

**Г.Н. Никовская, К.В. Калиниченко, А.В. Легенчук,
З.Р. Ульберг**

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ИЛОВОМ ОСАДКЕ ПОСЛЕ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ МУНИЦИПАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Изучено содержание тяжелых металлов в стабилизированном иловом осадке станции биохимической очистки муниципальных сточных вод, в том числе в ионообменной/биодоступной форме, которые экстрагируются в кислой среде при $pH \sim 2,5 - 3$. Сопоставлены пулы тяжелых металлов илового осадка и других объектов, отличающихся по своей природе – почвы и биомассы микробных монокультур. По широте спектра тяжелых металлов и их удельной концентрации иловый осадок приближается к природной почве. В то же время тяжелые металлы илового осадка легче экстрагируются, чем из почвы и микробной биомассы, где они могут включаться в кристаллические решетки почвенных минералов либо в клеточные структуры. Степень удаления тяжелых металлов из илового осадка может достигать 80% и соответствует ряду: $Zn > Mn > Cu \sim Co \sim Ni > Fe$.

Ключевые слова: иловый осадок, тяжелые металлы, экстракция.

Введение. Повсеместно распространенная биохимическая очистка бытовых сточных вод (БОСВ) приводит к образованию и накоплению огромных количеств иловых осадков, которые могут представлять экологическую опасность [1]. Так, ежегодно в Южной Корее образуется 2 млн. т иловых осадков [2], в России – 80 [3], в Украине – 40 млн. т [4]. Для их размещения требуются обширные территории. В частности, годовая потребность под иловые поля для Украины составляет 120, для Киева – 14 га [4]. В связи с вышеизложенным обезвреживание и утилизация иловых осадков после биохимической очистки муниципальных сточных вод является актуальной проблемой для мирового сообщества. Обезвреживание этих иловых осадков происходит путем выброса в океан, захоронения или сжигания. Указанные способы обращения с иловыми осадками являются дорогостоящими и экологически неприемлемыми. Поэтому в настоящее время разрабатываются другие пути их утилизации: получение строительных материалов, биотоплива, активного угля, электроэнергии, а также в качестве удобрения для сельского хозяйства [5]. Несомненно, наиболее предпочтительным и рациональным является последний вариант, поскольку стабилизированные илы станций БОСВ содержат необходимые для растений микро- и макроэлементы,

© Г.Н. НИКОВСКАЯ, К.В. КАЛИНИЧЕНКО, А.В. ЛЕГЕНЧУК, З.Р. УЛЬБЕРГ, 2011

органическое вещество [5], широкий спектр экологически значимых микроорганизмов [6]. Нами ранее обоснована целесообразность использования иловых осадков для улучшения агрегатного состояния и повышения плодородия почвы путем активизации их микробной компоненты [7, 8]. Единственный недостаток таких систем – это содержание тяжелых металлов (ТМ) в иловых осадках, которое, как правило, существенно превышает ПДК для почв [5, 9].

ТМ могут находиться в природных объектах (почве, водной взвеси, сапропелях, иловых отложениях и др.) в биодоступной форме (подвижной, легко экстрагируемой, способной аккумулироваться почвенной и водной биотой) и консервативной (химически связанной с органическим веществом, а также способной высвободиться лишь при его разрушении) [10, 11]. Соотношение этих форм, очевидно, имеет важное значение для оценки поведения ТМ в водных и почвенных экосистемах, а также ценности иловых осадков в качестве удобрений.

Цель данной работы – исследование пула тяжелых металлов иловых осадков, образующихся в результате биохимической очистки муниципальных сточных вод, в том числе их биодоступности и прочности удерживания в твердой фазе, для последующей разработки способов удаления этих токсикантов. Состояние ТМ в техногенной системе илового осадка сопоставляли с таковым в природных эталонных биоорганоминеральных системах – почве и микробных монокультурах.

Методика эксперимента. Использованный в данном исследовании иловый осадок является твердой фазой смешанного потока из илов, стабилизированных по отдельности в метантенке и аэротенке (после уплотнения катионным флокулянтom). Он был отобран на иловой площадке Бортнической станции аэрации г. Киева и представляет собой полидисперсную биоорганоминеральную систему с диаметром зерен до 2 мм. Осадок перед опытом измельчали до частиц со средним диаметром $d_c < 0,5$ мм, которые проходили через сито с соответствующим диаметром отверстий. Культуру бактерий *Bacillus cereus* ВКМ 4368 из музея микробных культур Института биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины выращивали на мясо-пептонном бульоне (перемешивание на качалке – 228 об/мин, $T = 22^\circ\text{C}$, $t = 48$ ч).

Иловый осадок и монокультуру бацилл отмывали и концентрировали трехкратным центрифугированием в дистиллированной воде ($\omega = 6000$ об/мин, $t = 15$ мин).

При исследовании использовали брикетированную коммерческую культуру пекарских дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* и эталонную лугово-черноземную почву, отобранную из слоя 0 – 20 см на опытном поле Национального аграрного университета, освобожденную от растительных остатков и измельченную до частиц с $d_c = 0,5$ мм.

В ходе эксперимента определяли соотношение минеральной и органической компонент в тест-объектах после их высушивания при 105°C до постоянной массы и прокаливания определенной сухой навески при 600°C. Массу органической части m_o (потери при прокаливании) в навеске определяли по разности массы высушенного образца до прокаливания и после.

Процентное соотношение минеральной (М) и органической (О) составляющих осадков оценивали по формулам

$$O = \frac{(m - m_m) \cdot 100}{m}, \quad M = 100 - O, \%$$

где m – масса образца, высушенного при 105°C до постоянной массы; m_m – масса минеральной части (остаток после прокаливания известной сухой навески m).

Металлосодержащие остатки после прокаливания всех образцов растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1:3) при нагревании, разводили дистиллированной водой и в полученном растворе методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии определяли концентрации основных металлов (мкг/см³) – меди и железа при длинах волн соответственно 240,7 и 377,0 нм. Затем пересчитывали полученные концентрации на исходную навеску тест-объекта, высушенного при 105°C.

Экстракцию ТМ проводили 0,1 М раствором соляной кислоты при конечной величине рН ~ 2,5 – 3, соотношении Т : Ж = 1 : 10 и перемешивании на круговой качалке (228 об/мин) в течение одного часа, достаточного для установления равновесия в тест-системах. Концентрации двух основных металлов определяли в супернатанте после отделения твердой фазы центрифугированием ($\omega = 6000$ об/мин, $t = 15$ мин). Степень извлечения тяжелых металлов ($\Xi, \%$) оценивали по формуле

$$\Xi = \frac{(C_o - C_p) \cdot 100}{C_o},$$

где C_o – исходная концентрация металла в образце; C_p – то же в жидкой фазе после экстракции.

В данной работе в тест-объектах устанавливали величины концентраций (в мкг/г) двух основных металлов – меди и железа и процентное соотношение большинства присутствующих и доступных для определения металлов в общем пуле до и после их экстракции.

Процентное соотношение ТМ определяли рентгено-флуоресцентным методом [12] с помощью анализатора ELVAX, который позволяет оце-

нить долю каждого элемента с атомной массой 30 и более в совокупном пуле элементов (в том числе тяжелых металлов), связанных с частичками исследуемых образцов. При этом белый (широкого спектра) рентгеновский луч, направленный на образец, вызывает характерные для каждого элемента сигналы флуоресценции, которые регистрируются детектором с последующей передачей на компьютер совокупного спектра флуоресценции, по которому рассчитывается процентное соотношение металлов в исследуемом образце и выдается в виде таблицы. Полученные для меди и железа величины концентраций (мкг/г) экстраполировали на другие металлы с учетом их соотношений, установленных на ELVAX.

Результаты и их обсуждение. Использованный в опытах осадок стабилизированного ила представлял собой продукт взаимодействия концентрированных илов метантенка и азротенка, микробных метаболитов, частично разложившихся органических и минеральных загрязняющих веществ муниципальных сточных вод. Учитывая биоорганоминеральную природу илового осадка, мы изучили соотношение его органической и минеральной составляющих и сравнили с таковыми почвы и микробной биомассы.

Представленные в табл. 1 данные показали, что для илового осадка характерно примерно одинаковое весовое соотношение органического и минерального веществ, в то время как в почве минеральная компонента в 20 раз превышает органическую, а в образцах микробной биомассы различной природы (дрожжах, бациллах) – напротив, органическая составляющая существенно (в 14 раз) выше, чем минеральная.

Таблица 1. Соотношение органической (О) и минеральной (М) составляющих в стабилизированном иле, почве и микробных монокультурах

Тест-объект	О, %	М, %
Стабилизированный иловый осадок	52,0	48,0
Биомасса <i>B. cereus</i>	93,1	6,9
Биомасса <i>Sacch. cerevisiae</i>	92,0	8,0
Почва	4,2	95,8

Необходимо было выяснить, как влияют различия в соотношении органической и минеральной составляющих осадков на состояние тяжелых металлов. В связи с этим изучена удельная концентрация ТМ в исходных образцах осадка стабилизированного ила, микробной биомассы,

почвы, а также после удаления подвижных форм ТМ (при выдерживании в течение одного часа в слабокислой среде при рН 2,5 – 3). Результаты анализа удельной концентрации ТМ в исходных образцах, представленные в табл. 2 (числитель), показывают, что в осадке стабилизированного ила и почве присутствует более широкий спектр ТМ и в более высоких концентрациях, чем в микробных монокультурах, полученных на сбалансированных богатых питательных средах. Отметим, что преобладающим компонентом пула доступных для определения ТМ в иловом осадке и почве является железо, в то время как в образцах микробной биомассы – калий и кальций, которые жизненно важны для микроорганизмов. После экстракции (см. табл. 2, знаменатель) содержание ТМ существенно снизилось в образцах илового осадка, значительно слабее в почве и мало изменилось в образцах микробной биомассы. Сопоставление эффективности извлечения некоторых наиболее значимых ТМ из илового осадка и почвы показывает (рис. 1), что степень экстракции для этих двух объектов соответствует ряду: $Zn > Mn > Cu > \sim Co \sim Ni > Fe$. Низкая по сравнению с другими ТМ степень экстракции железа обусловлена стабильностью его гидроксокомплексов в диапазоне рН 1,5 – 11 [13]. Степень экстракции ТМ по Zn в образцах илового осадка достигает 80, в почве – 30%.

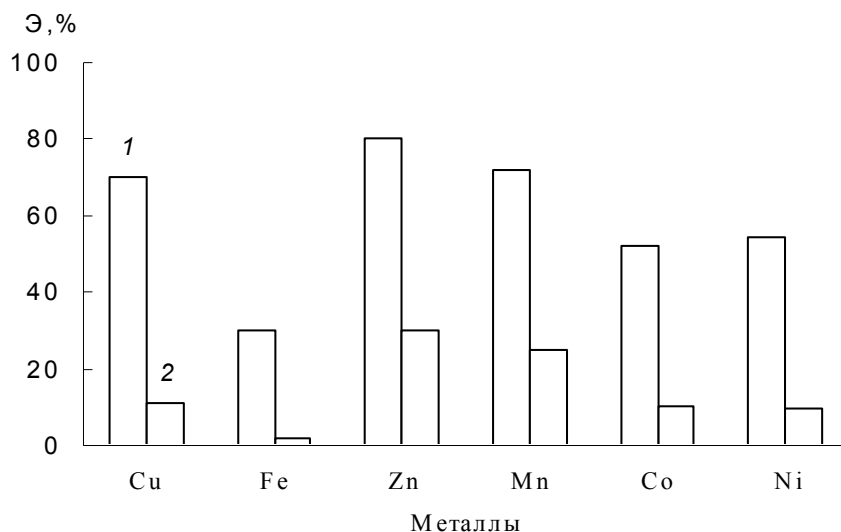


Рис. 1. Эффективность экстракции тяжелых металлов (Э, %) из осадка стабилизированного ила (1) и природной почвы (2)

Таблица 2. Изменение концентрации тяжелых металлов в иловом осадке, микробных монокультурах и почве после экстракции

Тест-объект	Концентрация ТМ, мкг · г ⁻¹												
	Cu	Fe	Zn	K	Ca	Mn	Co	Rb	Sr	Pb	Ag	Ni	Cr
Стабилизированный ил	620	8478,2	720,0	465,4	3775,3	610,0	46,0	He	139,9	71,0	He	110,0	720,0
	186	6550,5	144,0	166,5	1208,1	172,0	22,0	обн._	33,97	54,0	обн.	49,0	590,0
<i>Bacillus cereus</i>	54,2	659,7	248,1	1215,3	616,8	53,8	2,5	3,35	25,7	8,2	He	He	He обн.
	50,0	600,1	240,3	1000,0	516,8	40,8	2,5	3,35	25,7	7,7	обн.	обн.	He обн.
<i>Sacch. cerevisiae</i>	11,44	98,3	104,8	7201,8	420,0	He обн.	He	75,4	14,3	He	32,7	He	He обн.
	9,0	59,28	87,81	6046,4	310,0	He обн.	обн.	75,4	14,3	обн.	32,7	обн.	He обн.
Почва	100,0	37775,2	300,0	He обн.	39315,2	1000,0	50,0	57,5	300,0	100,0	0,1	50,0	He обн.
	89,0	3665,3	210,0	He обн.	31530,8	750,0	45,0	57,5	300,0	68,0	0,08	45,3	He обн.

Примечание. Числитель – исходная концентрация металла, знаменатель – то же после экстракции.

Возможность эффективной экстракции ТМ из осадка стабилизированного смешанного ила, направляемого на иловые площадки, визуализирована (рис. 2) спектрами флуоресценции исходного (см. рис. 2, а) и частично освобожденного от ТМ (рис. 2, б) образцов. Отчетливо видно, что в результате экстракции общее содержание тяжелых металлов снизилось и некоторые из них, в частности свинец, на спектре (см. рис. 2, б) элиминировались (концентрация ниже регистрируемых значений).

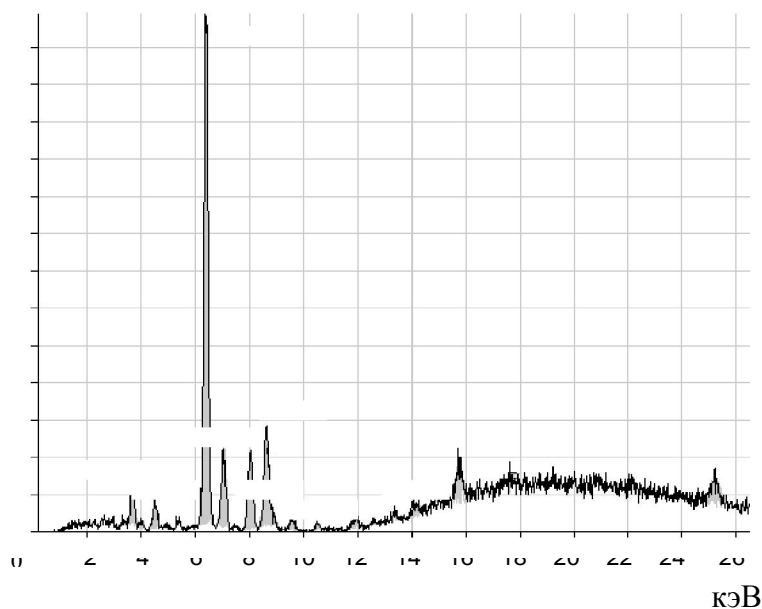
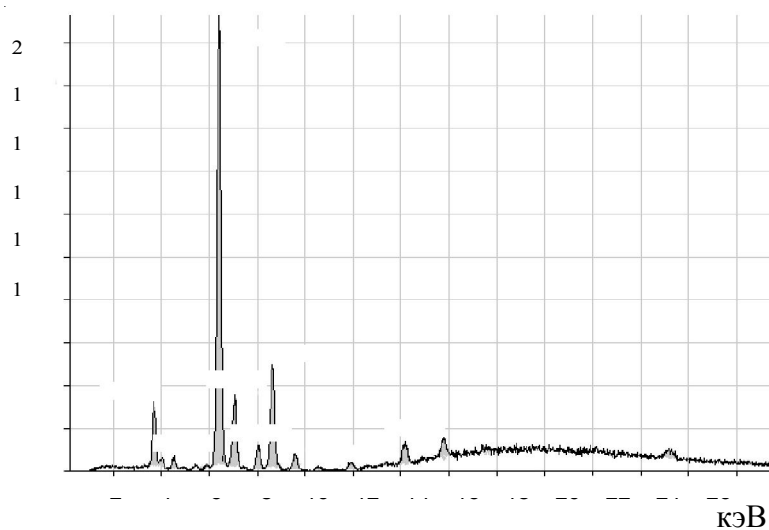


Рис. 2. Спектры флуоресценции осадка стабилизированного ила до (а) и после удаления тяжелых металлов (б). Ось абсцисс – энергия отражения, ось ординат – интенсивность флуоресценции (отсчеты)

Результаты проведенных исследований показали, что иловый осадок, содержащий органическое и минеральное вещества примерно в равных массовых долях, слабее удерживает тяжелые металлы, чем почва и микробная биомасса, которые преимущественно являются объектами минеральной и органической природы. Поэтому непосредственная связь между соотношением органической и минеральной компонент в исследуемых объектах и прочностью удерживания тяжелых металлов, очевидно, отсутствует. Необходимо подчеркнуть, что продолжительность взаимодействия органической и минеральной составляющих в иловом осадке, связанная с ограниченным во времени производственным циклом станции биохимической очистки и присутствием разнообразных загрязняющих веществ, неизмеримо меньше, чем в почвах и чистых микробных культурах, что обусловлено, соответственно, процессом почвообразования и стандартными условиями культивирования последних.

При использовании способа химической экстракции ТМ может происходить лишь высвобождение подвижных форм металлов – обменных и связанных с карбонатами [10, 11]. Значительная часть пула ТМ остается в почве в составе кристаллических решеток почвенных минералов и прочных органоминеральных комплексов [13]. Микробные клетки при выдерживании в слабокислой среде сохраняют свою морфологию, и поэтому ТМ находятся в них главным образом в составе клеточных структур и высвобождаются лишь при их разрушении. Данное обстоятельство обусловило низкие показатели высвобождения ТМ из микробной биомассы.

Таким образом, проведенные исследования показали, что осадок смешанного стабилизированного ила содержит значительное количество ТМ в подвижной/биодоступной форме по сравнению с природными объектами – почвой и микроорганизмами, что может вызвать их накопление в водной и почвенной биоте при захоронении иловых осадков в окружающей среде. В то же время возможность частичной экстракции ТМ из иловых осадков указывает на перспективное направление их кондиционирования, в частности, путем выдерживания в слабокислой среде с последующим отделением твердой фазы.

Выводы. Эффективность экстракции тяжелых металлов из осадка смешанного стабилизированного ила, образованного после биохимической очистки муниципальных сточных вод, может достигать в слабокислой среде 80% по Zn и соответствует ряду: $Zn > Mn > Cu > \sim Co \sim Ni > Fe$. По широте спектра тяжелых металлов и их удельной концентрации иловый осадок приближается к эталонной природной почве, однако содержит в 5 – 10 раз больше тяжелых металлов в подвижной/биодоступной форме.

Резюме. Вивчено вміст важких металів у муловому стабілізованому осаді станції біохімічної очистки муніципальних стічних вод, зокрема в іонообмінній/бідоступній формі, що здатна до екстракції в кислому середовищі при рН ~ 2,5 – 3. Зпівставлені пули важких металів мулового осаду та інших об'єктів, що відрізняються за своєю природою – ґрунту і біомаси мікробних монокультур. За широтою спектру важких металів і їх питомої концентрації муловий осад подібний до природного ґрунту. В той же час важкі метали мулового осаду легше екстрагуються, ніж з ґрунту і мікробної біомаси, де вони можуть включатися в кристалічні решітки ґрунтових мінералів або в клітинні структури. Ступінь вивільнення важких металів з мулового осаду може сягати 80% і відповідає ряду: Zn > Mn > Cu ~ Co ~ Ni > Fe.

G.N. Nikovskaya, K.V. Kalinichenko, A.V. Legenchuk, Z.R. Ulberg

HEAVY METALS IN BIOSOLID OF BIOLOGICAL TREATMENT OF MUNICIPAL WASTEWATER

Summary

Heavy metals content in biosolid from municipal wastewater biological treatment plant has been studied, including ionexchangable/bioavailable forms extracted in acid medium at pH ~ 2,5 – 3. Heavy metal's pool of biosolid and other objects, that different inherently – soil and biomass of monocultures, has been compared. A wide range of heavy metals and their specific concentrations in biosolid has much in common with nature soil. At the same time extraction of heavy metals from biosolid is easier, than from soil and microorganism's samples, where metals can enter into crystal lattices or cellular structures. Removal of heavy metals from biosolid can reach 80% and follows to the order: Zn > Mn > Cu > ~ Co ~ Ni > Fe.

1. *Stingh Kunwar P., Dinesh M., Sarita S.* // Chemosphere. – 2004. – **55**, N 2. – P. 227 – 255.
2. *Ahn Y.-H., Choi H.-C.* // Water Sci. and Technol. – 2004. – **50**, N 9. – P. 245 – 253.
3. *Калюжний С.В.* // Биотехнология. – 2008. – №3. – С. 3 – 12.
4. *Системи водовідведення України (за матеріалами Національної доповіді щодо якості питної води та стану питного водопостачання України)* // Монтаж + Технологія. – 2005. – № 4. – С. 86 – 89.
5. *Евилевич А.З., Евилевич М.А.* Утилизация осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1988. – 248 с.

6. *Смирнова Г.Ф., Подгорский В.С.* // Мікробіол. журн. – 2004. – **66**, №2. – С. 102 – 108.
7. *Пат. 79013 Україна, МПК 51 В091/10, С09К17/14* / Г.М. Ніковська, К.М. Борисова, З.Р. Ульберг. – Опубл. 10.05.2006, Бюл. №6.
8. *Пат. 88016 Україна, МПК 51 В0961/00, С09К17/00, А01В79/00 /00* /Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, К.В. Калініченко. – Опубл. 10.09.2009, Бюл. №17.
9. *Орлов Д.С.* Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
10. *Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M.* // Anal. Chem. – 1979. – N 51. – P. 844 – 851.
11. *Ладонин Д.В.* // Почвоведение. – 2002. – №6. – С. 682 – 692.
12. *Поль Р.В.* Оптика и ядерная физика. – М.: Наука, 1966. – 552 с.
13. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 356 с.

Ин-т биокolloид. химии
им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,
г. Киев

Поступила 27.12.2010