
14	$1,1^{\pm 0,1}$	$99,2^{\pm 0,5}$	$10,3^{\pm 0,4}$	$110,6^{\pm 0,9}$
21	$1,0^{\pm 0,1}$	$70,3^{\pm 0,6}$	$11,6^{\pm 0,2}$	$82,9^{\pm 0,9}$

Використовуючи отримані експериментальні дані та рівняння реакції першого порядку (1), було розраховано константи швидкості розкладання (k , діб) та періоди напіврозкладання ДДТ (T_{50} , діб) у фітомасі (табл. 4).

Табл. 4. Кінетика розкладання ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської (*Taraxacum officinale*), мкг/кг

Показник деструкції	ДДТ	ДДТ + CaCO_3
k , доба ⁻¹	0,046	0,054
T_{50} , діб	15,1	12,8

За експериментальними даними встановлено, що період напіврозкладання ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської становить 15,1 доби. У досліді з додаванням CaCO_3 період напіврозкладання ДДТ становить 12,8 доби.

Отже, трансформація ДДТ в умовах анаеробної деструкції забруднених рослин кульбаби лікарської у досліді з CaCO_3 відбувається дещо швидше. Відомо, що лужна реакція середовища прискорює процес деструкції цього препарату. Очевидно, в умовах сильно кислої реакції середовища ($\text{pH} = 3,9$) під час анаеробного розкладання ДДТ у забрудненій фітомасі навіть деяка зміна pH у бік лужного ($\text{pH} = 5,1$) пришвидшує перебіг цього процесу. Графік розкладання ДДТ представлено на рис. 2.

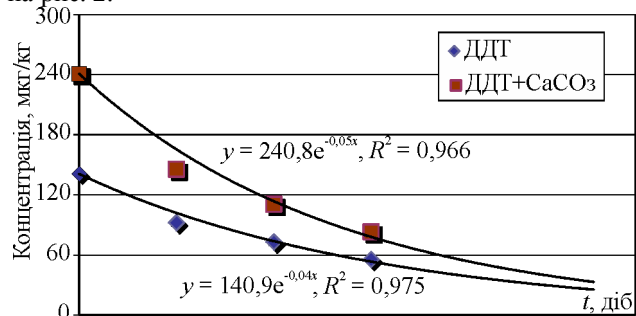


Рис. 2. Динаміка деструкції ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської

Отже, встановлено, що анаеробне розкладання є ефективним способом утилізації рослин, що містять у

своїх тканинах ДДТ. Досліджено процеси утилізації забрудненої ДДТ фітомаси культурних і дикорослих видів рослин.

Обговорення отриманих результатів дослідження. Константа швидкості розкладання ДДТ у забрудненій рослинній масі гарбузів найбільша у варіанті із застосуванням 2 % CaCO_3 і становить 0,2474 частини за добу, а найменша – у варіанті без внесення меліоранту (0,2061 частини за добу). Відповідно, найменший період напіврозкладання спостерігаємо у варіанті із застосуванням вапняку часткою 2 % від ваги досліджуваних рослин (2,8 доби), а найменший – у варіанті забрудненої ДДТ фітомаси гарбуз (3,4 доби).

Період напіврозкладання ДДТ у забрудненій рослинній масі кульбаби лікарської становить 15,1 доби. Додавання CaCO_3 пришвидшує трансформацію препарату і період напіврозкладання зменшується до 12,8 доби. Показано, що одним із шляхів утилізації органічних відходів є біогазова технологія, яка дає змогу отримувати високоєфективні органічні добрива та енергію (біогаз).

Висновки. Отже, забезпечення високої концентрації метану в біогазовій суміші відбувається завдяки таким критеріям:

- вибір оптимальної схеми проведення процесу одноступеневої або двоступеневої ферментації (у двоступеневих установках біогаз містить до 80 % метану);
- дотримання кількісного та якісного складу поживних речовин субстрату (висока концентрація вуглеводів, протеїнів і жирів дає більш високий вихід метану; наприклад, виділений із субстратів, багатих на кукурудзу, біогаз містить у середньому 53 % метану);
- підтримання температурного режиму в субстраті (якщо, наприклад, температура занадто висока, то у ферментаторі вихід метану нижчий через різну розчинність компонентів та кількість утворення CO_2 ; причому чим більша кількість CO_2 переходить у газоподібну форму, тим меншим буде вміст CH_4 в біогазі);
- обмеження кількості сірководню (H_2S) як дуже агресивного компонента, що спричиняє корозію арматури, газових лічильників, пальників і двигунів, а відтак може виникнути потреба в очищенні біогазу від сірки, що сприяє також усуненню його неприємного запаху.

Кількість аміаку, елементарного азоту, водню й кисню в біогазовій суміші може становити 6–8 %.

Перелік використаних джерел

Council directive. (1991). Council directive of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market (91/414/EEC) (OJL230,19.8.1991 p. 1).

В. М. Караульня, Л. В. Богатырь, Л. М. Карпук, А. В. Крикунова, А. А. Павличенко

Белоцерковский национальный аграрный университет, г. Белая Церковь, Украина

УТИЛИЗАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ДДТ ФИТОМАССЫ В АНАЭРОБНЫХ УСЛОВИЯХ

Установлено, что хлорорганические пестициды в большей степени подвержены биоразложению в анаэробных условиях. Анаэробное компостирование проводят в специальных бетонных ямах или траншеях с гидроизоляцией, которые заполняют компостной массой (питательный субстрат, почва, пестициды и минеральная подкормка, возможно, дополнительное внесение отходов животного происхождения) с последующей заливкой ямы водой. Кислотность среды поддерживают в пределах pH 6–8, используя при необходимости известкования почв. Доказано, что для производства биогаза можно использовать все органические субстанции, обладающие свойством разлагаться. Основным субстратом для ферментации в сельскохозяйственных предприятиях являются отходы животноводства, например навоз, в частности жидкий, птичий помет, также кукурузный силос. Большинство биогазовых установок работает с жидким навозом крупного рогатого скота. Так как содержание сухого вещества, углеводов, жира и протеина в жидком навозе относительно низкий, основной субстрат подвергают коферментации так называемыми косубстратами, в результате чего повышается производство биогаза. По результатам исследования установлено, что качество биогаза зависит от содержания в нем метана или от соотношения между CH_4 и диоксидом углерода (CO_2), который растворяет биогаз и вызывает его потери при хранении.

Ключевые слова: утилизация; фитомасса; биогаз; загрязнение; фиторемедиация.

DISPOSAL OF CONTAMINATED DDT OF PHYTOMASS IN ANAEROBIC CONDITIONS

The authors have defined that organochlorine pesticides are more biodegradable in anaerobic conditions. Anaerobic composting is carried out in special concrete pits or gutters with waterproofing, which fill the compost mass (nutrient substrate, soil, pesticides and mineral nutrition, possibly adding animal waste), and then pour water into the well. The acidity of the medium is maintained within the pH range of 6–8, if necessary, using soil liming. It was investigated that it is possible to use all organic substances with properties of decomposition for biogas production. The main substrate for fermentation in agricultural enterprises is animal waste, such as manure, including liquid, bird pomp and corn silage. Most biogas plants operate with a rare bovine cattle bug. Since the content of dry matter, carbohydrates, fat and protein in the liquid manure is relatively low, the main substrate is subjected to coenzymes of so-called co-substrates, which leads to an increase in the production of biogas. Anaerobic composting is carried out in special concrete pits or trenches with waterproofing, which fill the compost mass (nutrient substrate, soil, pesticides and mineral nutrition, possibly additional animal waste) followed by pouring water into the well. According to the results of the research it is revealed that the quality of biogas depends on the content of methane in it or on the ratio between CH₄ and carbon dioxide (CO₂), which dissolves biogas and causes its loss in storage. It has been shown that one of the ways to use organic waste is biogas technology, which makes it possible to obtain highly effective organic fertilizers and energy (biogas). It was found that anaerobic decomposition was an effective way to dispose of plants containing DDT in their tissues. The processes of using DDT contaminated phytomass of cultural and wild species of plants are investigated.

Keywords: utilization; phytomass; biogas; pollution; phytoremediation.