

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ФОСФАТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ БИОМАССЫ АКТИВНЫХ ИЛОВ

Дрегуло А. М.

A STUDY OF HEAVY METAL COMPOSITIONS AND PHOSPHATES IN POLYMER SUBSTANCES OF THE ACTIVATED SLUDGE BIOMASS

Dregulo A. M.

Аннотация

Введение. При поступлении тяжелых металлов со сточными водами происходит токсичное воздействие на микробиоценоз активного ила, степень очистки сточных вод может значительно снижаться, что диктует необходимость более детального изучения и поиска путей детоксикации активных илов на стадии рециклинга, а вместе с тем и решения проблем обезвреживания осадков сточных вод для безопасной почвенной утилизации. Для адекватности подхода к выбору методологии обезвреживания илов и осадков сточных вод необходимо анализировать компонентный состав их органических фракций и составов тяжелых металлов. **Методы.** Для количественного содержания органических составляющих активного ила его пробу высушивали до воздушно-сухого состояния, затем подвергали разделению на фракции по методу, основанному на различной растворимости соединений с использованием разных растворителей. К навеске исследуемых образцов осадков сточных вод массой около 2 г добавлялись поэтапно экстрагенты в объеме, в 20 раз превышающем массу навески (40 мл). **Результаты.** Результаты исследования показывают, что доминирующей формой органической фракции (полимеров) в осадках сточных вод являются полисахариды. Наибольшая часть тяжелых металлов идентифицировалась в кислых полисахаридах, гуминоподобных кислотах и липидах. Значительные концентрации фосфатов наблюдались по тем же компонентам полимерных веществ биомассы активных илов. **Заключение.** Продукты экстракции полимерных веществ биомассы АИ и содержания в них тяжелых металлов могут свидетельствовать о биосорбции тяжелых металлов зооглейными скоплениями (имеющими полисахаридную структуру) активных илов в аэротенках при биологической очистке. Следовательно, «мишенью» для развития целевых технологий обезвреживания активных илов могут быть внеклеточные биополимеры.

Ключевые слова: осадки сточных вод, полимерные вещества, экстракция, тяжелые металлы, фосфаты.

Abstract

Introduction. Heavy metals discharged with wastewater can lead to a toxic effect on the microbiocenosis of activated sludge and significantly decrease the degree of wastewater treatment, which dictates the need for a more detailed study and search for ways to detoxify activated sludge at the recycling stage and, at the same time, solve the problems of the neutralization of sewage sludge for safe soil disposal. To ensure the adequacy of the approach to the choice of the methodology for the neutralization of sludge, including sewage sludge, it is necessary to perform compositional analysis of their organic fractions and heavy metal compositions. **Methods.** To determine the quantitative content of organic components in activated sludge, a sample of sludge was dried to an air-dry state and then subjected to separation into fractions using a method based on the different solubility of compounds with the use of different solvents. Then, extractants were added step by step to the weighted samples of sewage sludge weighing about 2 g each (in a volume 20 times greater than the weight of the weighted sample (40 ml)). **Results.** The results of the study show that polysaccharides are the dominant form of the organic fraction (polymers) in sewage sludge. Most heavy metals were identified in acidic polysaccharides, humic-like acids and lipids. Significant concentrations of phosphates were observed for the same components of polymer substances in the biomass of activated sludges. **Conclusion.** The products of extraction of polymer substances of the activated sludge biomass and the content of heavy metals in them may indicate the biosorption of heavy metals by zooglycal accumulations (having a polysaccharide structure) of activated sludges in aeration tanks during biological treatment. Therefore, extracellular biopolymers can be a "target" in the development of targeted technologies for the neutralization of activated sludges.

Keywords: sewage sludge, polymer substances, extraction, heavy metals, phosphates.

Введение. Способность микроорганизмов активного ила (АИ) аккумулировать тяжелые металлы (ТМ) предопределяет наличие значительных концентраций ТМ, аккумулируемых органической фракцией активного ила даже при малой концентрации ТМ в очищаемой воде. Колебания концентраций тяжелых металлов в сточных во-

дах при биологической очистке в аэротенках могут изменять состав активного ила [1, 3].

Вероятно, это обуславливает способность АИ (его биоценоза) к аккумуляции тяжелых металлов за счет продуцирования бактериями активного ила внеклеточных полимеров (зооглейных скоплений) (рис. 1).

Чем выше начальная концентрация металла, тем большее его количество поглощается микроорганизмами за одинаковый промежуток времени [4].

Повышение концентрации ТМ в активном иле может негативно сказываться на качестве очистки сточных вод [8]. Токсичность металлов обусловлена формой и состоянием металла в сточных водах и тем, что они блокируют активные центры ферментов и выключают их из управления метаболизмом, а значит, ухудшают способность активных илов расщеплять сложные органические вещества в простые. Взаимодействие компонентов в илах отличается сложностью и многообразием протекающих в них процессов.

По механизму эти процессы включают: гидролиз, соосаждение, сорбцию, комплексообразование, фотохимическое и химическое окисление и другие биохимические процессы [5].

Выделение внеклеточных биополимеров защищает микробиоценоз активного ила от неблагоприятного воздействия загрязняющих веществ; сохраняет массу ила в системе, способствуя его отделению от очищенной воды во вторичных отстойниках; интенсифицирует процесс сорбции загрязняющих веществ активным илом на первых стадиях очистки.

На сегодняшний день методы обезвреживания отходов водоотведения включают в основном методы [2], которые требуют дополнительного капитального строительства, технологического оборудования, что, вероятно, в условиях уже существующих городских очистных сооружений и проектируемых может оказаться экономически нецелесообразным. Другой путь решения проблемы — это точечное (таргетное) воздействие на АИ и осадки сточных вод в целях обезврежи-

вания этих поликомпонентных отходов или извлечения полезных (драгоценных металлов) [9].

Цель исследования — определение компонентного состава полимерных веществ биомассы активных илов и содержания в них тяжелых металлов и фосфатов как основы для развития таргетных технологий обезвреживания активных илов (для интенсификации биологической очистки сточных вод с аэротенками) и осадков сточных вод для безопасной утилизации.

Методы и материалы. В качестве объектов исследования были изучены АИ очистных сооружений Санкт-Петербурга. Исследования составов тяжелых металлов в полимерных веществах биомассы осадков сточных вод проводили по методике, разработанной Зыковой И. В. [5] (рис. 2). Содержание тяжелых металлов в экстрактах, а также в твердой фазе определялось на спектрометре рентгеновском сканирующем «СПЕКТРОСКАНМАКС-GV».

Результаты исследования и обсуждение. В биомассе АИ широкий состав тяжелых металлов (рис. 3): Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, Mn и V. Наиболее доминирующие металлы в компонентном составе АИ являются

$$\text{Zn}_{10-731,7} > \text{Mn}_{31,7-400} > \text{Cr}_{37,3-103} > \text{Ni}_{0,8-100,5} > \text{Co}_{0,4-100,6}$$

$$\text{Pb}_{1,7-49} > \text{V}_{0,6-15,8}$$

Вероятно, это вызвано влиянием и химической формой металлов-конкурентов/микроэлемента [11]. Наибольшие концентрации тяжелых металлов наблюдались в липидах и полисахаридах (в частности, кислых полисахаридах).

Многие ионы тяжелых металлов, аккумулирующиеся на поверхности клетки, имеют функциональные группы (азот, кислород, сера, фосфор), являющиеся координационными атомами. Анионы фосфорной кислоты и карбоксильные

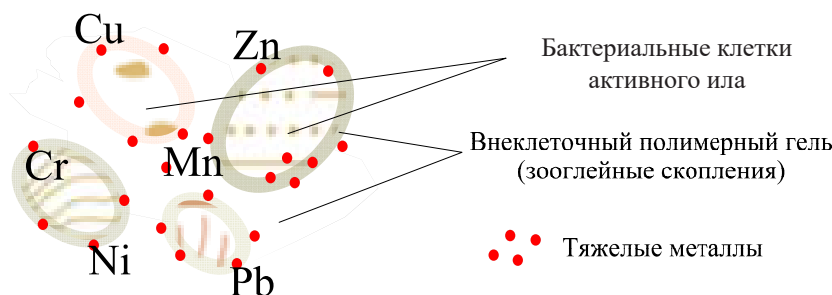


Рис. 1. Биоаккумуляция тяжелых металлов на внеклеточных полимерных веществах микробиоценоза активного ила

анионные группы на поверхности микробной клеточной стенки являются отрицательно заряженными, и большинство тяжелых металлов несут катионную группу, которая взаимодействует с клеточной стенкой, что и позволяет металлам связываться или проходить через клеточную мембрану [10] и, вероятно, блокировать/нивелировать ассимиляционную функцию клеток.

Некоторые исследователи отмечали, что при концентрации марганца, в два и более раза превышающей концентрацию железа, наблюдалось снижение скорости эндогенного дыхания микробиоценоза активного ила и падение удельной скорости окисления органических веществ в аэротенках [7]. В исследовании [5] было показано, что соединения меди (до 40 %) и цинка могут взаимодействовать (образовывать комплексы) с полимерными веществами биомассы осадков сточных.

В исследовании [10] наиболее токсичными металлами оказались серебро и свинец, однако все отобранные штаммы (изоляты бактерий из сточных вод) показали относительно высокую толерантность к цинку.

Схожую неоднородность в толерантности к тяжелым металлам отмечали и другие исследователи [12, 13, 14]. В целом способность переносить тяжелые металлы у бактерий напрямую связана с включением металлов в цитоплазму, где они связываются сульфгидрильными группами (металлотионинами) белков [15].

Состав биомассы осадков сточных вод от биологических очистных сооружений (БОС) Санкт-Петербурга имел следующий ряд: полисахариды ~ 44 %, гуминоподобные кислоты ~ 20 % и белки ~ 19 %, липиды ~ 2,4 %.

Состав полимерных веществ биомассы осадков сточных вод с БОС Великого Новгорода [4] по ряду убывания: полисахариды ~ 37 %, гуминоподобные кислоты ~ 18 %, белки ~ 25 %, липиды ~ 15 % (рис. 4).

Однако концентрации тяжелых металлов в АИ БОС Великого Новгорода значительно превышали концентрации металлов [5] в АИ БОС Санкт-Петербурга. Так, концентрация тяжелых металлов в БОС Великого Новгорода по меди составляла 2700 мг/кг, марганца — 3160 мг/кг, цинка — 3700 мг/кг, что в 2 раза превышало концентрации по меди и цинку. Концентрация марганца в АИ БОС Санкт-Петербурга достигала приблизительно 2100 мг/кг.

Наличие высоких концентраций тяжелых металлов в биомассе АИ может быть также вызвано накоплением фосфатов микробиоценозом активного ила (вероятно, в виде волютиновых гранул) для регуляции питательных веществ внутри клетки. Механизмом поступления фосфатов может служить поглощение и выброс фосфора вместе с катионом двухвалентного металла, переносится ион $MeHPO_4^+$, где Me — Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} и Mn^{2+} [16].

Проведенные нами исследования содержания фосфатов в полимерных веществах биомассы АИ (рис. 5) БОС Санкт-Петербурга указывают на максимальные концентрации фосфатов в полисахаридах (солерастворимых полисахаридах, водорастворимых полисахаридах), что также может быть процессом аккумуляции тяжелых металлов

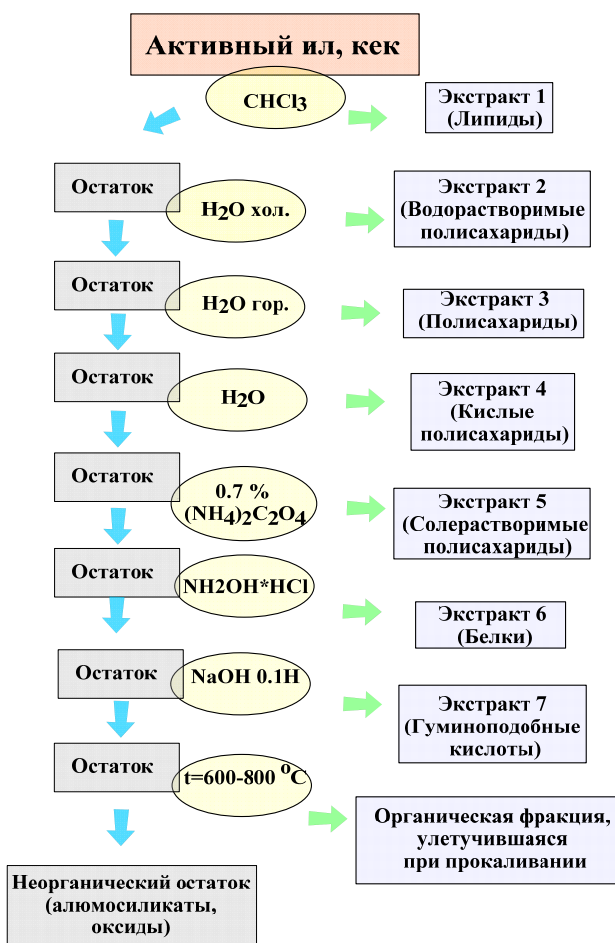


Рис. 2. Схема разделения на фракции органических компонентов биомассы АИ

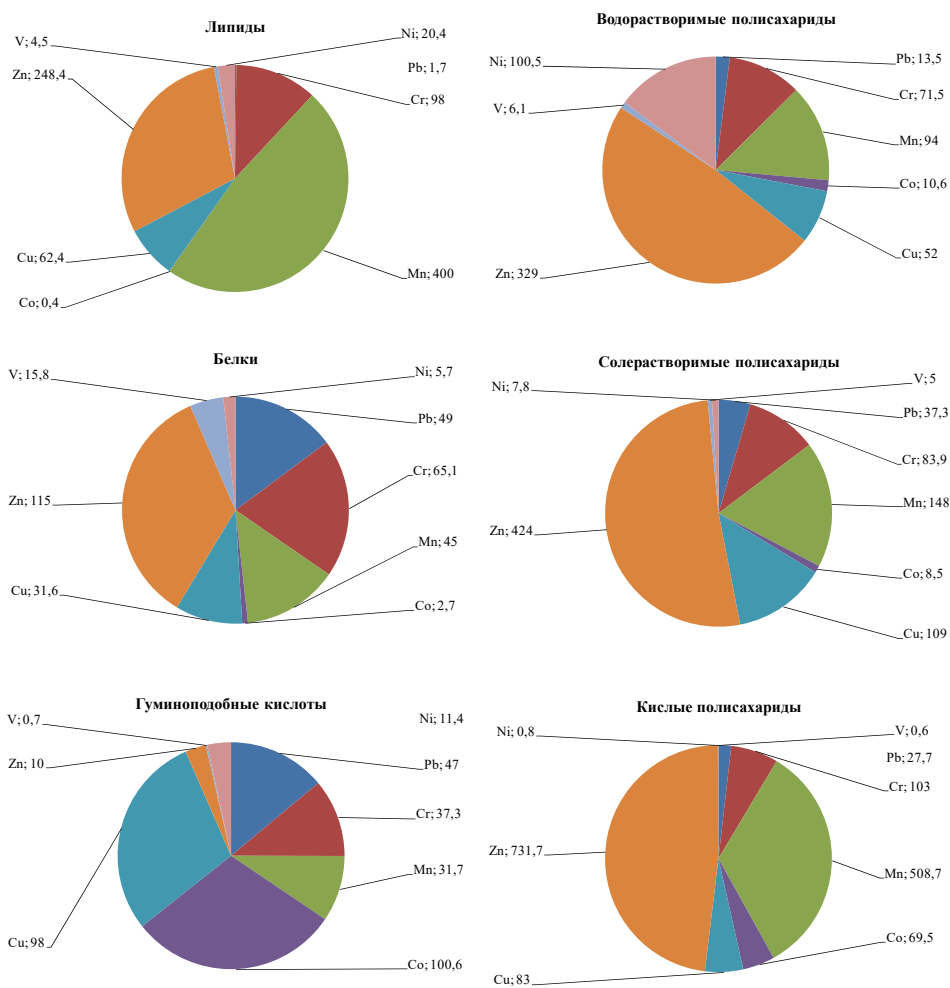


Рис. 3. Распределение и значения концентраций тяжелых металлов в полимерных веществах биомассы АИ; массовая доля вещества (мг/кг) в абсолютно сухом веществе

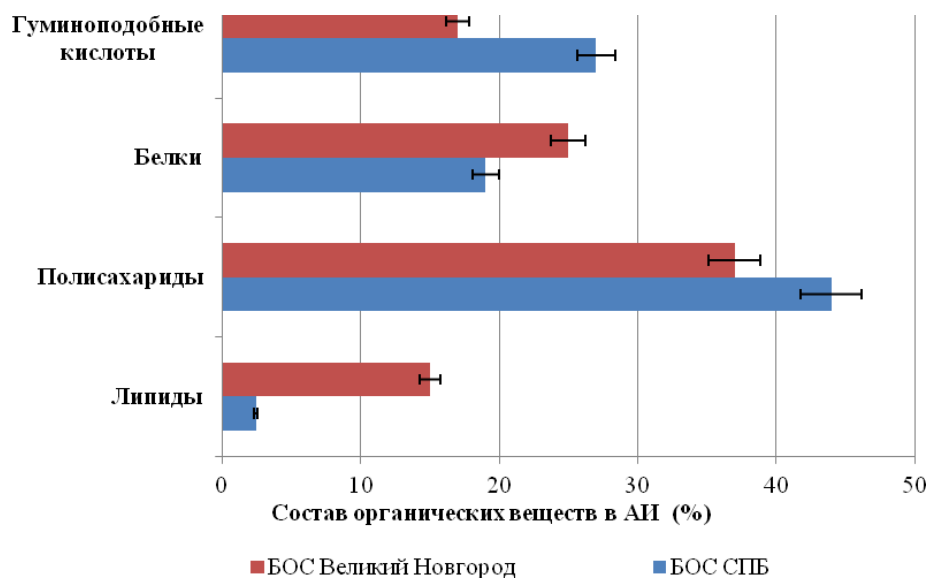


Рис. 4. Сравнительный анализ полимерных веществ в биомассе активных илов Санкт-Петербурга и Великого Новгорода

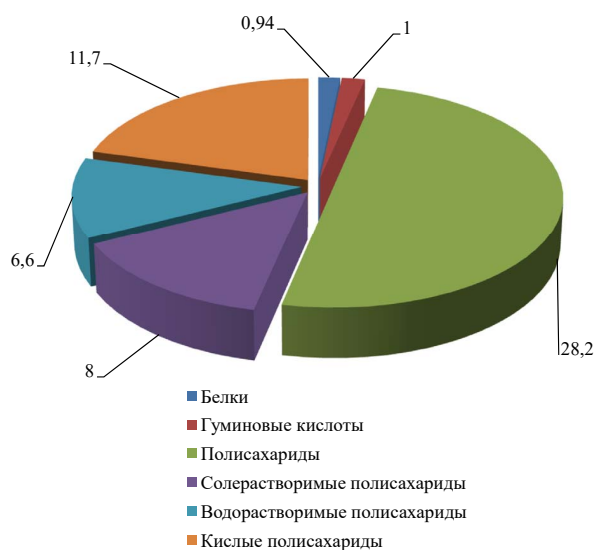


Рис. 5. Содержание фосфатов в полимерных веществах биомассы АИ; массовая доля вещества в абсолютно сухом веществе (мг/кг)

на внеклеточных полимерах биомассы АИ путем переноса их в виде иона MeHPO_4^+ [6].

Заключение. Результаты исследования показывают, что наибольшие концентрации тяжелых металлов аккумулируются в полисахаридах.

Однако компонентный состав и количественные характеристики тяжелых металлов в полисахаридах значительно варьируются в зависимости от растворимой фракции. Вариативность накопления тяжелых металлов в гуминоподобных кислотах, белках и липидах, вероятно, вызвана стадийностью поступления тяжелых металлов внутрь клетки, способностью полимерной фракции к комплексообразованию.

Значительные концентрации фосфатов наблюдались по тем же компонентам полимерных веществ биомассы осадков сточных вод.

Продукты экстракции полимерных веществ биомассы АИ и содержание в них тяжелых металлов могут свидетельствовать о биосорбции тяжелых металлов зооглейными скоплениями (имеющими полисахаридную структуру) активных илов в аэротенках при биологической очистке, что может быть использовано для оптимизации реагентных методов и развития целевых технологий обезвреживания АИ.

Литература

1. Дрегуло, А. М. (2012). Исследование внутригодичного изменения состава гидробактериотенков в аэротенках при очистке

сточных вод. Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление, № 6, сс. 90–95.

2. Дрегуло, А. М. и Питулько, В. М. (2018). Анализ технических решений извлечения тяжелых металлов из гетерогенных отходов систем водоотведения. Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле, № 2, сс. 28–39.

3. Жмур, Н. С. (2003). Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 512 с.

4. Зыкова, И. В. и Панов, В. П. (2010). Проблемы утилизации избыточных илов, осадков БОС, донных отложений рек и каналов Санкт-Петербурга в глобализирующемся мире. Региональная экология, № 1–2 (28), сс. 49–56.

5. Зыкова, И. В., Панов, В. П. и Бусыгин, Н. Ю. (2011). Активный ил биологических очистных сооружений и тяжелые металлы: поглощение и выделение. СПб.: СПГУТД, 310 с.

6. Кулаев, И. С., Вагабов, В. М. и Кулаковская, Т. В. (2005). Высокмолекулярные неорганические полифосфаты: биохимия, клеточная биология, биотехнология. М.: Научный мир, 216 с.

7. Никифорова, Л. О. и Белопольский, Л. М. (2007). Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ. М.: Бином. Лаборатория знаний, 78 с.

8. Фролова, С. И. и Козлова, Г. А. (2010). Влияние тяжелых металлов на активный ил при очистке сточных вод в режиме продленной аэрации. Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология, № 11, сс. 180–191.

9. Belliveau, B. H., Starodub, M. E., Cotter, C. and Trevors, J. T. (1987). Metal resistance and accumulation in bacteria. *Biotechnology Advances*, Vol. 5, Issue 1, pp. 101–127. DOI: 10.1016/0734-9750(87)90006-1.

10. Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 84, Issue 1, pp. 13–28. DOI: 10.1002/jctb.1999.

11. Iskandar, N. L., Zainudin, N. A. I. M. and Tan, S. G. (2011). Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 23, Issue 5, pp. 824–830. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60475-5.

12. Jin, Y., Luan, Y., Ning, Y. and Wang, L. (2018). Effects and mechanisms of microbial remediation of heavy metals in soil: a critical review. *Applied Sciences*, Vol. 8, Issue 8, 1336. DOI: 10.3390/app8081336.

13. Kulakovskaya, T. V., Lichko, L. P. and Ryazanova, L. P. (2014). Diversity of phosphorus reserves in microorganisms. *Biochemistry (Moscow)*, Vol. 79, No. 13, pp. 1602–1614.

14. Muñoz, A. J., Ruiz, E., Abriouel, H., Gálvez, A., Ezzouhri, L., Lairini, K. and Espinola, F. (2012). Heavy metal tolerance of microorganisms isolated from wastewaters: Identification and evaluation of its potential for biosorption. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, pp. 325–332. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.007.

15. Sarret, G., Manceau, A., Spadini, L., Roux, J.-C., Hazemann, J.-L., Soldo, Y., Eybert-Bérard, L. and Menthonnex, J.-J.

(1998). Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, Issue 11, pp. 1648–1655. DOI: 10.1021/es9709684.

16. Van Veen, H. W., Abee, T., Kortstee, G. J., Konings, W. N. and Zehnder, A. J. (1993). Characterization of two phosphate transport systems in *Acinetobacter johnsonii* 210A. *Journal of Bacteriology*, Vol. 175. No. 1, pp. 200–206. DOI: 10.1128/jb.175.1.200-206.1993.

References

1. Dregulo, A. M. (2012). Study of within-year changes of hydrocooles composition in aeration tanks in the process of waste water treatment. *Water Sector of Russia: Problems, Technologies, Management*, No. 6, pp. 90–95.

2. Dregulo, A.M. and Pitulko, V. M. (2018). Analysis of technical decisions extraction of heavy metals from heterogeneous waste of water treatment systems. *Proceedings of the TSU. Sciences of Earth*, No. 2, pp. 28–39.

3. Jmour, N. S. (2003). Technological and biochemical processes of waste water treatment on treatment plants with aerotanks. Moscow: AKVAROS, 512 p.

4. Zykova, I. V. and Panov, V. P. (2010). Issues related to the disposal of excess sludge, sediments of biological treatment, bottom sediments of rivers and canals of Saint Petersburg in the globalizing world. *Regional Ecology*, No. 1–2 (28), pp. 49–56.

5. Zykova, I. V., Panov, V. P. and Busygin, N. Yu. (2011). Activated sludge from biological treatment facilities and heavy metals: absorption and release. Saint Petersburg: Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, 281 p.

6. Kulayev, I. S., Vagabov, V. M. and Kulakovskaya, T. V. (2005). High molecular inorganic polyphosphates: biochemistry, cell biology, biotechnology. Moscow: Scientific World, 216 p.

7. Nikiforova, L. O. and Belopolsky, L. M. (2007). Influence of heavy metals on the processes of biochemical oxidation of organic substances. Moscow: BINOM. Laboratoriya Znaniy, 78 p.

8. Frolova, S. I. and Kozlova, G. A. (2010). Influence of heavy metals on activated sludge during wastewater treatment in extended aeration mode. *Bulletin of Perm State Technical University. Chemical Technology and Biotechnology*, No. 11, pp. 180–191.

9. Belliveau, B. H., Starodub, M. E., Cotter, C. and Trevors, J. T. (1987). Metal resistance and accumulation in

bacteria. *Biotechnology Advances*, Vol. 5, Issue 1, pp. 101–127. DOI: 10.1016/0734-9750(87)90006-1.

10. Gadd, G. M. (2009). Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 84, Issue 1, pp. 13–28. DOI: 10.1002/jctb.1999.

11. Iskandar, N. L., Zainudin, N. A. I. M. and Tan, S. G. (2011). Tolerance and biosorption of copper (Cu) and lead (Pb) by filamentous fungi isolated from a freshwater ecosystem. *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 23, Issue 5, pp. 824–830. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60475-5.

12. Jin, Y., Luan, Y., Ning, Y. and Wang, L. (2018). Effects and mechanisms of microbial remediation of heavy metals in soil: a critical review. *Applied Sciences*, Vol. 8, Issue 8, 1336. DOI: 10.3390/app8081336.

13. Kulakovskaya, T. V., Lichko, L. P. and Ryazanova, L. P. (2014). Diversity of phosphorus reserves in microorganisms. *Biochemistry (Moscow)*, Vol. 79, No. 13, pp. 1602–1614.

14. Muñoz, A. J., Ruiz, E. Abriouel, H., Gálvez, A., Ezzouhri, L., Lairini, K. and Espinola, F. (2012). Heavy metal tolerance of microorganisms isolated from wastewaters: Identification and evaluation of its potential for biosorption. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 210, pp. 325–332. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.007.

15. Sarret, G., Manceau, A., Spadini, L., Roux, J.-C., Hazemann, J.-L., Soldo, Y., Eybert-Bérard, L. and Menthonnex, J.-J. (1998). Structural determination of Zn and Pb binding sites in *Penicillium chrysogenum* cell walls by EXAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, Issue 11, pp. 1648–1655. DOI: 10.1021/es9709684.

16. Van Veen, H. W., Abee, T., Kortstee, G. J., Konings, W. N. and Zehnder, A. J. (1993). Characterization of two phosphate transport systems in *Acinetobacter johnsonii* 210A. *Journal of Bacteriology*, Vol. 175. No. 1, pp. 200–206. DOI: 10.1128/jb.175.1.200-206.1993.

Авторы:

Дрегуло Андрей Михайлович, канд. биол. наук
Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр
экологической безопасности Российской академии наук,
E-mail: adregulo@bk.ru

Dregulo Andrey Mikhailovich, PhD in Biology
Scientific research center for ecological safety of the Russian
academy of sciences,
E-mail: adregulo@bk.ru