

УДК [544.77+544.638+628.355]:628.381.1

БИОТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ МУНИЦИПАЛЬНЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Г. Н. НИКОВСКАЯ, К. В. КАЛИНИЧЕНКО

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

E-mail: KirKa_@bigmir.net

Получено 10.01.2014

Анализ информации по кондиционированию загрязненных тяжелыми металлами иловых осадков муниципальных сточных вод свидетельствует об актуальности этой эколого-химической проблемы, и ее решение может быть реализовано в рамках биологического процесса с участием гетеротрофных микроорганизмов.

В обзоре представлена информация о распространении, токсичности, биохимии, микробиологии и коллоидно-химических свойствах иловых осадков биологической очистки муниципальных сточных вод. Эти осадки содержат витамины, аминокислоты, органические вещества, тяжелые металлы (микро- и макроэлементы), поэтому наиболее целесообразно утилизировать их в качестве удобрения после частичного удаления тяжелых металлов. В связи с этим рассмотрены взаимодействие тяжелых металлов с компонентами илового осадка, современные методы их удаления из биокolloидных систем и биотехнологии конверсии иловых отходов в удобрения, основанные на активизации жизнедеятельности иловых биоценозов.

Ключевые слова: активный ил, тяжелые металлы, сорбция, десорбция, удобрение.

Распространение, токсичность, перспективы утилизации

В результате биологической очистки муниципальных сточных вод образуются стабилизированные (обезвреженные) в аэробно-анаэробных условиях иловые, биокolloидные отходы в виде устойчивой стабилизированной суспензии, которая после эвакуации на иловые площадки превращается под действием природных факторов (высушивания, увлажнения, вымораживания и т. д.) в гелеподобный осадок. Иловые коллоиды содержат главным образом биологические клетки, продукты метаболизма загрязнений сточных вод и соединения тяжелых металлов, присутствие которых обуславливает токсичность осадков. Биологическая очистка сточных вод является одним из крупнейших производств мировой экономики, количество ежегодно образующихся биологических осадков исчисляется миллионами тонн (табл. 1). Для их размещения требуются обширные территории. В частности, годичная потребность под иловые поля для Украины составляет 120 га, для Киева — 14 га [10].

Обезвреживание/ликвидация иловых осадков происходит посредством выброса в океан (dumping), захоронения (disposition)

или сжигания (incineration) [7, 11]. Однако эти способы являются дорогостоящими и экологически нецелесообразными [11]. Поэтому в настоящее время разрабатываются другие пути утилизации иловых осадков: получение строительных материалов, биотоплива, активированного угля, электроэнергии, а также применение в качестве удобрения для сельского хозяйства [3, 7, 9, 11]. Несомненно, наиболее предпочтительным и рациональным является последний вариант, поскольку стабилизированные илы станций биологической очистки муниципальных сточных вод содержат необходимые для растений микро- и макроэлементы [11, 12]. В иловых осадках присутствуют азот, фосфор и другие необходимые для растениеводства питательные вещества в концентрациях, сопоставимых с традиционными органическими удобрениями (табл. 2). Кроме того, осадки бытовых сточных вод содержат микроэлементы (тяжелые металлы), которые в адекватных концентрациях жизненно важны для развития растений, однако в высоких — обуславливают токсичность иловых осадков. В зависимости от плотности населения и производственной активности регионов количество тяжелых металлов (микроэлементов) в биологических осадках

Таблица 1. Количество илового осадка после биологической очистки сточных вод

Страна	Количество осадка, млн тонн/год	Источник
США	7,000	[1,2]
Швейцария	0,215	[3]
Австрия	0,320	[2, 3]
Бельгия	0,075	[2, 3]
Дания	0,150	[4]
Франция	0,900	[4]
Германия	2,750	[3, 4]
Греция	0,200	[4]
Ирландия	0,024	[3, 4]
Италия	0,800	[3, 4]
Люксембург	0,015	[3, 4]
Нидерланды	0,280	[3, 4]
Португалия	0,200	[3, 4]
Испания	0,300	[3, 4]
Великобритания	1,500	[3, 4]
Швеция	0,180	[2]
Украина	1,802	[5]
Япония	2,300	[6]
Южная Корея	1,902	[7]
Россия	77, 678	[8]
Румыния	0, 134	[9]

Таблица 2. Содержание макроэлементов в удобрительных субстратах [11]

Субстрат	Содержание, % от массы сухого вещества				
	N общ.	P общ.	K	Ca	Mg
Биологический осадок	3,03	3,70	0,18	3,29	0,95
Послед крупного рогатого скота	2,16	1,79	1,80	1,66	0,53

может колебаться в значительных пределах и существенно превышать предельно допустимые концентрации — ПДК (табл. 3). Кроме того в осадках, предназначенных для сельскохозяйственного использования, содержание органического вещества должно быть не менее 40%, количество санитарно-показательных микроорганизмов — не более 100 клеток в 1 г и должны отсутствовать гельминты [11, 20].

В технологических схемах очистных станций предусматривается стабилизация (обезвреживание) ила путем автолиза микроорганизмов без доступа биогенных субстратов сточной воды в аэробных условиях в течение 10 — 15 и/или в анаэробных усло-

виях — 25 сут [21]. Аэробно-анаэробная стабилизация, а также обработка оксидом либо карбонатом кальция/калия (известкование) обеспечивают инактивацию около 99% санитарно-показательных микроорганизмов [20]. Таким образом, стабилизированные иловые осадки практически не содержат патогенов, и основным препятствием для их сельскохозяйственного использования является загрязненность тяжелыми металлами [22].

Природа, химический состав, коллоидно-химические свойства активного ила

Активные илы (и иловые осадки) биологической очистки муниципальных сточных вод имеют общую природу, обусловленную аналогией процессов биоокисления и подобием химического состава присутствующих в них микроорганизмов [11]. Основными составляющими активного ила, которые содержат тяжелые металлы (ТМ) и способны сорбировать их из сточной воды, являются [23, 24]:

- биологическая — микроорганизмы;
- органическая — органические вещества техногенного и природного происхождения, а также микробные метаболиты;
- неорганическая — глинистые частицы, силикаты, гидроксиды, карбонаты, сульфиды, сульфаты и другие соединения, выпадающие в осадок.

Из указанных компонентов активного ила наиболее реакционноспособны относительно ТМ микроорганизмы. Активные илы содержат различные экологически важные микроорганизмы, 83% из которых принадлежат к четырем родам: *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Bacterium* [11]. Концентрация микроорганизмов в иловой суспензии может достигать 10^{11} клеток/л, в иловом осадке — 10^9 клеток в 1 г сухой массы [11, 12]. Наряду с живыми микроорганизмами активный ил содержит также мертвые клетки и детрит из частиц органической и неорганической природы, которые находились во внешнем растворе и были захвачены флокулирующим активным илом [25]. В зависимости от природы питательного субстрата и условий экспозиции может происходить изменение микробиологического состава активного ила. Так, при наличии элементарной серы или сульфидов в качестве единственного источника энергии наблюдается превалирующее развитие сероокисляющих микроорганизмов, закисление жидкой фазы, вследствие этого ингибирование активности и даже отмирание гетеротрофных микроорганизмов,

Таблица 3. Содержание металлов в иловых осадках после биологической очистки муниципальных сточных вод

Страна	Концентрация элемента мг / кг сухого вещества					Источ-ник
	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	
Украина	–	1,9–1900	149–279,33	1,0–174,67	6,0–2600	[13]
Россия	305–310	200–300	75–77	34,7	700–800	[14]
США	3000	4300	420	840	7500	[15]
Канада	36–114	189–638	16–151	52–147	302–642	[16]
Великобритания	400	200	75	300	200	[15]
Юж. Корея	1152±31	2340±40	829±19	222±10	4529±105	[17]
Сингапур	1901±11	7764±278	2053±140	584±41	18062±304	[18]
Польша	50–666	143–70	34–235	–	1077–3249	[19]
ПДК*	<u>500–1000</u> –	<u>750–1500</u> 1000–1750	<u>200–400</u> 300–400	<u>250–500</u> 750–1200	<u>1750–3500</u> 2500–4000	

Примечание: * числитель — ограничения по содержанию тяжелых металлов в осадках сточных вод для сельскохозяйственного применения согласно ГОСТу Российской Федерации, знаменатель — то же в соответствии с Европейским стандартом.

метаболизирующих легкоусвояемые питательные субстраты, в частности протеины и углеводы [16, 26].

Иловые осадки имеют сложный химический состав. Они содержат до 40% органического и, соответственно, до 60% минерального вещества в пересчете на сухую массу [11, 16, 27]. Органическое вещество представлено протеинами, являющимися основным структурным компонентом клетки (до 50%), углеводами (около 20%), гуминовыми соединениями (до 17%), урановыми и нуклеиновыми кислотами (около 1%) [28]. Следует отметить весьма высокое содержание гуминовых кислот, которые существенно отличаются от почвенных, поскольку содержат дополнительно аминокислоты и анионные ПАВ [22, 29]. В составе внеклеточных и образующих клеточную стенку полисахаридов присутствуют углеводы (до 30%), липиды (около 17%) и протеиноподобные вещества (до 28%) [30]. Соотношение между основными компонентами экзополимеров активного ила углеводами и протеинами может колебаться от 2 до 8 [31].

В зависимости от условий экспозиции соотношение между компонентами органического вещества активного ила может изменяться. Так, в анаэробных условиях происходит биодеградация 40 % протеинов, в меньшей степени (до 30 %) углеводов и увеличение на 30 % содержания гуминовых веществ, причем последние оказываются устойчивыми к биоокислению в анаэробных условиях, т. е. именно без доступа воздуха происходит накопление гумусовых соединений в иловых осадках [28].

Концентрация экзополисахаридов (ЭПС) активного ила, заряд и их гидрофобность —

три параметра, контролирующие процесс биофлокуляции [31]. В зависимости от химического состава экзополимеров (например, наличие липидов), топологии (длина, разветвленность полимерных цепей) они могут проявлять большую или меньшую гидрофобность. Канадские авторы [31] отметили, что гидрофобность экзополимеров может способствовать флокуляции иловых коллоидов, но не их седиментации. В работе [31] в стабильную иловую суспензию вводили 1–4% раствора экзополимеров в виде супернатанта после отделения твердой фазы активного ила центрифугированием и не обнаружили отчетливой связи между эффективностью флокуляции и концентрацией полимера. Другие авторы [32] наблюдали эффективную флокуляцию активного ила лишь при оптимальной концентрации его экзополисахаридов — 40 мг/л. ЭПС, синтезированные чистыми культурами иловых бактерий имели более высокий отрицательный дзета-потенциал по сравнению с ЭПС биоценоза активного ила и, несмотря на это, более высокую флокулирующую активность в отношении коллоидов активного ила [31].

В работах [33–36] охарактеризованы поверхностные свойства биоколлоидов. Продемонстрирован амфотерный характер поверхности иловых коллоидов, установлено присутствие положительно и отрицательно заряженных ионогенных групп. Как и большинство микробных коллоидов, активный ил в физиологическом диапазоне pH 3,0–9,0 обладает слабым отрицательным зарядом с максимумом –18 мВ в щелочной зоне и точкой нулевого заряда при pH 3,5. В работе [31] установлено, что абсолютная величина дзета-потенциала экзополисахаридов,

выделенных из жидкой фазы активного ила (-30 мВ), оказалась значительно выше, чем иловых коллоидов в твердой фазе. Согласно теории устойчивости [37] при величине заряда коллоидов ≤ 20 мВ иловая коллоидная система термодинамически неустойчива и может флокулировать с образованием микроагрегатов, их объединением во флокулы и седиментацией.

Технологически важным свойством активного ила является автофлокуляция (хлопьеобразование), приводящая к формированию из отдельных клеток микроколоний с диаметром $10-15$ мкм, объединению их в быстрооседающие флокулы с диаметром до 120 мкм [28]. Процесс автофлокуляции и седиментации иловых коллоидов длится $0,5-1$ ч [21]. Автофлокуляция иловых коллоидов обусловлена присутствием слизиобразующих капсульных форм микроорганизмов, характерным представителем которых является слабо заряженная грамотрицательная бактерия *Zoogloea ramigera*, способная синтезировать большое количество (до 10 г/л) экзополимеров углеводной природы [38]. Способность ила к флокуляции прямо пропорциональна коэффициенту зооглейности, равному соотношению капсульных и бескапсульных форм микроорганизмов [21]. Повышенный синтез экзополисахаридов различными микроорганизмами (до 25% от сухой массы клеток) происходит в ответ на стрессовые воздействия (избыток/недостаток питательного субстрата, его специфичность и т. д.) и имеет защитную или адаптивную функции [39, 40]. Микробные экзополимеры — нейтральные, катион-, анионоактивные — обладают флокулирующей активностью в отношении коллоидов [31, 41]. Активный ил синтезирует анионоактивные экзополимеры [31]. Большое количество ЭПС находится внутри структуры флоков, окружая микробные клетки, и играет существенную роль в связывании отдельных флоков в сетчатую структуру. Флокулирующая способность активного ила существенно зависит от условий инкубации, усиливаясь при наличии легко утилизируемых питательных субстратов и алкалогенном векторе метаболизма [42, 43].

По мнению авторов работы [31], в процессе биофлокуляции активного ила доминирующую роль играет углеводная фракция экзополимеров, отрицательно заряженные группы которой, взаимодействуя с многовалентными катионами компонентов активного ила по механизму мостикообразования, инициируют образование первичных флоков. В то же время упрочнение последних и

формирование сетчатой структуры активного ила обеспечивается за счет гидрофобных взаимодействий протеиновой фракции с углеводной, а также с многовалентными металлами.

В работах [28, 31, 44] показано, что для обеспечения флокулирующей способности активного ила большое значение имеют многовалентные металлы (Ca, Mg, Fe (III) и др.), связывающие по типу мостикообразования экзополимеры с лектиноподобными протеинами, которые специально синтезируются иловыми микроорганизмами с целью образования сетчатой структуры ила. Однако в анаэробных условиях лектиноподобные протеины подвергаются биodeградации, и указанная сетчатая структура деградирует — имеет место дефлокуляция (разрушение флоков) иловой системы. Кроме того, в анаэробных условиях происходит восстановление Fe (III) \rightarrow Fe (II), приводящее к ослаблению связи между биоколлоидами и разрыхлению сетчатой структуры флоков. С технологической точки зрения важное значение имеет восстановление флокулирующей способности иловой коллоидной системы (рефлокуляции).

В работе [45] рассмотрены структурно-механические свойства дисперсий активного ила при различной концентрации коллоидных частиц. При концентрации $0,2-0,8\%$ активный ил, не имея структуры, самопроизвольно флокулирует, однако с увеличением концентрации взвеси до критической величины $2,0-2,5\%$ происходит резкое повышение вязкости дисперсии, сопровождающееся структурообразованием и формированием пространственной сетки. Отмечено [45], что высокая концентрация коллоидов в системе может оказывать двойственное влияние на процесс их агрегации: с одной стороны это благоприятствует кинетике агрегации вследствие увеличения количества столкновений в единицу времени, а с другой — за счет эффекта стесненного осаждения процесс агрегации может замедляться и даже останавливаться. Причиной снижения подвижности частиц являются межчастичные контакты, приводящие при низких концентрациях частиц к формированию агрегатов из первичных частиц, а при высоких — к образованию пространственной сетки [46].

Взаимодействие тяжелых металлов с иловыми коллоидами

Поскольку доминирующим активным компонентом иловых осадков являются микроорганизмы, связывающие тяжелые

металлы, рассмотрим основные закономерности взаимодействия в системе «клетка — тяжелый металл», понимание которых необходимо для регулирования процессов сорбции и десорбции этих контаминантов иловых осадков.

Сорбция

Процесс сорбции тяжелых металлов клетками исследован достаточно подробно [47–50]. Предельная сорбция металлов, в частности уранила, а также молибдена может достигать 2 мМ на 1 г сухой микробной биомассы [51–52].

Сродство металлов к микроорганизмам в основном соответствует ряду [49, 51–54]: $UO_2^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$.

Эффективность сорбции многих металлов (уранила, меди, стронция и др.) максимальна в физиологическом диапазоне рН 4,0–6,0, когда большинство металлов находится в форме катионов [51, 55]. В работе [56] изучена рН-зависимость сорбции активным илом ряда ТМ (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) из индивидуальных растворов. Отмечено повышение ее эффективности в области величин рН 4–6 и установлено, что максимальная сорбция Cd, Cu, Pb достигается при рН 4, Ni — при рН 5, Zn — при рН 6. Сродство изученных тяжелых металлов к активному илу соответствовало последовательности: $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$.

При рН < 3 наблюдалось ингибирование процесса сорбции вследствие снижения отрицательного заряда поверхности иловых коллоидов за счет тесной ассоциации активных групп клеточной стенки с H_3O^+ -ионами [56].

Сорбция тяжелых металлов имеет селективный характер [57]. Например, на поглощение катиона уранила и молибдена (в составе аниона) различными микроорганизмами (бактериями, грибами и дрожжами) в слабокислой среде присутствие в растворе катионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в концентрации 0,1 М оказывает незначительное влияние [54].

Поглощение тяжелых металлов клетками происходит в соответствии с механизмами пассивной и активной сорбции [58, 59]. Скорость пассивной сорбции значительно выше, чем активной [50, 59]. В большинстве случаев тяжелые металлы аккумулируются пассивной сорбцией на поверхности клетки вследствие физико-химического взаимодействия между ионами металлов и функциональными группами клеточной стенки [59]. Клеточная стенка состоит преимущественно из сложных полисахаридов, содержащих

в своей структуре, наряду с углеводами, протеиновые и липидные компоненты, обуславливающие наличие поверхностных положительно и отрицательно заряженных групп — карбоксильных, карбонильных, фосфатных, гидроксильных, аминных, амидных, тиольных, имидазольных и других, способных химически связывать металлы в катионной и анионной форме [60]. Металлы могут накапливаться на поверхности клетки за счет ван-дер-ваальсовых сил (физическая сорбция), замещать противоионы компонентов клеточной стенки (ионный обмен) или откладываться на поверхности в виде малорастворимых сульфидных, фосфатных и других комплексов (комплексобразование) и простых солей (осаждение) [53, 61]. В работе [61] показано, что *Zoogloea ramigera* аккумулирует большую часть ионов Cu^{2+} посредством физической сорбции. Поскольку пассивная сорбция — энерго- и метаболизмнезависимый процесс, в ней могут принимать участие как живые (активные), так и мертвые (неактивные) клетки, причем у последних, в ряде случаев, отмечалась более высокая сорбция металла [60].

Активная сорбция характерна для живых, метаболизирующих клеток, снабжая их металлами (микро- и макроэлементами) в необходимых концентрациях. Клетки обладают специальными транспортными системами [58], которые, используя энергию гидролиза АТФ, обеспечивают транспорт ионов внутрь клетки либо их выброс во внеклеточное пространство. Благодаря стехиометрическому и валентному подобию системы транспорта, в частности Mg^{2+} , могут использоваться для перемещения во внутриклеточное пространство таких ионов, как Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} ; хромат может попадать в клетку через систему транспорта сульфата [58, 60]. Внутри клетки металлы обнаруживаются в ионной и/или связанной с различными компонентами цитоплазмы форме [62].

Различают специфическое и неспецифическое связывание металлов микробными клетками [60, 62]. Специфическое связывание осуществляется, в частности, тиольными SH-группами протеинов, синтезированных клеткой в ответ на присутствие конкретного металла. Неспецифическое связывание металлов и последующее их отложение в виде россыпей соответствующих сульфидов и полифосфатных гранул происходит в результате взаимодействия с молекулами H_2S и полифосфатами, которые входят в состав нативных клеток (независимо от присутствия конкретных металлов).

Поглощенные клетками тяжелые металлы могут обнаруживаться в составе различных внутриклеточных структур. Образование отложений из нерастворимых соединений ТМ на поверхности и внутри клетки, а также устойчивых комплексов с органическими и неорганическими лигандами рассматривают в качестве механизмов их детоксикации [60]. В частности, у дрожжей и бацилл наблюдалось поверхностное отложение урана, у псевдомонад — внутриклеточное [58].

Клетки различных микроорганизмов способны аккумулировать ТМ в количествах, намного превышающих потребность в них как в компонентах питания [63]. Параллельно происходит накопление и тех металлов, которые не используются в метаболизме [64]. Тяжелые металлы (микроэлементы), необходимые для роста микроорганизмов, могут быть разделены на группы [64]:

- элементы, которые обычно необходимы для роста (essential), — Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn;
- элементы, редко необходимые для роста (nonessential), — Ba, Na, Al, Si, Cl, V, Cr, Ni, As, Se, Mo, Sn, I;
- элементы, которые, вероятно, редко необходимы для роста, — Be, F, Sc, Ti, Ga, Ge, Br, Zr, W.

Приближенная оценка количественных потребностей клетки в важных микроэлементах (1 г элемента/100 г сухой массы клеток): Ca — 0,10; Fe — 0,015; Mn — 0,005; Zn — 0,005; Cu — 0,001; Co — 0,001; Mo — 0,001 [64]. Недостаток / избыток микроэлементов может привести к нарушению проницаемости клетки, энергетического обмена и угнетению роста [60].

Десорбция

Исходя из известных показателей устойчивости металлокомплексов ($pK_u = -\lg K$) и произведений растворимости соединений металлов ($pPP = -\lg PP$) [65,66], наиболее распространенными формами присутствия ТМ в иловых осадках могут быть сульфаты, фосфаты, гидроксокарбонаты, сульфиды и т. д.

Одним из важнейших факторов, определяющих эффективность десорбции металла в биокolloидных системах, является величина pH жидкой фазы, обуславливающая форму его нахождения в изучаемом объекте. Многие двухвалентные металлы в нейтральной и слабощелочной зоне pH находятся в форме малоактивных нейтральных либо отрицательно заряженных коллоидов (гидроксокарбонатов) [67].

До 80% тяжелых металлов, сорбированных микроорганизмами, могут быть десорбированы под действием элюентов, способных связывать металлы в устойчивые комплексы (ЭДТА, НТА, лимонная кислота и др.) [52, 58].

Авторами [56] исследована десорбция под действием HCl и комплексообразователя ЭДТА ряда катионов двухвалентных металлов, предварительно сорбированных высушенным активным илом из индивидуальных растворов. Установлено, что их максимальная десорбция ($\geq 90\%$) достигается при pH 1 в течение 10 мин и уменьшается в ряду: Pb > Zn \geq Cd > Ni > Cu. Увеличение значения pH до 4,0 приводило к значительному замедлению процесса (до 60 мин) и снижению степени десорбции ($\leq 25\%$) в ряду: Ni > Zn \geq Cu > Cd >> Pb, который отличается от предыдущего, что объясняется влиянием pH среды на форму нахождения металла. В то же время показано, что ЭДТА может обеспечивать эффективное удаление ТМ ($> 90\%$) из активного ила лишь при высоких концентрациях (1,0 мМ) за счет образования устойчивых водорастворимых металлокомплексов.

Представленные выше результаты получены на модели неметаболизирующих (покоящихся) микроорганизмов при анализе взаимодействия в системе металл-микроорганизмы в растворах с различными величинами pH в присутствии комплексообразующих лигандов при невысоких концентрациях металлов. При этом происходит главным образом связывание ТМ с активными группами поверхности клетки, а также их пассивная диффузия под действием градиента концентраций.

У живых, метаболизирующих клеток осуществляется активный транспорт металлов из клетки (efflux), представляющий собой эффлюкс-механизм устойчивости микроорганизмов к ионам тяжелых металлов, который обеспечивается кодированием генетическими детерминантами с использованием энергии АТФ и хемиосмотического градиента [60]. В состав механизма эффлюкса могут входить АТФ-азы и протеины трех типов. На первом этапе процесса экспорта ионов металлов в цитоплазме клетки образуются комплексы АТФ-аз с ионами металлов, которые связывают сульфгидрильные группы ($Cu^+ / Ag^+, Zn^{2+} / Cd^{2+} / Pb^{2+}$) и комплексы протеинов непосредственно с двухвалентными металлами; на втором — происходит перенос транспортных комплексов через наружную мембрану во внешнее пространство [60].

Анализ литературы показывает, что максимальная адсорбция микробными коллоидами большинства тяжелых металлов имеет место в слабокислой зоне рН, когда они находятся в форме катионов; наиболее эффективная десорбция — при $\text{pH} < 4$ и $\text{pH} > 8$, а также под воздействием хелатирующих агентов. Эффективная десорбция/экстракция металлов зависит от их локализации в биокolloидной системе.

Методы кондиционирования биокolloидных систем, содержащих тяжелые металлы

В литературе приведен анализ методов удаления тяжелых металлов из биокolloидных систем — почв, илов, угольных отвалов и т. д., основанных на процессе выщелачивания, т. е. переводе их из твердой фазы в жидкую.

Наиболее изучено [68, 69] микробиологическое выщелачивание ТМ из почв, реализуемое как хемоавтотрофный процесс с использованием стартовой культуры тиобацилл, серы либо сульфидов, а также ионов фосфатов и аммония в качестве питательного субстрата при соотношении почва : питательный раствор — 1 : 6–10. В процессе жизнедеятельности микроорганизмов происходит окисление соединений серы до серной кислоты, подкисление жидкой фазы до $\text{pH} 2,0\text{--}3,0$, выщелачивание металлов (Co, Cd, Cr, Zn, As) на 60–80%. Тиобациллы, как и другие хемоавтотрофные микроорганизмы, развиваются очень медленно, и поэтому продолжительность процесса может достигать 30 сут.

В работе [70] обоснована и предложена экологически безопасная схема переработки измельченной породы отвалов угледобычи при хемоавтотрофном ацидогенном кучном выщелачивании *in situ* тяжелых металлов Al, Ga и Ge в процессе жизнедеятельности бактерий *Thiobacillus ferrooxidans*. Обезвреживание этих отвалов позволяет возвратить большие площади земли под сельскохозяйственное использование и получить редкоземельные металлы (Ga и Ge) после концентрирования методом флотации.

Вследствие продолжительности процесса хемотрофного выщелачивания и ингибирования жизнедеятельности большинства микроорганизмов в кислой среде, содержащей серу, более перспективным подходом является «мягкая» обработка почвы в условиях гетеротрофного метаболизма [71, 72]. Для кондиционирования *ex situ* песчаной почвы, искусственно загрязненной Cd, Zn, Cu, Pb, предложена металлорезистентная культура

бактерий *Alcaligenes eutrophus* CH 34, которая в процессе роста на минимальной питательной среде с ацетатом / лактатом / глюконатом натрия в качестве источника углерода обеспечивала повышение рН с 7,0 до 8,0 и выщелачивание тяжелых металлов в виде ультракolloидных гидроксокарбонатов. Технология включает две стадии: 1) развитие бактериальной культуры в почвенной суспензии при соотношении Т : Ж = 1 : 10 при исходной концентрации 10^8 клеток в 1 мл в течение 24–48 ч, подщелачивание раствора до рН 8,0 и образование гидроксокарбонатов; 2) седиментация очищенной почвы в течение 1–2 ч и декантация жидкой фазы, содержащей преимущественно соединения металлов. Эффективность освобождения почвы от тяжелых металлов в этом алкалингенном процессе может достигать 80% [71, 72]. Еще более эффективен ацидогенный микробиологический процесс, основанный на использовании стартовой культуры металлорезистентных бактерий *Bacillus cereus* ВКМ 4368 и углеводов в качестве источников углерода. Тяжелые металлы (Cu^{2+} , Co^{2+} , UO^{2+} , Sr^{2+}) выщелачивались из искусственно загрязненной почвы с эффективностью 80–90% в виде водорастворимых комплексов с оксикарбоновыми кислотами [72].

Интенсификация биохимической активности почвы способствует не только освобождению от ТМ, но и улучшению ее структуры. Показателями почвенного плодородия являются высокая концентрация микроорганизмов и водопрочных агрегатов [73]. В работе [74] описан процесс, основанный на введении и культивировании в бедной песчаной почве биоценоза активного ила с предпочтительным алкалингенным вектором метаболизма (за счет использования в качестве питательного субстрата протеинов / полипептидов / ацетата). При этом наблюдалось существенное повышение количества водопрочных агрегатов с диаметром 0,25–1,00 мм, близкое к плодородной черноземной почве.

Очевидно, процесс экстракции ТМ из иловых кolloидных систем целесообразно осуществлять по аналогии с их биовыщелачиванием из почв.

В литературе, посвященной выщелачиванию тяжелых металлов из иловых осадков, проанализирована роль сероокисляющих бактерий. В работе [75] показано, что в анаэробных условиях для удаления ТМ из иловых осадков необходимо введение в метантенк серы либо сульфидов в качестве питательного субстрата; при этом происходит окисление соединений серы до водорастворимых сульфатов, сопровождаемое снижением

величины pH до 2,0–3,0 и переводом в жидкую фазу 25% меди и свинца и до 50% цинка. Интенсификация хемоавтотрофного выщелачивания может быть достигнута за счет повышения температуры ведения процесса до 53–60 °C [16, 26]. При этом отмечено, что эффективность удаления тяжелых металлов колебалась от 22 (Cr) до 84% (Zn) и соответствовала ряду: Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr. Продолжительность процесса хемоавтотрофного выщелачивания металлов из иловых систем (от 1 до 5 месяцев), сильное закисление жидкой фазы и ингибирование жизнедеятельности большинства иловых микроорганизмов являются его существенными недостатками.

В работе [76] показано восстановление лечебных свойств иловых пелоидов (органоминеральных отложений соленых водоемов) путем усиления активности сероокисляющих автохтонных пелоидных микроорганизмов при температуре 30 °C. При этом наблюдались мобилизация железа, снижение величины pH и концентрации сульфатов, обеспечение положительных значений ОВП (+167...+103 мВ) и кондиционирование состава отработанных пелоидов.

В работе [77] описан метод извлечения тяжелых металлов из активного ила городских очистных сооружений путем его обработки малорастворимыми солями кальция в соотношении 5–15 частей на 100 частей ила при перемешивании ($\tau = 6–8$ ч, $t = 6–37$ °C). При этом достигалось удаление 70–80% Zn, Cu и Ni. Процесс извлечения ТМ из ила, вероятно, протекает таким образом [77]: вводимые малорастворимые кальциевые материалы служат минеральным носителем для иммобилизации иловых микроорганизмов и вырабатываемых ими энзимов, активизации разложения органических веществ ила, связывающих тяжелые металлы, а также сорбции на пористой поверхности носителя ионов металлов (и гидроксидов), выделенных в водную фазу. Кальциевые материалы создают повышенную концентрацию ионов кальция во внеклеточном пространстве, что приводит к открытию потенциалзависимых Ca^{2+} -каналов. Ионы кальция по ним, а также с помощью протеинов-переносчиков проникают во внутриклеточное пространство, создают там повышенную концентрацию, вследствие чего открываются K^+ - и Na^+ -ионные каналы, по которым может происходить выброс из клеток ионов тяжелых металлов. Кроме того, возможна реакция ионного обмена Ca^{2+} на катионы ТМ на поверхности клеток.

Урожайность растений значительно повышается, если необходимые для их развития биоэлементы вносят в почву в первоначально водонерастворимой форме — в виде гранул, полученных термической либо механической компактизацией минеральных солей, дискретных частиц ионитов либо адсорбированных их гидрогелей [78, 79]. В процессе вегетации происходит обмен веществ между почвой и растением: почва обеспечивает растение содержащимися в ней питательными веществами, а растение выделяет через корневую систему продукты полного (углекислый газ) и неполного (амино- и карбоновые кислоты) разложения веществ, синтезированных в результате фотосинтеза [78]. В процессе метаболизма растение избирательно поглощает необходимые биоэлементы в адекватных концентрациях. Это регулируется дробным выделением растением в прикорневую зону почвы экссудатов в виде органических кислот, способных образовывать устойчивые водорастворимые комплексы со многими поливалентными металлами, обеспечивать их транспорт в растение, включать в органеллы, энзиматические комплексы и т. д. В отличие от прямого, зачастую отрицательного, воздействия металлов на растение, при внесении в почву в виде растворов водонерастворимые препараты удобрений могут использоваться растением постепенно, пролонгированно, с гораздо большей эффективностью.

В работе [6] представлены результаты использования илового осадка в качестве удобрения после его инкубации в течение 12 сут при температуре 50 °C и влажности 80% в смеси с пищевыми отходами растительного происхождения в соотношении 1 : 1 и введении стартовой культуры термофильных гетеротрофных бацилл. Полученный материал высушивали и вносили в почву из расчета 2%. По сравнению с исходным иловым осадком концентрация ТМ в полученном удобрении понизилась на 30–40% и соответствовала Европейскому стандарту. При его внесении в почву наблюдалось существенное повышение урожайности растений (томатов), близкое к эффекту коммерческого удобрения.

Большую эколого-химическую перспективу имеют процессы с участием гетеротрофных микроорганизмов, способных метаболизировать органические вещества различной природы.

Снижение концентрации тяжелых металлов в твердой фазе стабилизированных илов муниципальных сточных вод может быть достигнуто не только с участием хемо-

автотрофных микроорганизмов при окислении соединений серы, выщелачивании металлов в виде водорастворимых сульфатов и закислении жидкой фазы, но и в процессе жизнедеятельности гетеротрофных микроорганизмов, обеспечивающих выщелачивание ТМ в виде малорастворимых гидроксокарбонатов при алкалинном векторе метаболизма (рост на протеинах / полипептидах / ацетате), либо в виде водорастворимых комплексов оксикарбоновых кислот при ацидогенном векторе (на углеводных питательных субстратах) [42, 43]. При близкой эффективности удаления ТМ из илового осадка гетеротрофные биоценозы десятикратно ускоряют процесс, исключая сильное (до pH 1,0–2,0) закисление среды и ингибирование серой жизнедеятельности экологически значимых микроорганизмов.

Нами предложена технология конверсии иловых осадков в удобрение [80]. Ее основная концепция состоит в иницировании биологического процесса с участием гетеротрофных микроорганизмов илового осадка при средних температурах (20–22 °С),

обеспечивающего синтез метаболитов со свойствами экстрагентов тяжелых металлов и флокулянтов, снижение концентрации металлов, флокуляцию, седиментацию иловых коллоидов. Эффективность удаления ТМ достигает 80 % при экспозиции 2 сут и соответствует ряду: $Zn > Mn > Cu > Ni > Cd > Pb > Cr$ [42, 43]. Полученный осадок после дополнительной стабилизации / обезвреживания K_2O при pH = 9,0–10,0 с последующей нейтрализацией фосфорной кислотой до pH = 8,0–9,0 послужил основой для получения удобрения пролонгированного действия, соответствующего ГОСТу, эффективность которого доказана в вегетационных опытах.

Таким образом, анализ научно-технической информации по кондиционированию загрязненных тяжелыми металлами иловых осадков муниципальных сточных вод свидетельствует о том, что это — актуальная и важная эколого-химическая проблема. Решение ее может быть реализовано в рамках биологического процесса с участием гетеротрофных микроорганизмов.

REFERENCES

1. McClellana K. R., Haldena U. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA National Sewage Sludge Survey. *Water Res.* 2010, 44(2), 658–668.
2. Berbecea A., Radulov I., Sala F. Agricultural use of sewage sludge pros and cons. *Res. J. Agricult.* 2008, 40(2), 15–20.
3. Chang A. C., Page A. L. Developing human health-related chemical guidelines for reclaimed wastewater and sewage sludge applications in agriculture. *Geneva: World Health Organization.* 1995. 114 p.
4. Vesilind P. A., Spinosa L. Part I: Sludge production and characterization. Production and regulations. *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization.* Spinosa L., Vesilind P. A. (Ed.). London: IWA Publishing. 2001, P. 3–18.
5. Nezdoyminov V. I., Chernyshova O. A. Migration of heavy metals ions by using urban sewage sludge as fertilizer. *Visnyk Donbaskoi Nacionalnoi Akademii budivnytva i arkhitektury.* 2010, 82(2), 150–157. (In Russian).
6. 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), 147–154.
7. Ahn Y.-H., Choi H.-C. Municipal sludge management and disposal in South Korea: Status and a new sustainable approach. *Water Sci. Technol.* 2004, 50(9), 245–253.
8. Kalyuzhnyi S. V. Energy potential of anaerobic digestion of wastes produced in Russia via biogas and microbial fuel cell technologies. *Biotechnologiya.* 2008, (3), 3–12. (In Russian).
9. Constantinescu L. Fertilizing agricultural fields with the sludge resulted from sewage water treatment stations. *Res. J. Agricult.* 2008, 40(2), 41–44.
10. Suchkova N. G. Analysis of the problem of treatment plant sludge fields reclamation and perspectives for Kharkiv region. Abstract of the International congress — *Ecology, Technology, Economy Water Supply and Sanitation, Yalta, Ukraine.* 22–26 May 2007. (In Russian).
11. Evilevich A. Z., Evilevich M. A. Disposal of sewage sludge. *Leningrad: Stroyizdat, Leningr. Department.* 1988, 248 p. (In Russian).
12. Smirnova G. F., Pidgorsky V. S. Effect of cultivations on the velocity of active sludge microorganisms adaptation to various. *Mikrobiol. Zh.* 2004, 66(2), 102–107. (In Russian).
13. Pashutina L. N., Drozd G. Y., Davydov S. I. A problem of setting of norms of maintenance of heavy metals in a biohumus. *Naukovyi visnyk LNAU.* 2009, (8), 66–69. (In Russian).
14. Zykova I. V., Panov V. P. Utilization of sludges, that contain heavy metals. *Ecologia i Promyshlennost Rossii.* 2001, (12), 20–25. (In Russian).
15. Matthews P. Part II: Options for biosolids utilization and sludge disposal. *Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization.*

- Spinosa L., Vesilind P. A. (Ed.). *London: IWA Publishing*. 2001, P. 41–73.
16. *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), 440–446. doi: 10.1007/s002530050710.
 17. *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. Environm. Qual.* 2003, 32(3), 751–759.
 18. *Wang J. Y., Zhang D. S., Stabnikova O., Tay J. H.* Processing dewatered sewage sludge using electrokinetic technology. *Water Sci. Technol.* 2004, 50(9), 205–211.
 19. *Jakubus M., Czekala J.* Heavy metal speciation in sewage sludge. *Polish J. Environ. Stud.* 2001, 10(4), 245–250.
 20. *Turovskiy I. S.* Treatment of sewage sludge. *Leningrad: Stroyizdat, Leningr. Otdeleniye*. 1988. 256 p. (In Russian).
 21. *Yakovlev S. V., Karelin Ya. A., Laskov Yu. M., Voronov Yu. V.* Treatment of industrial wastewater. *Moscow: Stroyizdat*. 1985. 335 p. (In Russian).
 22. *Jaynes W. F., Zartman R. E., Sosebee R. E., Wester D. B.* Biosolids decomposition after surface applications in West Texas. *J. Environm. Qual.* 2003, 32(5), 1773–1781.
 23. *Ilyaletdinov A. N.* Microbiological transformation of metals. *Alma-Ata: Nauka*. 1984. 268 p. (In Russian).
 24. *Zykova I. V., Makashova T. G., Panov V. P.* On the possible mechanisms of heavy metals extraction from activated sludge. *Ecologicheskaya Khimia.* 2003, 12(4), 251–255. (In Russian).
 25. *Govoreanu R., Saveyn H., Van der Meeren P., Vanrolleghem P. A.* Simultaneous determination of activated sludge floc size distribution by different techniques. *Water Sci Technol.* 2004, 50(12), 39–46.
 26. *Tyagi R. D., Meunier N., Blais J. F.* Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching — effect of temperature. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1996, 46(4), 422–431. doi: 10.1007/BF00166240.
 27. *Nikovskaya G. N., Kalinichenko K. V., Legenchuk A. V., Ulberg Z. R.* Heavy metals in sludge sediment after biochemical purification of municipal wastewaters. *J. Water Chem. Technol.* 2011, 33(5), 333–338. doi: 10.3103/S1063455X11050109.
 28. *Nielsen P. H., Frolund B., Keiding K.* Changes in the composition of extracellular polymeric substances in activated sludge during anaerobic storage. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1996, 44(6), 823–830. doi: 10.1007/BF00178625.
 29. *Boyd S. A., Sommers L. E.* Humic and fulvic acid fractions from sewage sludges and sludge-amended soils. *Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings*. MacCarthy P., Clapp C. E., Malcolm R. L., Bloom P. R. (Ed.). *ASA, Madison, WI*. 1990, P. 203–220.
 30. *Zykova I. V.* Conditioning of activated sludge and sewage waste from heavy metals. Abstract of thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Chemical Science, *St. Petersburg State University of technology and design*. St. Petersburg, Russia, 2008. (In Russian).
 31. *Subramanian S. B., Yan S., Tyagi R. D., Surampalli R. Y.* Characterization of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from both sludge and pure bacterial strains isolated from wastewater sludge for sludge dewatering. Abstract of *Conference, Proceedings on Moving Forward Wastewater Biosolids Sustainability: Technical, Managerial, and Public Synergy*, *New Brunswick, Canada*. 24–27 June 2007.
 32. *Urbain V., Block J. C., Manem J.* Bioflocculation in activated sludge: an analytical approach. *Water. Res.* 1993, 27(5), 829–838.
 33. *Vladychenski S. A.* Colloidal and chemical properties of the activated sludge of wastewater. *Colloidniy Zh.* 1947, 9(1), 23–28. (In Russian).
 34. *Nikovskaya G. N., Ul'berg Z. R., Borisova E. N., Strizhak N. P.* Sorption of copper and strontium ions and fulvinate and citrate complexes from aqueous solutions by flocculating micrococenosis. *Colloidniy Zh.* 2004, 66(5), 557–561. doi: 10.1023/B:COLL.0000043837.68038.7f.
 35. *Kalinichenko K. V., Nikovskaya G. N., Ulberg Z. R.* Changes in the surface properties and stability of biocolloids of a sludge system upon extraction of heavy metals. *Colloidniy Zh.* 2013, 75(3), 274–278. doi: 10.1134/S1061933X13020087.
 36. *Nikovskaya G. N., Kalinichenko K. V., Boyko Y. P.* The change in activated sludge surface properties after heavy metals leaching. *J. Water Chem. Technol.* 2013, 35(4), 177–182. doi: 10.3103/S1063455X13040061.
 37. *Frolov Yu. G.* Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. *Moscow: Khimiya*. 1982. 400 p. (In Russian).
 38. *Kuhn S. P., Pfister R. M.* Adsorption of mixed metals and cadmium by calcium-alginate immobilized *Zoogloea ramigera*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1989, 31(5–6), 613–618. doi: 10.1007/BF00270805.
 39. *Boreckaya M. A., Kozlova I. P.* Influence of the biofilm biopolymers on the microbial corrosion of the low-carbon steel. *Mikrobiol. Zh.* 2007, 69(4), 40–44. (In Russian).

40. Pirog T. P., Grinberg T. O., Malashenko Yu. R. Strategy of obtaining microbial exopolysaccharides possessing stable preset properties. *Mikrobiol. Zh.* 2002, 64(3), 81–94. (In Russian).
41. Grechushkina N. N. Preparation of biologically active substances, and the individual components of the microbial cells. Polysaccharides. *Industrial microbiology*. Egorov N. S. (Ed.). Moscow: Vysshaya shkola. 1983, P. 389–399. (In Russian).
42. Kalinichenko K. V., Nikovskaya G. N., Ulberg Z. R. Bioextraction of heavy metals from colloidal sludge systems. *Colloid. J.* 2012, 74(5), 553–557. doi: 10.1134/S1061933X12050043.
43. Nikovskaya G. N., Kalinichenko K. V. Bioleaching of heavy metals from sludge after biological treatment of municipal effluent. *J. Water Chem. Technol.* 2013, 35(2), 80–85. doi: 10.3103/S1063455X13020069.
44. Park C., Novak T. Characterization of activated sludge exocellular polymers using several cation-associated extraction methods. *Water Res.* 2007, 41(8), 1679–1688.
45. Novakov A. I., Navrockiy A. V., Dryabina S. S., Malysheva J. I., Makeev C. M., Starovoitova Ya. M., Novakov I. A. Study of cationic polyelectrolytes flocculation action by the methods of dispersion analysis. *Zh. Prikladnoy Khimii.* 2000, 73(12), 1940–1944. (In Russian).
46. Uriev N. B., Kuchin I. V. Physicochemical dynamics of disperse systems. *Russ. Chem. Rev.* 2004, 73(1), 37–58.
47. Ahalya N., Ramachandra T. V., Kanamadi R. D. Biosorption of heavy metals. *Res. J. Chem. Environ.* 2003, 7(4), 71–79.
48. Narasimhulu K. Removal of heavy metals from waste water treatment plant of Niir Warangal by biomass of *Pseudomonas* species. *Sci. Technol.* 2012, 2(2), 41–48.
49. Gadd G. M. Transformation and mobilization of metals, metalloids, and radionuclides by microorganisms. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. Violante A., Huang P. M., Gadd G. M. (Ed). *New Jersey: John Wiley & Sons.* 2007, P. 53–96.
50. Fiore M. F., Trevors J. T. Cell composition and metal tolerance in cyanobacteria. *BioMetals.* 1994, 7(2), 83–103.
51. Nikovskaya G. N., Ul'berg Z. R., Strizhak N. P. Colloidal regularities of the interaction between uranium (VI) and cells of metal-resistant *Bacillus cereus* AUMC 4368 bacterial culture. *Colloid J.* 2002, 64(2), 172–177. doi: 10.1023/A:1015296726262.
52. Gonzalez-Munoz M. T., Merroun M. L., Omaz B., Arias J. M. Biosorption of uranium by *Myxococcus xanthus*. *Intern. Biodeterior. Biodegrad.* 1997, 4(2), 107–114. doi: 10.1016/S0964-8305(97)00041-3.
53. Tsezos M. Recovery of uranium from biological adsorbents — desorption equilibrium. *Biotechnol. Bioengin.* 1984, 26(1), 973–981. doi: 10.1002/bit.260260823.
54. Korenevskiy A. A., Karavaiko G. I. Sorption of molybdenum by biomass of microorganisms. *Mikrobiologiya.* 1993, 62(4), 709–715. (In Russian).
55. Murthy S., Bali G., Sarangi S. K. Biosorption of lead by *Bacillus cereus* isolated from industrial effluents. *Brit. Biotechnol. J.* 2012, 2(2), 73–84.
56. Hammami A., Gonzalez F., Ballester A. Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics. *J. Environ. Manag.* 2007, 84(4), 419–426. doi: 10.1016/j.jenvman.2006.06.015.
57. Malakootian M., Toolabi A., Moussavi S. Gh., Ahmadian M. Equilibrium and kinetic modeling of heavy metals biosorption from three different real industrial wastewaters onto *Ulothrix Zonata* algae. *Austr. J. Bas. Appl. Sci.* 2011, 5(12), 1030–1037.
58. Bich G., Best Jh., Brayerly K., Jones J. *Biotechnology. Principles and applications.* Moscow: Mir, 1988. 480 p. (In Russian).
59. Flemming C. A., Ferris F. G., Beveridge T. J. Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacterial wall-clay composites. *Appl. Environ. Microbiol.* 1990, 56(10), 3191–3203.
60. Ianeva O. D. Mechanisms of bacteria resistance to heavy. *Mikrobiol. Zh.* 2009, 71(6), 54–65. (In Russian).
61. Aksu Z., Kutsal T., Gun S., Haciosmanoglu N., Gholaminejad M. Investigation of biosorption of Cu (II), Ni (II) and Cr (VI) ions to activated sludge bacteria. *Environ. Technol.* 1991, 12(10), 915–921.
62. Sencova O. Yu., Maximov V. N. The effect of heavy metals on microorganisms. *Uspehi Mikrobiologii.* 1985, N. 20, 227–252. (In Russian).
63. Xu H., Tay J.-H., Foo S.-K. Removal of dissolved copper (II) and zinc (II) by aerobic granular sludge. *Water Sci. Technol.* 2004, 50(9), 155–160.
64. Pirt S. Jh. Principles of microbe and cell cultivation. Moscow: Mir. 1978. 331 p. (In Russian).
65. Sillen L. G., Martell A. E. Stability constants and metal ion complexes. *Leningrad: Chemical Society.* 1964. 754 p.
66. Kumok V. N., Kuleshova O. M., Karabin L. A. Solubility product constant. *Novosibirsk: Nauka.* 1983. 267 p. (In Russian).
67. Lurie Yu. Yu. Handbook of analytical chemistry. Moscow: *Chimia.* 1971. 456 p. (In Russian).
68. Groudev S. N. Microbial detoxification of heavy metals in soil. *Mineralia Slovaca.* V. 28, P. 827–834.
69. Gomez C., Bosecker K. Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Tiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. *Geomicrobiol. J.* 1999, V. 12, P. 233–243. doi: 10.1080/014904599270613.

70. Verekh-Bilousova K. Y. Ecologically safe lixiviating of metals from the rock dumps of the coal mining. Abstract of thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Candidate in Science (Engineering), *Ecological Academy postgraduate education and management*, Kyiv, Ukraine, 2012. (In Ukrainian).
71. Diels L., De Smet M., Hooyberghs L., Corbisier P. Heavy metals bioremediation of soil. *Mol. Biotechnol.* 1999, 12(2), 149–158. doi: 10.1385/MB:12:2:149.
72. Nikovskaya G. N., Ul'berg Z. R., Koval' L. A. Colloidochemical processes in the biotechnology of heavy metal removal from the soil. *Colloid J.* 2001, 63(6), 750–754. doi: 10.1023/A:1013280105339.
73. Orlov D. S. Soil chemistry. *Moscow: Publisher Moscow State University.* 1992. 400 p. (In Russian).
74. Nikovska G. M., Borysova K. M., Ulberg Z. R. Method of soil structure improving. *Ukr. Patent 79013.* May 10, 2007. (In Ukrainian).
75. Industrial wastewater chemistry. Rubin A. (Ed.). *Moscow: Khimia.* 1983. 360 p. (In Russian).
76. Nikipelova E. M. Colloid-chemical properties of mud peloid systems and main concepts of its regulation. Abstract of thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Chemical Science. *F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS Ukraine.* Kyiv, Ukraine, 2011. (In Ukrainian).
77. Zykova I. V., Makashova T. G., Panov V. P. The possibility of heavy metals ions extracting from activated sludge at normal temperatures. *Zh. Prikladnoy Khimii.* 2001, 74(11), 1901–1904. (In Russian).
78. Soldatov V. S., Pyorushkina N. G., Horoshko I. G. Ionite soil. *Minsk: Nauka i technica.* 1978. 420 p. (In Russian).
79. Nikovskaya G. N., Godynchuk N. V., Samchenko J. M., Ulberg Z. R., Kernosenko L. A. Nanogel materials for artificial soil. *Material Science of Nanostructures.* 2012, (1), 46–53. (In Russian).
80. Kalinichenko K. V. Bioextraction of heavy metals from colloidal sludge systems with their utilization. Abstract of thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of Candidate in Chemical Science, *F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry of NAS Ukraine.* Kyiv, Ukraine, 2013. (In Ukrainian).

БИОТЕХНОЛОГІЯ УТИЛІЗАЦІЇ ОСАДІВ МУНІЦИПАЛЬНИХ СТИЧНИХ ВОД

Г. М. Ніковська
К. В. Калініченко

Інститут біоколоїдної хімії
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ

E-mail: KirKa_@bigmir.net

Аналіз інформації щодо кондиціонування забруднених важкими металами мулових осадів муніципальних стічних вод свідчить про актуальність цієї еколого-хімічної проблеми, і її вирішення може бути реалізовано в рамках біологічного процесу за участю гетеротрофних мікроорганізмів.

В огляді подано інформацію про поширення, токсичність, біохімію, мікробіологію і колоїдно-хімічні властивості мулових осадів біологічного очищення муніципальних стічних вод. Ці осади містять вітаміни, амінокислоти, органічні речовини, важкі метали (мікро- і макроелементи), тому найбільш доцільно утилізувати їх як добрива після часткового видалення важких металів. З огляду на це розглянуто взаємодію важких металів з компонентами мулового осаду, сучасні методи їх видалення з біоколоїдних систем та біотехнології конверсії мулових відходів у добриво, що ґрунтуються на активізації життєдіяльності мулових біоценозів.

Ключові слова: активний мул, важкі метали, сорбція, десорбція, добриво.

BIOTECHNOLOGY OF UTILIZATION OF MUNICIPAL WASTEWATER SEDIMENTS

G. N. Nikovskaya
K. V. Kalinichenko

Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

E-mail: KirKa_@bigmir.net

Analysis of information on air-conditioning contaminated with heavy metals sludge municipal wastewater points to the actual ecological and chemical problem and its solution could be implemented within the framework of the biological process involving heterotrophic microorganisms.

Information on the spread, toxicity, biochemistry, microbiology, colloidal and chemical properties of sludge sediments of municipal wastewater biological treatment is given in the review. These sediments contain vitamins, amino acids, organic matter, heavy metals (micro- and macroelements). Therefore the most rational approach to sludge wastes utilization is their use as an agricultural fertilizer after partial removal of heavy metals. Hence, the interaction of sludge components with heavy metals, modern methods of their removing from biocolloidal systems and biotechnologies of conversion of sludge wastes into fertilizer based on the enhancing of vital ability of sludge biocenoses are discussed.

Key words: active sludge, heavy metals, sorption, desorption, fertilizer.