

К. В. Калиниченко, Г. Н. Никовская, Э. Р. Ульберг

## Состояние тяжелых металлов в иловых коллоидных системах

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. В. Мамченко)

*Методами атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализа, ИК спектроскопии изучено изменение содержания токсических тяжелых металлов в природной коллоидной системе илового осадка бытовых сточных вод под действием химического и биологического факторов. В зависимости от природы и концентрации металлов в сточных водах их адсорбция иловыми коллоидами (до 8500 мкг/г) уменьшается в последовательности: Fe > Zn > Cr > Cu > Mn > Ni > Pb > Co. Степень их десорбции в ацидогенных условиях может достигать 80% и соответствует ряду: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr.*

Одной из актуальных эколого-химических проблем современности является утилизация миллионов тонн загрязненных тяжелыми металлами (ТМ) иловых отходов, образующихся в результате повсеместно распространенной биохимической очистки муниципальных сточных вод и занимающих обширные пригородные территории [1, 2]. Они представляют собой гетеродисперсную стабилизированную биогенными высокомолекулярными соединениями высококонцентрированную коллоидную систему биозоля, основные ее компоненты — биологические клетки, их метаболиты, продукты трансформации органических и минеральных загрязнений. После эвакуации на иловые поля под воздействием природных факторов этот биозоль превращается в гелеподобный осадок (ксерогель). Благодаря наличию микро- и макроэлементов, полезных микроорганизмов и органического вещества, наиболее рациональным подходом к утилизации иловых осадков является их использование в качестве сельскохозяйственного удобрения после частичного удаления токсичных ТМ [3, 4].

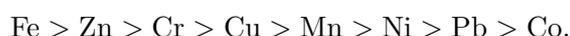
Тяжелые металлы могут находиться в природных объектах (почве, водной взвеси, сапропелях, иловых отложениях и т. д.) в биодоступной форме (подвижной, легко экстрагируемой, способной аккумулироваться почвенной и водной биотой) и консервативной (химически связанной с органическим веществом, способной высвободиться лишь при его разрушении) [5, 6]. Соотношение этих форм, очевидно, имеет важное значение для оценки поведения ТМ в водных и почвенных экосистемах, а также удобрительной ценности иловых осадков.

В настоящем сообщении приведена характеристика пула токсичных ТМ иловых осадков, образующихся в результате биохимической очистки муниципальных сточных вод, в том числе их биодоступности и прочности удерживания в твердой фазе.

В данном исследовании в качестве тест-объектов служили: сточная вода, поступающая на биохимическую очистку, а также две природные иловые коллоидные системы — золь с концентрацией твердой фазы 2,5% (агрегативно устойчивая суспензия биологических клеток); коагуляционный гелеподобный осадок, влажность которого 40% (измельченный до частиц диаметром <0,5 мм). Были определены: общее содержание ТМ в иловых системах

и концентрация биодоступных, подвижных их форм, после десорбции в дистиллированной воде, в кислой среде (титрованием 0,1 н. раствором HCl до pH 2,5–3,0), под действием иловых микроорганизмов, активизированных добавлением питательного субстрата — глюкозы [7]. Десорбцию ТМ проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 10 и перемешивании (228 об/мин) в течение 1 ч. Валовое содержание металлов в твердой фазе тест-объекта анализировали после прокаливании, растворения в смеси концентрированных кислот и последующего необходимого разведения. Концентрацию десорбированного металла анализировали в супернатанте атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным методами после отделения твердой фазы путем центрифугирования. Десорбцию металлов из илового геля определяли после набухания, контролируемого, согласно методике, описанной в [8]. Изменения, происходящие в иловых системах после десорбции ТМ, изучали методом ИК спектроскопии образцов, запрессованных в таблетки с KBr, с использованием корреляционных таблиц [9, 10].

Проведенные нами исследования показали (табл. 1), что сорбция и накопление металлов иловыми коллоидами — процесс избирательный, эффективность аккумуляции металлов, аналогичная для золь и гелеобразных осадков, соответствует следующему ряду:



В зависимости от содержания в очищаемой сточной воде и природы металлов величины их концентраций в иловых осадках могут отличаться на два порядка.

Сопоставлена эффективность десорбции ТМ в твердых фазах биозоля и гелеподобного осадка (рис. 1). Представленные на гистограмме данные показывают, что все ТМ достаточно прочно удерживаются в твердой фазе тест-объектов в дистиллированной воде (образец 1), однако в значительной степени десорбируются после инкубации в слабокислой среде (образец 2) и под действием микроорганизмов (образец 3). В этом случае происходит снижение pH от нейтрального до 2,5–3,0 (образец 2) и до 3,5–4,0 (образец 3). Эффективность десорбции тяжелых металлов в иловых системах уменьшается в такой последовательности: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr. В системе биозоля степень десорбции ТМ существенно превышает таковую гелеподобного осадка, достигая, в частности, по Zn 80% против 60% в последнем случае. Однако после набухания гелеподобного осадка в течение 3 сут в дистиллированной воде (коэффициент набухания 2,5 г/г) степень десорбции из него тяжелых металлов становится аналогичной биозолю, что обусловлено ослаблением коагуляционных контактов.

Сравнение ИК-спектров исходного гелеобразного осадка (рис. 2, спектр 1) и после его инкубации в слабокислой среде (см. спектр 2), а также с метаболизирующими микроорганизмами (см. спектр 3) выявило их сходство, а именно: преобладание двух компонент, характеризующих валентные колебания O–H-групп (широкая расплывчатая полоса в диапазоне

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в бытовой сточной воде, твердой фазе золя и гелеобразного илового осадка

Тест-объект, мкг · г <sup>-1</sup>	Концентрация металла							
	Mn	Cr	Cu	Co	Ni	Zn	Pb	Fe
Сточная вода*	10,0	0,03	0,12	0,1	0,2	0,6	0,02	11,0
Золь	610,0	718,0	620,0	46,0	110,0	718,0	71,0	8478,2
Гелеобразный иловый осадок	539,4	705,0	561,0	45,4	102,3	705,0	70,4	7715,2

\*Содержание тяжелых металлов, мкг · мл<sup>-1</sup>.

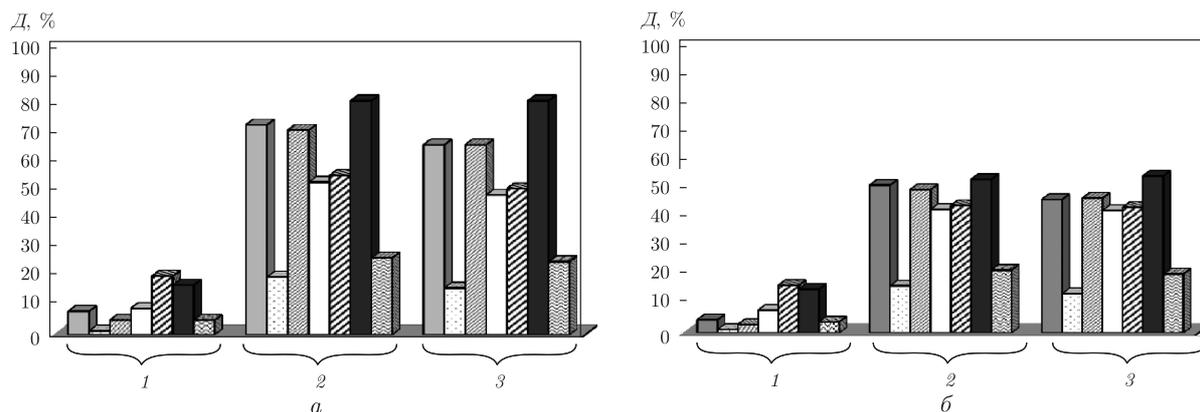


Рис. 1. Эффективность десорбции тяжелых металлов Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Zn, Pb в системе биозоля (а) и гелеподобного осадка (б) при инкубации в течение суток: 1 — элюент — дистиллированная вода (рН 6,0–6,6); 2 — раствор HCl (рН 2,5–3,0); 3 — раствор с глюкозой (рН 3,5–4,0)

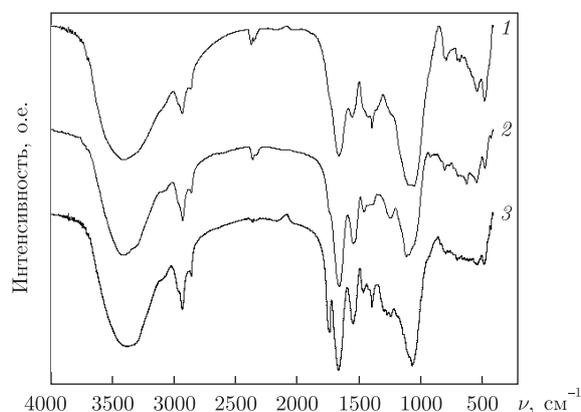


Рис. 2. ИК-спектры гелеподобного осадка: 1 — исходного; 2 — то же после инкубации в слабокислой среде; 3 — то же в условиях инициации биологической активности

частот от 3400 до 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) и С–О-групп с полярной связью (интенсивная полоса от 1200 до 1000  $\text{cm}^{-1}$ ). В исходном образце в области частот  $<1000 \text{ cm}^{-1}$  присутствуют пики, соответствующие валентным колебаниям металл — лиганд, которые не наблюдаются в спектрах 2 и 3, что можно объяснить разрушением поверхностных комплексов после экспозиции в ацидогенной среде. К тому же спектры 2 и 3 в этих условиях в области 1700–1000  $\text{cm}^{-1}$  содержат более интенсивные полосы поглощения по сравнению с исходным объектом, что указывает на увеличение числа следующих активных групп: С–Н-групп (3000–2850  $\text{cm}^{-1}$ ), С=С-групп (1680–1640  $\text{cm}^{-1}$ ) и NH-групп (1600–1500  $\text{cm}^{-1}$ ); в спектре 3 появляется дополнительный максимум в точке  $\nu = 1728 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующий колебаниям С=О-групп. Представленные результаты ИК спектроскопии образцов гелеподобного осадка указывают на протекание процесса десорбции тяжелых металлов в слабокислой среде, которая может обеспечиваться в результате воздействия химического или биологического факторов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что осадок смешанного стабилизированного ила содержит значительное количество тяжелых металлов в подвижной/биодоступной форме, что может вызвать их накопление в водной и почвенной биоте при захоронении иловых осадков в окружающей среде. В то же время возможность частичной

десорбции тяжелых металлов из иловых осадков указывает на перспективное направление их кондиционирования.

1. Wang K. L., Shammass N. K. Biosolids engineering and management // Handb. Environ. Eng. – 2008. – 7. – 800 p.
2. Brisolara K. F., Yinan Q. Biosolids and sludge management // Water Environ. Res. – 2011. – 83, No 1. – P. 1351–1375.
3. Евилевич А. З., Евилевич М. А. Утилизация осадков сточных вод. – Ленинград: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1988. – 248 с.
4. Robert H., Forbes J. The changing landscape of biosolids management in Florida: the 21st century's first decade & predictions for the next one // Florida Water Resour. J. – 2011. – No 6. – P. 54–60.
5. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.
6. Tessier A., Cambell P. G. C., Bisson M. Sequence extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. – 1979. – No 51. – P. 844–851.
7. Никовская Г. Н., Ульберг З. Р., Коваль Л. А. Коллоидно-химические процессы в биотехнологии извлечения тяжелых металлов из почвы // Коллоид. журн. – 2001. – 63, № 6. – С. 820–824.
8. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – Ленинград: Химия, 1984. – 352 с.
9. Казичина Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК- и масс-спектрометрии в органической химии. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – Москва: Мир, 1991. – 536 с.

Институт биокolloидной химии  
им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 11.01.2012

**К. В. Калініченко, Г. М. Ніковська, З. Р. Ульберг**

### **Стан важких металів у мулових колоїдних системах**

*Метадами атомно-абсорбційного і рентгенофлуоресцентного аналізу, ІЧ спектроскопії досліджено зміни вмісту токсичних важких металів у природній колоїдній системі мулового осаду побутових стічних вод під дією хімічного та біологічного факторів. Залежно від природи та концентрації металів у стічних водах їх адсорбція муловими колоїдами (до 8500 мкг/г) зменшується у послідовності: Fe > Zn > Cr > Cu > Mn > Ni > Pb > Co. Ступінь їх десорбції в ацидогенних умовах може досягати 80% і відповідає ряду: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr.*

**K. V. Kalinichenko, G. N. Nicovskaya, Z. R. Ulberg**

### **Heavy metals state in sludge colloid systems**

*Changes in the content of toxic heavy metals in a natural colloidal system of sludge waste water sediment under the influence of chemical and biological factors are studied by the methods of atomic-absorption and X-ray fluorescence analyses and IR spectroscopy. Depending on the nature and the metals concentration in waste waters, their adsorption by sludge colloids (up to 8500 mkg/g) responses to the succession: Fe > Zn > Cr > Cu > Mn > Ni > Pb > Co. The degree of heavy metals desorption under acidogeneous conditions can reach 80% and follows the order: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr.*