



КАЛІНЧЕНКО

Кіра Володимирівна — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу колоїдної технології природних систем Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, KirKa_@bigmir.net

СТВОРЕННЯ ВИСОКОЕФЕКТИВНИХ ГРУНТОСУБСТРАТІВ НА ОСНОВІ ГЕЛЕВИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ РОСЛИННИЦТВА ТА РЕКРЕАЦІЇ ТЕХНОГЕННИХ ЗЕМЕЛЬ

За матеріалами наукового повідомлення
на засіданні Президії НАН України
2 березня 2016 року

Однією з актуальних еколого-хімічних проблем сьогодення є раціональна утилізація мулових відходів станцій біологічного очищення муніципальних стічних вод. Такі відходи багаті на есенціальні для рослин біоелементи і є складними біоколоїдними системами. Систематичні дослідження колоїдно-хімічних взаємодій мулових біогелів і акрилових гідрогелів з важкими металами (мікроелементами) дозволили розробити інноваційний біотехнологічний процес повної утилізації мулових відходів як ефективної компоненти ґрунтосубстратів для рослинництва.

Ключові слова: мулові біогелі, рН-чутливі акрилові гідрогелі, утилізація відходів, добрива, ґрунтосубстрати, штучні ґрунти.

Сьогодні внаслідок збільшення населення планети, обмеженості харчових ресурсів і забруднення навколишнього середовища токсичними антропогенними відходами проблема одержання екологічно чистої рослинної продукції та підвищення її врожайності є актуальною для всього світового співтовариства. Вирішенню цієї проблеми може сприяти використання мікродобрив, ґрунтосубстратів або штучних ґрунтів на основі рН-чутливих акрилових гідрогелів і мулових біогелів (продуктів переробки відходів станцій біологічної очистки муніципальних стічних вод).

Акрилові гідрогелі є сорбентами нового покоління (smart hydrogels) з унікальною властивістю різко і багаторазово змінювати свій об'єм у циклах «набухання-стиснення / колапс» навіть за невеликих змін параметрів навколишнього середовища. При набуханні відбувається включення речовин із зовнішнього розчину в гідрогелевий матрикс, при стисненні — їх контрольоване

вивільнення. Саме ці властивості визначили вибір акрилових гідрогелів як вмістилища корисних для рослин біоелементів і води.

Як дешеве джерело есенціальних нутрієнтів ми пропонуємо використовувати мулові біогелі. Це зумовлено, по-перше, тим, що біогелі збагачені органічною речовиною (понад 50%), містять екологічно важливі мікроорганізми та всі необхідні для нормального розвитку рослин макроелементи (N – 4,1–10,5%; P – 2,2–3,7%; K – 0,2–0,4%) і мікроелементи (Zn, Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr), вітаміни групи B (до 1,597 мг/кг), амінокислоти (незамінні – 3,6–7,9% у сухому протеїні, замінні – 2,1–5,5% у сухому протеїні). А по-друге, тим фактом, що завдяки поширеності біологічного способу очищення стічних вод у всьому світі щороку утворюються мільйони тонн мулових осадів [1]. Так, у США кількість утворених за рік осадів сягає понад 7 млн т, у Німеччині – 2,750, в Україні – 0,180. На жаль, в Україні мулові відходи практично не утилізують, їх просто складують на спеціально обладнаних майданчиках, які займають величезні приміські території. Наприклад, у м. Києві їх площа становить 200 га. У результаті це призводить до значних екологічних та економічних проблем, що зростають з кожним роком.

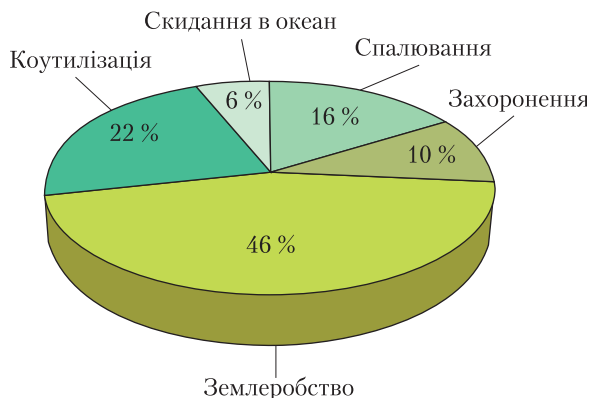


Рис. 1. Частка використання різних способів поводження з муловими відходами у світі

У світовій практиці залежно від якості і складу осадів застосовують різні способи утилізації мулових відходів (рис. 1), найпоширенішим з яких є використання у сфері землеробства, зокрема в сільському господарстві, лісівництві, садівництві, зеленому міському господарстві (для озеленення паркових зон, узбіч доріг, кортів для гольфу, цвинтарних територій тощо), а також для рекультивації виснажених і техногенно забруднених земель. Це зумовлено збагаченістю мулових осадів біоелементами. Однак основною перешкодою для застосування мулових відходів у сільському господарстві є

Таблиця 1. Вміст важких металів у мулових відходах після біологічного очищення муніципальних стічних вод

Країна	Концентрація металу сухої речовини, мкг/г				
	Cr ГДК* – 1000	Cu ГДК – 1000	Ni ГДК – 300	Pb ГДК – 750	Zn ГДК – 2500
Велика Британія [2]	50–5190	200–5050	75–2020	300–1000	200–6000
Іспанія [2]	–	100–175	300–400	750–1200	2500–4500
Канада [3, 4]	2650–2800	1700–8300	420–900	920–1100	4200–5700
Китай [5]	53–2243	492–648	55–202	49–86	1108–4692
Нова Зеландія [6]	2600	1775–9300	920–1090	920	5700–9700
Південна Корея [7]	1152	2340	829	222	4529
Польща [8]	50–666	70–143	34–235	–	1077–3490
Сінгапур [9]	1901	7746	2053	584	18062
США [2]	3000–99000	4300–17000	420–5300	840–26000	7500–49000
Україна [10]	620	1800	110	71	2600
Швеція [2]	100	600	50	100	800

* Гранично допустимі концентрації (ГДК) наведено за [11].

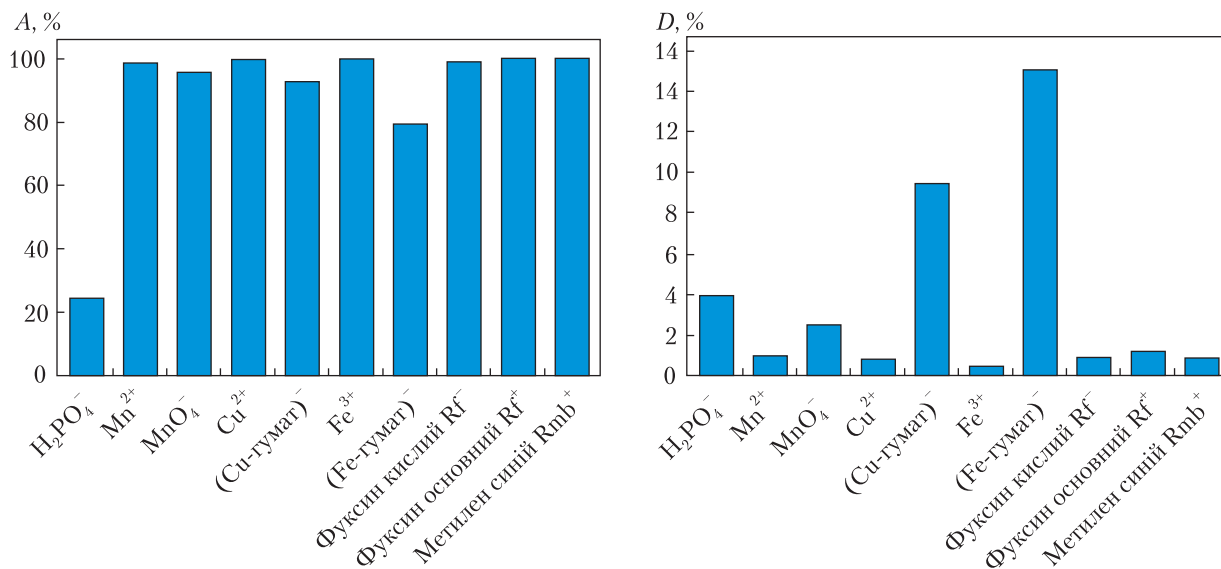


Рис. 2. Порівняння ефективності сорбції акриловим гідрогелем речовин різної природи і їх десорбції дистильованою водою

підвищений вміст важких металів, які в адекватних концентраціях є есенціальними мікроелементами для рослин, а у високих — стають причиною фітотоксичності мулових осадів (табл. 1).

В останнє десятиліття було виконано ряд дослідницьких робіт з видалення надлишку важких металів із мулових осадів з метою їх використання для вирощування рослин. Найцікавішими з них, мабуть, є публікації канадських і сингапурських авторів [4, 12]. В їхніх дослідженнях показано, що при активізації життєдіяльності хемотрофних сіркоокисних мулових мікробоценозів відбувається знезараження мулового осаду і до 80 % важких металів переходить у рідку фазу після інкубації впродовж 2–3 тижнів за підвищеної до 40–50 °C температури [4]. Описано також технологію кондиціонування мулового осаду і отримання з нього добрива після 12-добової інкубації з харчовими відходами та стартовою культурою термофільних гетеротрофних бацил. Унормований муловий осад, порівняно з вихідним, виявився ефективним добривом, аналогічним комерційним зразкам [12]. Зазначені способи ефективні для вилучення металів, проте вони енерговитратні і довготривалі.

Головна ідея нашої роботи полягає в поєднанні корисних, унікальних властивостей акрилових гідрогелів і мулових біогелів з інкорпорованими біоелементами та формуванні на їх основі мікродобрив, ґрунтосубстратів або штучних ґрунтів під рослинні культури. При цьому одночасно вирішуються дві проблеми: підвищення врожайності рослинної продукції та раціональна утилізація мулових відходів. Крім того, це дозволить створити комплексні ґрунтосубстрати, які можна успішно застосовувати для рекреації/ремедації техногенно забруднених земель (териконів, відвалів гірничих підприємств і металургійних виробництв, шламо- і хвостосховищ), а також земель, які були пошкоджені внаслідок природних катастроф (пожеж, зсувів тощо).

У наших дослідженнях використано мулові біогелі з полів Бортницької станції аерації та біосумісні, біобезпечні рН-чутливі акрилові гідрогелі, синтезовані в лабораторії функціональних гідрогелів (керівник — д.х.н. Ю.М. Самченко) Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України. Попередні дослідження мулових зразків показали, що вміст у них таких важких металів, як Zn, Mn, Ni, перевищує встановлені директивами Єв-

ропейської комісії гранично допустимі концентрації (ГДК), але водночас завдяки проведеному на станції очистки знешкодженню в аеробно-анаеробних умовах осади не містять патогенних мікроорганізмів.

Експериментально доведено, що гідрогелі здатні ефективно поглинати речовини різної природи (рис. 2): нанорозмірні частинки негативно заряджених гумінових комплексів міді (II) та заліза (III), іонів міді та заліза у вигляді сульфатів ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), марганцю у вигляді $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та KMnO_4 , фосфору у вигляді KH_2PO_4 та органічних молекул на прикладі барвників з позитивно та негативно зарядженими макроіонами. Зазначені речовини за спорідненістю до полімерних гелів можна розмістити в ряд: органічні барвники $> \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{MnO}_4^- > (\text{Cu-гумат})^- > (\text{Fe-гумат})^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$. Ступінь їх десорбції в цілому має протилежну залежність і вказує на те, що сполуки різної природи досить міцно утримуються в гідрогелевому матриці і лише частково десорбуються у зовнішнє середовище: $(\text{Fe-гумат})^- > (\text{Cu-гумат})^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{MnO}_4^- > \text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{органічні барвники}$. Отримані дані дуже важливі, оскільки показують можливість насичення гідрогелів усіма необхідними для рослин біоелементами.

Консистентний стан гідрогелів, разом з їх хімічним складом, істотно залежить від кислотності водного розчину. Порівняння отриманих кривих набухання-стиснення гідрогелів та сорбції-десорбції катіонактивних речовин залежно від рН (рис. 3) свідчить про синхронність цих процесів: у нейтральній і слабколужній зоні рН відбувається набухання гідрогелю і поглинання ним сорбату; в діапазоні рН 5,0–6,0 гідрогель зазнає фазового переходу між набухлим та сколапсованим станами; в кислому середовищі відбувається стиснення (колапс) гідрогелів у результаті утворення системи водневих зв'язків і, як наслідок, десорбція (вивільнення) раніше сорбованих речовин у зовнішній розчин. Отже, можна очікувати, що під дією корневих ексудатів рослин, які мають кислотний характер, відбуватиметься пролонгована десорбція біоелементів залежно від потреби рослини.

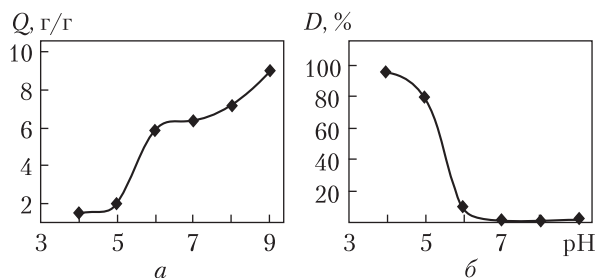


Рис. 3. Залежність ступеня набухання гідрогелів (а) і десорбції міді (б) від величини рН зовнішнього розчину; вихідна концентрація міді – 2 мМ

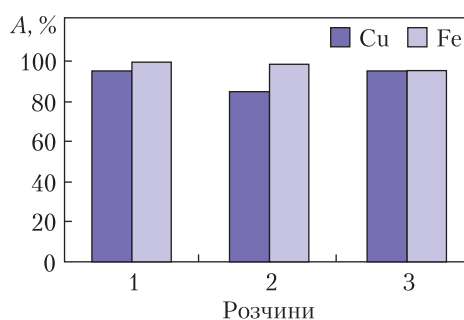


Рис. 4. Ефективність сорбції (А, %) гідрогелевою матрицею міді й заліза з розчинів: 1 – індивідуальних; 2 – змішаних, рН = 6,0; 3 – природної води рН = 6,6. Вихідна концентрація в розчинах (мг/л): Cu – 630, Fe – 58,0; в природній воді: Cu – 2,0, Fe – 1,0

Сорбція металів зі змішаного розчину близька до такої з індивідуальних розчинів (рис. 4). Це має суттєве значення, оскільки дає змогу забезпечувати одночасне насичення гідрогелевого матриксу нутрієнтами, які значно відрізняються за силою взаємодії, наприклад міддю і залізом.

Для зменшення вмісту важких металів у муловому біогелі ми розробили біотехнологічний процес, суть якого полягає в активізації автохтонної гетеротрофної мулової мікробіоти шляхом введення живильних субстратів, що легко метаболізуються. Цей процес можна реалізувати у двох варіантах – ацидогенному та алкалігенному. Для забезпечення ацидогенного вектора метаболізму як джерело вуглецю та енергії додавали глюкозу, для алкалігенного – ацетат натрію. Гетеротрофні мікроорганізми здатні окиснювати ці речовини до оксикарбо-

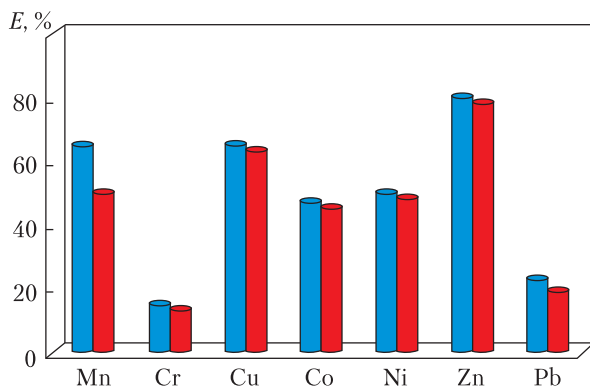


Рис. 5. Ефективність вилуговування (E, %) важких металів з мулового осаду при ацидогенному (■) і алкалігенному (■) векторах метаболізму

Таблиця 2. Характеристика біо- та гідрогелевих субстратів

Параметр	Субстрат		ГДК*
	біогелевий	гідрогелевий	
Вміст металів, мкг/г:			
Cu	136–150	470–482	750
Zn	190–220	500–590	1750
Mn	195–220	400	2000
Co	24–30	16–20	100
Pb	53–60	11–18	250
Ni	50–60	50–55	200
Cr	550–600	120–150	750
К, %	0,4	0,01–0,2	–
Бактерії групи кишкової палички, КУО/г	88–90	–	100
Органічний вуглець, %	62–65	–	40

* ГДК за нормами ЄС для використання осадів стічних вод як добрива [11].

нових кислот і діоксиду вуглецю відповідно. Ці метаболіти можуть утворювати з важкими металами водорозчинні стійкі комплекси з оксикарбоновими кислотами або важкорозчинні ультраколоїдні гідроксокарбонатні комплекси. Такі сполуки є екологічно безпечними. У першому випадку важкі метали перерозподіля-

ються між твердою і рідкою фазами, і частина металів виводиться з мулової системи при відведенні рідини; в другому випадку важкі метали переходять у мінералізовану, недоступну для рослин форму. Вилуговування металів здійснюють протягом двох діб за температури 18–25°C. Ступінь видалення металів у цьому процесі досягає 80% за цинком і відповідає послідовності: Zn > Mn > Cu > Ni > Co > Pb > Cr (рис. 5).

При реалізації розробленого біотехнологічного процесу утилізації мулових біогелів, забруднених важкими металами, утворюються дві фази, кожна з яких може слугувати мікродобривом або основою для створення ґрунто-субстратів та штучних ґрунтів:

1) тверда фаза – бігель, вміст важких металів у якому не перевищує європейських норм;

2) рідка фаза, що містить у своєму складі цінні для рослин нурієнти і може бути інкорпорована в акрилові гідрогелі. Цей процес реалізується протягом двох діб у статичних умовах (при перемішуванні) або впродовж двох місяців при компостуванні. Зазначені способи переробки мулових відходів технологічно подібні до чанового та, відповідно, кучного вилуговування металів з руд у гірничодобувній промисловості.

Характерною особливістю цієї розробки є комплексна безвідходна технологія повної утилізації мулових відходів (green technology) в ефективні удобрювальні композиції. Розроблені гелеві субстрати можуть бути використані не лише в сільському господарстві, а й для ремедіації земель, спустошених під впливом антропогенних чи природних чинників.

Склад отриманих гідро- та біогелевих субстратів наведено в табл. 2. Вочевидь, за всіма вказаними фізико-хімічними та мікробіологічними параметрами біогелевий субстрат відповідає встановленим Єврокомісією вимогам. Оскільки гідрогелевий композит належить до матеріалів нового покоління, які наразі перебувають на стадії дослідження, нормативних вимог до нього поки що немає.

У спеціальних дослідах було показано, що внесення в слабкоструктурований неродючий



Рис. 6. Вплив субстратів на основі біогелю (*a*) і гідрогелю (*б*) на розвиток рослин: 1 – контрольний ґрунт (дерново-підзолистий); 2 – ґрунт + гелевий субстрат

Таблиця 3. Концентрації важких металів у пряних травах, вирощених на гелевих субстратах

Метал	Вміст металів у травах, мкг/г сухої речовини			ГДК, мкг/г сухої речовини [13]
	вирощених на контрольному ґрунті	вирощених на муловому ґрунтосубстраті	вирощених на гідрогелевому ґрунтосубстраті	
Pb	0,06	0,07	0,07	0,1
Zn	20,10–25,07	45,80–50,03	38,60–53,02	100
Cu	8,02–10,50	16,40–20,73	15,32–21,60	80
As	—	—	—	—

ґрунт мулового добрива, отриманого в результаті алкалігенного біологічного процесу, істотно підвищує в ньому кількість водостійких агрегатів розміром понад 0,25 мм, що зумовлюють родючість ґрунтів.

З літературних джерел відомо, що найбільш гармонійно розвиток рослин відбувається при дробному, пролонгованому надходженні поживних речовин, які містяться в ґрунті в іммобілізованому стані і поступово розчиняються під дією корневих ексудатів рослин, до складу яких входять органічні кислоти, полісахариди та інші ліганди, здатні хелатувати мікро- і макроелементи і транспортувати їх у рослини. Домінуючим компонентом корневих ексудатів є лимонна кислота, концентрація якої може досягати 10^{-3} мМ на 1 г сухої маси коренів.

У розроблених гідрогелевій і біогелевій композиціях важкі метали (мікроелементи) присутні в іммобілізованому стані у складі малорозчинних органічних і неорганічних сполук, а отже, такі субстрати можуть слугувати добривами пролонгованої дії. Експериментально доведено можливість дробного, пролонгованого виходу нутрієнтів (на прикладі міді) з гелевих композитів у навколишнє середовище під дією природних екстрагентів – розчинів лимонної кислоти ($C = 10^{-2}$ мМ, рН = 5,5) і корневих ексудатів рослин.

У вегетаційних дослідах щодо впливу біогелевих і гідрогелевих композицій на розвиток різних сільськогосподарських рослин показано істотне прискорення росту і підвищення врожайності рослинних культур у 5–10 разів

порівняно з рослинами, вирощеними на бідному дерново-підзолистому ґрунті (рис. 6).

Результати оцінки токсичності добрив на основі гелевих композицій свідчать про безпечність отриманої рослинної продукції. Крім того, слід зазначити, що рослини, вирощені на гідро- та біогелевих ґрунтосубстратах, багатші на мікроелементи, на відміну від рослин, які вирощували на контрольному ґрунті (табл. 3).

Отже, у пропонуваній роботі продемонстровано один із шляхів повернення відходів діяльності людини у навколишнє середовище і відновлення природних екосистем. Показано можливість детоксикації біогелів, забруднених важкими металами, завдяки активізації мулових автохтонних біоценозів через введення субстратів, що легко метаболізуються. Запропоновано схему отримання високоефективних

ґрунтосубстратів, мікродобрив, штучних ґрунтів на основі акрилових гідрогелів та мулових біогелів, що характеризуються здатністю пролонговано виділяти біоелементи. У вегетаційних дослідах наочно продемонстровано можливість використання отриманих субстратів з іммобілізованими біоелементами для прискорення росту та підвищення врожайності рослин.

Доповідач висловлює глибоку вдячність за допомогу в роботі директору Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України доктору хімічних наук, професору Зої Рудольфівні Ульберг та старшому науковому співробітнику відділу колоїдної технології природних систем кандидату біологічних наук Галині Миколаївні Ніковській.

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. Draft Summary Report 1. Assessment of Existing Knowledge. (Milieu Ltd, 2009). http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Summary_Report_1_-_sewage_sludge_-_summary_of_existing_knowledge-2.pdf.
2. Matthews P. Options for biosolids utilization and sludge disposal. In: *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization*. (London, IWA Publ., 2001). P. 41.
3. Shooner F., Tyagi R.D. Thermophilic microbial leaching of heavy metals from municipal sludge using indigenous sulphur-oxidizing microbiota. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1996. **45**(3): 440.
4. A review of the current Canadian legislative framework for wastewater biosolids. CCME, 2010. http://www.ccme.ca/files/Resources/waste/biosolids/pn_1446_biosolids_leg_review_eng.pdf.
5. Wong J.W.C., Li K., Fang M., Su D.C. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. *Environ. Int.* 2001. **27**(5): 373.
6. Ogilvie D. *National study of the composition of sewage sludge*. (Drainage Managers Group, 1998). http://www.waternz.org.nz/Attachment?Action=Download&Attachment_id=94.
7. Ryu H.W., Moon H.S., Lee E.Y., Cho K.S., Choi H. Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET.J. *Environ. Qual.* 2003. **32**(3): 751.
8. Jakubus M., Czekala J. Heavy metal speciation in sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2001. **10**(4): 245.
9. Wang J.Y., Zhang D.S., Stabnikova O., Tay J.H. Processing dewatered sewage sludge using electrokinetic technology. *Water Sci. Technol.* 2004. **50**(9): 205.
10. Kalinichenko K.V., Nikovskaya G.N., Ulberg Z.R. Biotransformation of sludges after municipal wastewater biological treatment into fertilizers. *Russ. J. Biotechnol.* 2014. (5): 59.
[Калиниченко К.В., Никовская Г.Н., Ульберг З.Р. Биотрансформация илов биологической очистки муниципальных сточных вод в удобрения. *Биотехнология*. 2014. № 5. С. 59–65].
11. Council Directive 86/278/EEC. On the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=URISERV%3A128088>.
12. Wang J.-Y., Stabnikova O., Tay S.T., Ivanov V., Tay J.H. Biotechnology of intensive aerobic conversion of sewage sludge and food waste into fertilizer. *Water Sci. Technol.* 2004. **49**(10): 147.
13. Council Directive 90/496/EEC. On Nutrition Labelling for Foodstuffs. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31990L0496/>.

К.В. Калиниченко

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко Национальной академии наук Украины (Киев)

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЧВОСУБСТРАТОВ НА ОСНОВЕ ГЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА И РЕКРЕАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ЗЕМЕЛЬ

Одной из актуальных эколого-химических проблем современности является рациональная утилизация иловых отходов станций биологической очистки муниципальных сточных вод. Такие отходы богаты эссенциальными для растений биоэлементами и представляют собой сложную биокolloидную систему. Систематические исследования коллоидно-химических взаимодействий иловых биогелей и акриловых гидрогелей с тяжелыми металлами (микроэлементами) позволили разработать инновационный биотехнологический процесс полной утилизации иловых отходов в качестве эффективной компоненты почвосубстратов для растениеводства.

Ключевые слова: иловые биогели, pH-чувствительные акриловые гидрогели, утилизация отходов, удобрения, почвосубстраты, искусственные почвы.

K.V. Kalinichenko

Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv)

CREATION OF HIGHLY EFFICIENT SOIL SUBSTRATES BASED ON GEL COMPOSITIONS FOR AGRICULTURE AND RECREATION OF TECHNOGENIC LANDS

One of the current ecological and chemical problems of our time is a rational utilization of sludge wastes from biological municipal wastewater treatment plant. These rich in plant essential bioelements wastes are a complex biocolloidal system. Systematic studies on colloid and chemical interactions of sludge biogels and acrylic hydrogels with heavy metals (microelements) allowed us to develop an innovative biotechnological process of complete utilization of waste sludges as an effective component of soil substrate for crop production.

Keywords: sludge biogels, pH-sensitive acrylic hydrogels, waste utilization, fertilizers, soil substrate, artificial soil.