

**А.В. Кравченко¹, Н.Н. Чернова², Е.С. Панченко¹,
И.М. Косыгина², И.В. Якупова²**

РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ПЛОТНОМ СЛОЕ СОРБЕНТА-КАТАЛИЗАТОРА

¹ ГП "Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт городского хозяйства", г. Киев;

² Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
notochka@ukr.net

Оценено и экспериментально обосновано участие железо- и марганцеокисляющих микроорганизмов при удалении соединений марганца из модельных растворов. Определены и идентифицированы культуры таких микроорганизмов. Показана эффективность удаления соединений марганца слоем сорбента-катализатора в условиях изменения температурного режима в течение длительного периода.

Ключевые слова: биофильтрация, железо- и марганцеокисляющие бактерии, сорбент-катализатор, *Siderocapsa*, *Metallogenium*.

Введение. В Украине превышение норм содержания соединений марганца в источниках питьевого водоснабжения определено в водозаборах 9 областей [1].

Для очистки водных систем от железа и марганца применяют физико-химические и биологические методы [2 – 8]. Обычно технология деманганации предусматривает окисление соединений марганца перманганатом калия, озоном, хлорсодержащими соединениями, либо применение фильтрующих загрузок – кварцевого песка, цеолита, доломита. Например, для очистки природной воды в установках локального типа предложен сорбент-катализатор на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды (ОКМР) [9].

Роль микроорганизмов при очистке воды от железа и марганца с применением сорбентов известна, но их видовой состав малоизучен.

© А.В. Кравченко, Н.Н. Чернова, Е.С. Панченко, И.М. Косыгина, И.В. Якупова, 2016

Следует отметить, что данные о процессах, протекающих при удалении соединений железа и марганца каталитически активными загрузками с участием специфических микроорганизмов, в литературе ограничены. В работе [10] показана роль микроорганизмов при очистке воды от железа, а также выделены и идентифицированы 10 штаммов железо- и марганцеокисляющих бактерий, присутствующих на загрузке цеолитовых фильтров. Отмечено, что данные штаммы можно использовать для повышения эффективности процессов обезжелезивания и деманганации. Микроорганизмы, используя гранулы сорбента-катализатора в качестве субстрата, не снижают его каталитической активности, а значительно повышают ее, способствуя его реоокислению [11].

Цель данной работы – определение видового состава железо- и марганцеокисляющих микроорганизмов, присутствующих на сорбенте-катализаторе; исследование очистки воды от соединений марганца, используя при этом преимущества биологического и химического подходов к решению проблемы деманганации, а также разработка высокоэффективной комбинированной технологии для получения питьевой воды высокого качества.

Методика эксперимента. При проведении опытов изучали динамику удаления ионов марганца в слоях сорбента-катализатора, а также определяли биологический вклад в удаление марганца слоем сорбента-катализатора в биофильтрационном процессе.

Экспериментальная установка для изучения динамики деманганации состояла из стеклянной колонки, заполненной сорбентом-катализатором; перекачивание исходного модельного раствора с необходимой скоростью из расходных емкостей к фильтру осуществлялось самотеком. Модельные растворы насыщали кислородом воздуха путем упрощенной аэрации [12].

Колонки с разной высотой слоя загрузки были введены в эксплуатацию в июле 2013 г. для очистки растворов, содержащих соединения марганца.

Для накопления биомассы в системе все фильтровальные колонки работали в замкнутом цикле в режиме медленного фильтрования без взрыхления и промывки слоя. Часть очищенного фильтрата использовали для приготовления последующей новой порции исходного раствора с добавлением свежей дистиллированной воды.

Начальная высота слоя загрузки в первой колонке – 0,14, во второй – 0,30, в третьей – 0,70 м (табл. 1). Высота слоя загрузки, состав-

ляющая 0,70 м, была рассчитана на основании уравнения Шилова [13] и являлась оптимальной для эффективной работы фильтра, в то время как высоты 0,14 и 0,30 м выбраны таким образом, чтобы оценить начало существенного вклада биологической составляющей в общую эффективность процесса при меньшем времени контакта, чем время защитного действия слоя. Для оценки скорости нарастания биологически активной пленки определена продолжительность контакта раствора марганца азотно-кислого с сорбентом-катализатором. Так, для колонки №1 (0,14 м) она составила от 4,2 до 6,0 мин, для высоты слоя сорбента-катализатора 0,30 м – от 9,0 до 9,6 мин. Продолжительность контакта раствора со слоем загрузки 0,70 м изменялась в диапазоне 21 – 24 мин.

Учитывая сезонный фактор, характер изменения остаточных концентраций марганца оценивали при двух вариантах температурного режима: 1-й вариант – 6 – 8°C (имитация зимнего периода); 2-ой вариант – 22 – 29°C (условия, приближенные к теплomu периоду года).

Таблица 1. Характеристики исходного модельного раствора и параметров его фильтрации

$h_{\text{слоя}}, \text{ м}$	$v, \text{ м/ч}$	$\text{pH}_{\text{исх}}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$C_{\text{Mn}}, \text{ мг/дм}^3$
0,14	1,4-2,0	5,69	6 – 29	$6,6 \pm 0,3$
0,30	1,8-2,0	6,25	6 – 29	$6,9 \pm 0,2$
0,70	1,6-2,0	6,25	6 – 27	$6,6 \pm 0,3$

Поскольку условия фильтрации не были стерильными, в слое сорбента-катализатора сформировалась определенная микрофлора.

Для выявления железо- и марганцеокисляющих бактерий в слое загрузки колонок отбирали 6 проб – по два образца загрузки из каждой колонки. Влажные образцы сорбента-катализатора отбирали на высоте 7 см от верха колонки, помещали в стерильные конические колбы объемом 250 см³, куда вносили раствор из соответствующего фильтра. Полученные суспензии анализировали на наличие в них микроскопических железо- и марганцеокисляющих бактерий в течение трех часов после отбора. Для дальнейших экспериментов пробы хранили при 10°C.

Содержимое колб тщательно перемешивали и дважды отстаивали в течение соответственно двух и пяти минут. Надосадочную жидкость из второй фракции использовали для приготовления препаратов для микроскопирования. Каплю жидкости из последней фракции нано-

сили на предметное стекло, высушивали на воздухе и фиксировали фламбированием. Зафиксированные мазки выдерживали две–три минуты в растворе 2%-ного уксусно-кислого бензидина (для выявления оксидов марганца). Далее препараты окрашивали 10%-ным раствором фуксина. После промывки и подсушивания окрашенный препарат исследовали с помощью светового микроскопа Leica ATC 2000 под иммерсией при увеличении $\times 1000$.

В приготовленных препаратах изучали качественный состав микроорганизмов загрузок фильтра и проявляли оксиды марганца с помощью цитохимических методов окраски, при этом были получены фотографии исследуемых мазков. Морфологическую принадлежность микроорганизмов к бактериям, окисляющим марганец, определяли путем сравнения их с фотографиями, представленными в [14].

Количественный учет бактерий измеряли с помощью камеры Горяева.

Выделение культур и учет численности культивируемых бактерий, окисляющих железо и марганец, проводили на селективных питательных средах по методикам, описанным в [10].

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 показаны выходные кривые сорбции соединений марганца из слоя высотой 0,14 и 0,30 м. По мнению авторов, наличие характерных минимумов и максимумов относительной концентрации ионов марганца на указанном рисунке связано с биологической активностью микроорганизмов. Наличие достаточного количества субстрата приводило к снижению концентрации соединений марганца в фильтрате с его последующим накоплением в слое сорбента-катализатора для активизации процесса.

Для кривой 1 (см. рис. 1) в диапазоне 589 – 1790 условный объем (у.о.) очищенной воды резко увеличивался. При отношении $V_{\text{ов}}/V_{\text{с}} > 1790$ – 5407 у.о. наблюдалась стабилизация относительной концентрации ионов марганца. На участке 7829 – 16706 у.о. происходило достаточно плавное изменение отношения C/C_0 . Участок графика 17434 – 39249 у.о. характеризуется плавным ростом относительной концентрации ионов марганца от 0,66 до 0,97.

На кривой 2 (см. рис. 1) условно можно выделить несколько участков: первый (0 – 2609 у.о.) – резкое изменение концентрации ионов марганца в растворе, второй (4442 – 11790) – скачкообразное изменение концентрации с тенденцией к ее снижению. Для участка 13611 – 27151 у.о. – скачкообразное повышение концентрации ионов марганца.

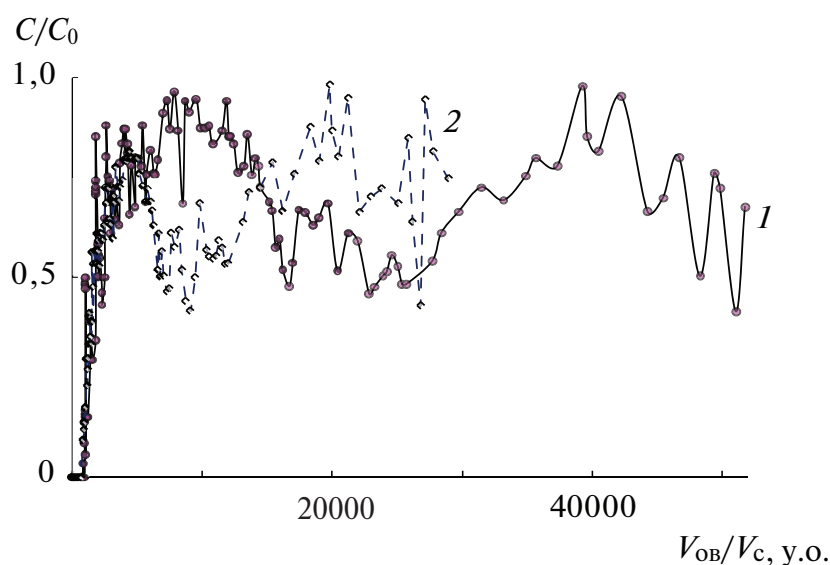


Рис. 1. Выходные кривые сорбции ионов марганца на колонке, загруженной сорбентом-катализатором, высотой (м): 0,14 (1); 0,30 (2). C/C_0 — относительная концентрация ионов марганца, C — исходная концентрация ионов марганца в растворе, C_0 — остаточная концентрация ионов марганца в растворе, $мг/дм^3$; $V_{ов}$ — объем очищенной воды, V_c — объем сорбента-катализатора, $дм^3$.

Изучая мазки из проб слоя сорбента-катализатора высотой 0,14 м, наблюдали сферические клетки, окрашенные в розовый цвет и окруженные чехлами, содержащими оксид марганца (IV) (рис. 2). Так, согласно [14], на основании морфологических признаков можно было предположить, что в колонке №1 присутствуют бактерии рода *Siderocapsa*.

При предварительном исследовании микробиологического состава загрузок из слоя сорбента-катализатора в колонке №2 железобактерий обнаружено не было.

Экспериментальные данные (рис. 3) свидетельствуют о высокой степени удаления ионов марганца в водном растворе. При продолжительности контакта модельного раствора со слоем загрузки сорбента-катализатора в течение 672 ч проскок ионов марганца наблюдался после прохождения $343 дм^3$ раствора (1558 у.о.). Относительная концентрация ионов марганца в течение 673 — 1215 ч возрастала от 0,026 до 0,045. На момент получения $618 дм^3$ фильтрата (2809 у.о.) работа колонки стабилизировалась.

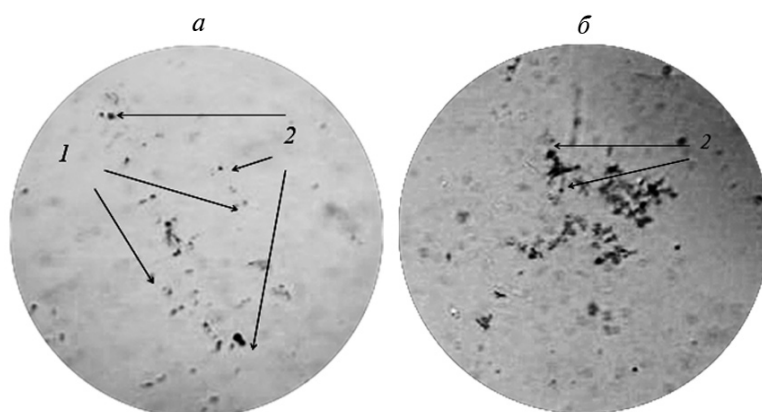


Рис. 2. Препарат из колонки № 1 (а и б – мазки): 1 – клетки микроорганизмов; 2 – чехлы, содержащие оксиды Mn (IV), $\times 1000$.

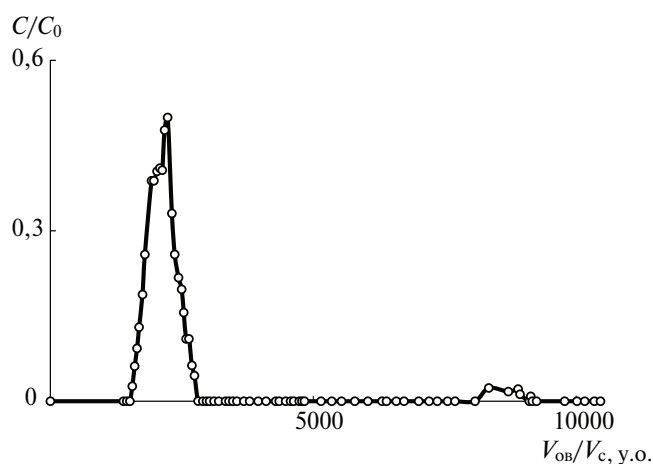


Рис. 3. Выходная кривая сорбции ионов марганца на колонке, загруженной сорбентом-катализатором, высотой 0,70 м.

Для слоя сорбента-катализатора высотой 0,70 м при продолжительности цикла фильтрования 518 сут пропуск был зафиксирован на момент получения 1390 у.о. фильтрата. Определенная роль железо- и марганцеоксилирующих бактерий обусловлена значительным их содержанием в микробиоте.

При исследовании мазков из проб слоя сорбента-катализатора высотой 0,70 м с использованием в качестве индикаторного красителя бензидина зафиксированы сферические и овальные клетки, окрашенные в розовый цвет и окруженные чехлами синего цвета, которые

содержат оксиды Mn (IV) (рис. 4). На основании морфологических признаков, согласно определителю бактерий Берджи [14], данные микроорганизмы были отнесены к роду *Siderocapsa*.

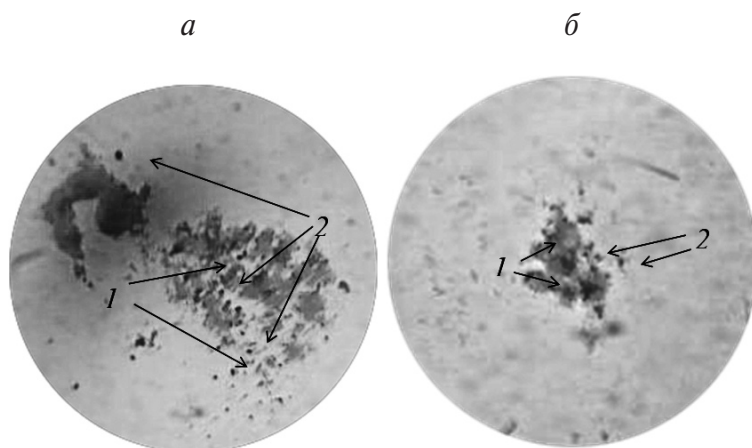


Рис. 4. Препарат из колонки №3 (а и б – мазки): 1 – клетки микроорганизмов; 2 – чехлы, содержащие оксиды Mn (IV), $\times 1000$.

При подсчете в камере Горяева (колонка №3) было установлено, что концентрация всех клеток в пробе составляла 300 кл/см^3 .

Результаты определения общего микробного числа для загрузок, выделенных из колонок №1 – 3, приведены в табл. 2. Полученные данные хорошо коррелировали с зависимостями, изображенными на рис. 1, 4: чем выше слой сорбента-катализатора, тем больше значение общего микробного числа в колонке и тем эффективнее происходит удаление марганца.

Таблица 2. Зависимость общего микробного числа (ОМЧ) от высоты слоя сорбента-катализатора

Высота слоя сорбента-катализатора, м	ОМЧ, КОЕ/см ³
0,70	125
0,30	95
0,14	48

Для более точного анализа микробиологического состава загрузок проведен посев на селективную питательную среду. При выращивании проб из всех трех колонок развитие микроорганизмов становилось

заметным на 4-е сут культивирования, в результате которого среда изменила цвет от бежевого до светло-бежевого, что свидетельствует об окислении марганца.

Культура, выросшая при смешении с плесневым грибом *Fungi imperfecti*, состояла из радиально расходящихся нитей и напоминала "паука" (рис. 5). Нити колоний были покрыты оксидами марганца, которые выявили с помощью бензидина. Согласно морфологическим признакам, а также тому, что наиболее частыми спутниками таких бактерий являются грибы класса *Fungi imperfecti* [14], выделенные бактерии идентифицированы как *Metallogenium*.

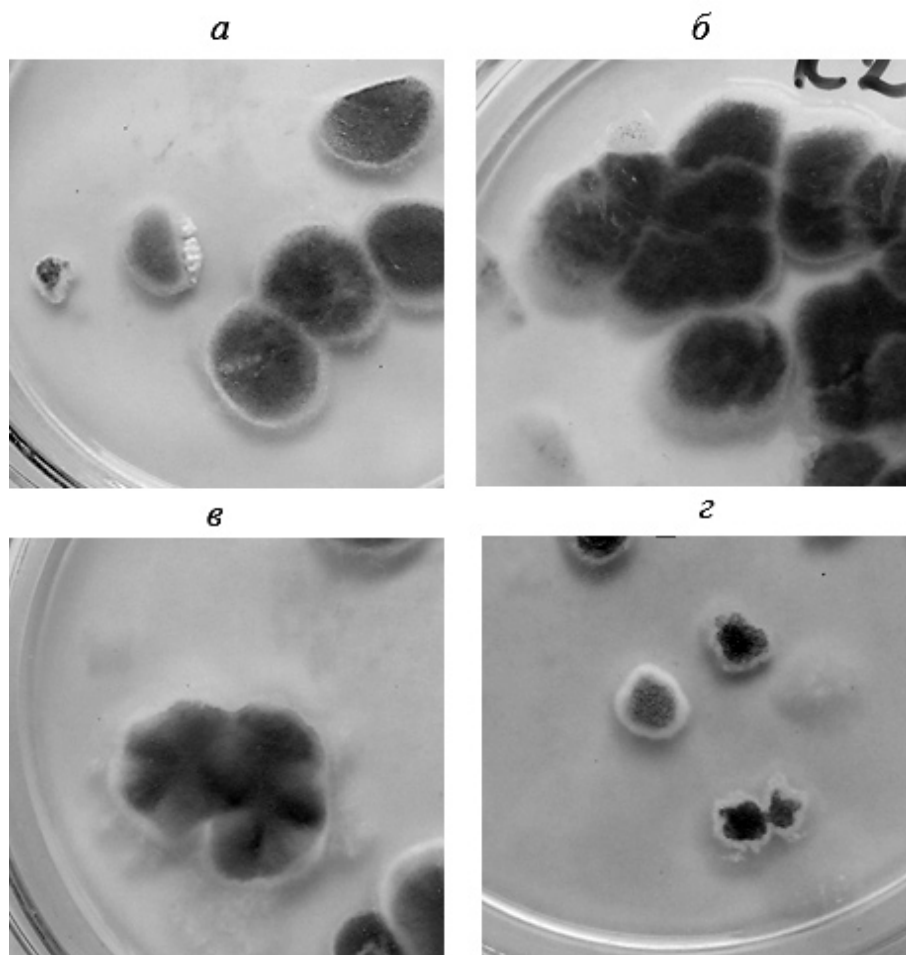


Рис. 5. Колонии рода *Metallogenium* с плесневым грибом: а – проба из колонки № 1; б – то же из колонки № 2; в, г – из колонки № 3: на всех чашках в центре – зеленые колонии гриба с нитями *Metallogenium*.

Исследуемый материал является одновременно сорбентом-катализатором и фильтрующим материалом. На его гранулах происходит окисление Mn^{2+} до Mn^{4+} с образованием твердой фазы MnO_2 и задержанием мелкодисперсного осадка межфазным пространством гранул. Таким образом, сорбент-катализатор характеризуется двумя параметрами: окислительной способностью и грязеемкостью. Так как удельная площадь поверхности гранул сорбента-катализатора невелика ($19,74 \text{ м}^2/\text{г}$) [15], то грязеемкость фильтра тоже небольшая. Оксид марганца, который характеризуется высокой дисперсностью, при малой высоте фильтрующего слоя легко продавливается гидродинамической силой потока очищаемой воды в фильтрат.

Эта проблема решается при использовании комбинированной технологии деманганизации воды за счет способности микроорганизмов синтезировать экзополисахаридную матрицу, позволяя укрупнять и задерживать мелкодисперсный осадок MnO_2 , заметно увеличивая при этом грязеемкость фильтрующего материала [16]. Развитие направления комбинированной очистки воды дает возможность найти условия, при которых поддерживается автокаталитический процесс, так как крупные агломераты MnO_2 сами являются катализатором процесса деманганизации.

Использование биологических методов очистки воды обязывает вести строгий контроль микробиологических показателей [1]. Для получения питьевой воды высокого качества в разработанной технологии деманганизации воды предусмотрен этап обеззараживания.

Выводы. В результате исследования проб из загрузок трех лабораторных колонок обнаружены микроорганизмы, способствующие удалению марганца из воды. Согласно морфологическим признакам и применению цитохимических методов окраски микроорганизмы отнесли к роду *Siderocapsa*, которые способны окислять как железо, так и марганец. При культивировании на питательной среде были получены смешанные культуры бактерий рода *Metallogenium* с представителями группы *Fungi imperfecti*.

Роль микроорганизмов при удалении марганца из воды связана с увеличением продолжительности контакта раствора со слоем сорбента-катализатора: чем она дольше, тем ниже значение остаточной концентрации марганца в фильтрате, и наоборот.

Таким образом, экспериментально доказано, что в удалении марганца из модельного раствора во всех трех лабораторных колонках на

слое сорбента-катализатора на основе оксидно-карбонатной марганцевой руды значительную роль играют марганцеоокисляющие микроорганизмы родов *Siderocapsa* и *Metallogenium*.

Вклад микроорганизмов в комбинированной технологии очистки воды от марганца заключается в повышении окислительной способности всей системы, а также повышении грязеемкости фильтра. Это способствует установлению автокаталитического режима, что подтверждает работа колонки №3.

В реальных системах деманганации воды при снижении грязеемкости фильтра предусмотрена промывка фильтрующей колонны, поэтому важным этапом дальнейшей работы является исследование методов закрепления микроорганизмов на гранулах сорбента-катализатора для реализации предложенной технологии в динамическом режиме высокоскоростного фильтрования.

Резюме. Оцінено і експериментально обґрунтовано участь марганець- і залізоокислюючих мікроорганізмів при видаленні сполук марганцю з модельних розчинів. Визначені і ідентифіковані культури таких мікроорганізмів. Показана ефективність видалення сполук марганцю шаром сорбенту-катализатора в умовах зміни температурного режиму впродовж тривалого періоду.

*A.V. Kravchenko, N.N. Chernova,
E.S. Panchenko, I.M. Kosygina, I.V. Yakupova*

ROLE OF MICROORGANISMS IN WATER PURIFICATION FROM IRON AND MANGANESE COMPOUNDS IN DENSE LAYER OF SORBENT-CATALYST

Summary

Estimated and experimentally proved participation manganese and iron-oxidizing microorganisms in removing manganese compounds from model solutions. Cultures of such microorganisms are defined and identified. The efficiency of manganese compounds removal by a sorbent-catalyst layer under changing temperature conditions during the long period is shown.

Список использованной литературы

- [1] *Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2010. – **32**, N5. – P. 255 – 283.
- [2] *Goncharuk V.V.* Science about water . – К .: Akadempriodyka, 2014. – 440 p.
- [3] *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Krysenko D.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2008. – **30**, N2. – P. 85 – 91.
- [4] *Чарний Д.В.* // Вода і водоочисні технології: Наук.-техн. вісті. – 2012. – **2**, №8. – С. 28 – 36.
- [5] *de Wet W.W.J.M., Drinkla I.J.T., Muzyer G., Rietveld L.C. et al.* // Water Res. – 2009. – N43. – P. 182 – 194.
- [6] *Орлов В.О., Мартинов С.Ю., Орлова А.М. та ін.* // Очищення природної води на пінополістирольних фільтрах. – Рівне: НУВГП, 2012. – 171 с.
- [7] *van Halem D., Olivero S., de Vet W.W.J.M., Verberk J.Q.J.C., Amy G.L., van Dijk J.C.* // Ibid. – 2010. – N44. – P. 5761 – 5769.
- [8] *Kenari S.L.D., Barbeau B.* // Water Res. – 2014. – N49. – P. 475 – 483.
- [9] *Пат. 93087 Україна, МПК C02F 1/64, B01J 20/02 / О.В. Мамченко, Н.М. Чернова.* – Опубл. 25.09.2014, Бюл. № 18.
- [10] *Кравченко О.В.* // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідраліки: Наук.-техн. зб. – 2014. – **24**. – С. 140 – 145.
- [11] *Фаттахова А.М., Кирсанова А.Г., Хангильдин Р.И., Мартяшева В.А.* // Вест. СГАСУ, Градостр-во и архитектура. – 2011. – №2. – С. 83 – 87.
- [12] *Matchenko A.V., Chernova N.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N5. – P. 234 – 239.
- [13] *Запольський А.К., Мешкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т. та ін.* // Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
- [14] *Определитель бактерий Берджи / Под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Смита и др.; пер. с англ.: В 2-х т. – М.: Мир, 1997. – Т. 1 – 800 с.*
- [15] *Мамченко А.В., Якупова И.В., Савченко О.А., Чернова Н.Н., Кий Н.Н.* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2012. – №4. – С. 66 – 70.
- [16] *Литвиненко З.Н.* // Дис.... канд. биол. наук. – Хабаровск, 2015. – 143 с.

Поступила в редакцию 03.12.2015 г.