

УДК 628.31:579.66

¹Н.А. Ибрагимова*, ²Н.Е. Козычев, ²Б. Сембаева, ³Н.А. Кенжебаев

¹РГП «Научный центр противоиных препаратов», Казахстан, г. Алматы

²Казахстанско-Немецкий Университет, Казахстан, г. Алматы

³Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: nailya_ibragim@list.ru

Современные методы ремедиации сточных вод

Проведен аналитический обзор зарубежных литературных источников, посвященных современным направлениям ремедиации сточных вод. Систематизированы наиболее перспективные способы, среди которых приоритетными являются использование микроорганизмов, сорбция на основе продуктов естественного происхождения и наноматериалы.

Ключевые слова: сточные воды, биоремедиация, микроорганизмы, консорциум, растения, растительные отходы, наноматериалы.

N.A. Ibragimova, N.E. Kozychev, B. Sembaeva, N.A. Kenzhebaev

Modern methods of waste water remediation

An analytical review of foreign literature dedicated to the contemporary trends in remediation of waste water was carried out. The most promising ways were systematized, among which are the use of microorganisms, sorption, based on natural products and nanomaterials.

Keywords: waste water, bioremediation, microorganisms, consortium, plants, plant wastes, nanomaterials.

Н.А. Ибрагимова, Н.Е. Козычев, Б. Сембаева, Н.А. Кенжебаев

Ағынды су ремедиациясының қазіргі әдістері

Ағынды су ремедиациясының қазіргі бағыттарына арнаулы шетелдік әдебиеттерінің талдағыш шолуы өткізілген. Ең перспективалы әдістер, олардың ішінде микроорганизмдерді қолдану, табиғи өнімдері арқылы сорбция және наноматериалдар жүйеленген.

Түйін сөздер: ағынды су, биоремедиация, микроорганизмдар, консорциум, өсімдіктер, өсімдік қалдықтары, наноматериалдар.

Нарастающее антропогенное воздействие приводит к прогрессирующему ухудшению качества окружающей среды. Одними из способов восстановления объектов окружающей среды являются использование методов биологической очистки, физической и химической сорбции, наноматериалов.

В биоремедиации обычно используют микроорганизмы (бактерии, грибки, дрожжи и водоросли), хотя возможно и применение высших растений [1-4].

Известно, что микроорганизмы могут разлагать органические остатки, при этом целенаправленное их введение может повышать естественные процессы самоочищения. В настоящее время новые подходы биоремедиации возникают на основе достижений в области молекулярной биологии и биотехнологии. В последнее время разработаны методы скрининга организмов, способных разлагать конкретные отходы. Так, для биоремедиации сточных вод был создан микробный консорциум из трех штаммов грибов

белой гнили (WRF изолят – WR 3), *Pseudomonas sp.* и *Aspergillus sp.*, которые изолировали из сточных вод. Консорциум всех штаммов показал значительное улучшение цветности сточных вод до 85,4%, уменьшал концентрацию растворенных сульфитов на 98,8%, сульфатов на 54,5%, химическое потребление кислорода (ХПК) на 57,5% и биологическое потребление кислорода (БПК) на 55,2% в течение 15 дней инкубации [5].

Сульфатредуцирующий бактериальный консорциум, выделенный из сточных вод, способен удалять полиароматические углеводороды (ПАУ) до 74% путем биodeградации и около 20% через испарение. Оптимальными условиями для биodeградации ПАУ являются pH от 4,0 до 6,5, концентрация этанола меньше 35 мг/л и биомассы более 65 мг/л [6].

В результате щелочной экстракции пшеничной соломы образуется бумажная пульпа (черный щелок), которая, попадая в сточные воды, приводит не только к увеличению pH среды от 11,0 до 13,0, но и к возрастанию ХПК выше 100 000 мг/л. Основную вклад в высокие значения ХПК вносят лигнин, гемицеллюлоза и целлюлоза. На основе выделенных 11 штаммов микроорганизмов (роды *Halomonas* и *Bacillus*) из сточных вод целлюлозной фабрики был создан консорциум для ремедиации черного щелока [7].

Проблема загрязнения вод фенольными отходами является актуальной для территории Казахстана, так как они являются одними из основных классов ксенобиотиков промышленных процессов, таких, как нефтедобыча. Установлена потенциальная активность γ -протобактерий и цитофага-флавобактерии для ремедиации воды, загрязненной фенолами [8].

Spirulina sp. (*Oscillatoriaceae*) способна адсорбировать значительное количество свинца и цинка из водных растворов, удаляя 90% Pb^{2+} и 89% Zn^{2+} в течение 15 минут после добавления водоросли. Отчетливая связь между pH водного раствора металла и связывание Pb^{2+} спирулиной наблюдается при pH 2-5, 5-9 и 9-12. Сорбция ионов тяжелых металлов водорослью носит двухступенчатый характер: сначала ион металла физико-химически распределяется на поверхности клетки (пассивный транспорт) и потом проникает через клеточную мембрану (активный транспорт) [9].

Выделено и идентифицировано 13 штаммов бактерий из сточных вод устойчивых к цинку,

свинцу, хрому и кадмию. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) составляла от 100 до 1500 мкг/мл. Среди этих металл-резистентных штаммов 77% составляли грамм-отрицательные и 23% грамм-отрицательные [10].

Воды пивоваренных заводов могут быть использованы для очистки сточных вод с высоким содержанием хрома. Так, установлено, что 15 г/л дрожжевых клеток могут удалить до 33% хрома, содержащегося в воде [11].

Aspergillus lentulus может удалять хром на 79%, медь на 78%, свинец на 100% и никель на 42% при их наличии в сточных водах по отдельности. При комбинированном присутствии этих металлов в сточных водах также отмечаются положительные результаты. *Aspergillus lentulus* удаляет хром на 71%, медь на 56% и свинец на 100% [12].

Chlamydomonas mexicana уменьшает концентрацию азота (62%), фосфора (28%) и неорганического углерода (29%) в сточных водах. Кроме того, микроводоросль характеризуется высоким содержанием липидов (33±3%), среди которых преобладают пальмитиновая, линолевая, α -линоленовая и олеиновая жирные кислоты. Так, *Chlamydomonas mexicana* является перспективной для одновременного удаления биогенных веществ из сточных вод и получения биодизеля [13].

Нарастающий уровень эндокринных нарушений водных организмов связывают с поступлением в водные экосистемы синтетического эстрогена 17 α -этинилэстрадиола. Выделенные из активного ила микроорганизмы (*B.subtilis*, *P.aeruginosa*, *P.putida*, *R.equi*, *R.erythropolis*, *R.rhodochrous*, *R.zopfii*) обладают способностью удалять 17 α -этинилэстрадиол. *R.rhodochrous* проявлял наибольшую активность и полная деградация эстрогена достигалась через 48 часов. Не отмечалось аддитивного или синергетического эффекта с сочетанием бактериальных культур [14].

Перифитон, благодаря своей приуроченности к субстрату, играет первостепенную роль при оценке качества воды и позволяет судить о ее среднем загрязнении за определенный промежуток времени. Двустворчатые моллюски (*Corbicula fluminea*) перифитона и собственно перифитон могут быть биоиндикаторами загрязнения водоемов кадмием и цинком. В теле двустворчатого моллюска аккумулируется 80,6 мг

кадмия, а в биопленке – до 861,2 мкг. Уровень цинка достигает в теле моллюска 2,0 мг и в биопленке – 21,3 мг. Низкое содержание металлов в моллюске связано с температурным режимом водоема. Показано, что, если температура водоема падает до 6С° и ниже, то моллюски уже не способны накапливать металлы [15].

Комплексная фиксированная форма активного ила является модификацией обычного активного ила, состоящая из биопленки и факторов роста. В процессе изучения эффективности очищения промышленных стоков установили, что основную долю составляли *Proteobacteria* рода *Firmicutes* и *Pseudomonas* [16].

Pleurotus citrinopileatus проявляет наилучшую активность при деградации сахарного жома, если последний был подвергнут обработке горячей водой. Гриб разрушает лигнин, целлюлозу, гемицеллюлозу и как результат снижение содержания углерода в жоме, которые идут на постройку собственно плодового тела гриба. С течением времени уровень углерода снижается, однако в среде возрастает содержание азота. Выявлена положительная корреляция между снижением уровня углерода сахарного жома и ферментативной системой гриба (целлюлазы, ксиланазы, лакказы и полифенолоксидазы). Во время роста мицелия гриба идет быстрее деградации лигнина, наоборот, во время плодоношения – целлюлозы и гемицеллюлозы [17].

Инкапсулированные на гидрогели диоксида кремния грибы *Rhizopus oryzae* и *Pleurotus sajor* были добавлены в сточные воды целлюлозного комбината на 29 дней при 28 ° С. Оба вида грибов улучшали качественные и количественные характеристики сточных вод: цветность улучшалась на 56%, химическая потребность в кислороде сокращалась на 65% и уменьшался уровень органических соединений на 72-79% [18].

Перспективной технологией фиторемедиации является использование декоративных растений, широко используемых в цветоводстве, в качестве восстановления тяжелых металлов загрязненных почв и вод. Такие виды растений, как подсолнечник (*Helianthus Annuus*), ноготки (*Caléndula officínalis*), бархатцы раскидистые (*Tagetes patula*) и гребень петушиный (*Celocia cristata*), выросшие на почве, загрязненной промышленными сточными водами и сточными водами, содержащими различные металлы (Ca²⁺, Cr (VI), Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺), накапливают

эти металлы в различных частях. Так, наибольшее накопление происходит в корне, листве, стволе и цветке [19].

Установлена положительная корреляция накопления азота и фосфора в тканях растений рода *Плевел* с производством биомассы и мощностью очистки воды. В исследованиях были использованы 12 сортов и только 3 сорта уменьшали проявление эвтрофикацию водоема. Эффективность удаления азота и фосфора варьировала от 52,2% до 73,8% и 75,1% до 84,8%, соответственно. После 162 дней наблюдения биомасса увеличивалась с 321,5 до 922,8 г / м² [20].

Кактус *Nopalea cochenillifera Salm. Dyck* и его клеточная культура преобразует текстильные красители, в том числе токсический реактивный красный HE7B, в неопасные метаболиты. Реактивный красный HE7B трансформируется через активацию внутриклеточной ферментативной системы. Так, уровень лакказы повышается на 687%, тирозиназы на 219%, азоредуктазы на 144% и 2,6-дихлорфенолиндофенола редуктазы на 167% [21].

Биотехнологический подход применен для уменьшения содержания фенолов в сточных водах оливкового завода с использованием трансгенных растений табака *Nicotiana tabacum*. Выделен из вешенки обыкновенной *Pleurotus ostreatus* ген cDNA лакказы, который введен в геном табака. В результате получен рекомбинантный фермент секретируемый в ризосфере корня растения, в результате удалось сократить общее содержание фенола до 70% [22].

В результате получения пробок для бутылок вина остаются частицы размером 0.25-0.42 мм, проявляющие высокую сорбционную и десорбционную активность при загрязнении воды смесью ПАУ. Химический состав частиц представлен клеточными компонентами – суберином (38,5%) и лигнином (31,6%). На высокую эффективность сорбента указывает то, что около 80% адсорбции происходит в течение первых двух минут с момента введения сорбента. Самое высокое сродство адсорбции было выявлено для пирена, антрацена и фенантрена. Исследования показывают, что десорбция имеет высокую степень необратимости для всех ПАУ, и особенно для ПАУ с высокой молекулярной массой. Показано, что количество остатков пробки, необходимого для связывания загрязненной воды ПАУ,

в 15 раз меньше количества других известных материалов (например, опилок древесины) [23].

Добавление углеродных материалов, таких, как растительные отходы (опилки и шелуха риса), обезвоженный остаток компоста, повышает содержание влаги и соотношение C/N (углерод/азот). Результаты показали, что концентрации хрома и кадмия уменьшались при добавлении растительных отходов цинка и никеля в опилках. Оптимальные условия для компостирования осадков в резервуарах сточных вод: на каждый килограмм компоста требуется 350 г опилок, 470 г листьев и 388 г рисовой шелухи [24].

Известно, что избыточное содержание фосфора в воде озер и рек является одной из главных проблем качества воды. При этом, использование натуральных отходов или побочных материалов промышленных процессов может выступать эффективным средством для удаления избыточного фосфора в воде. Преимущества использования таких материалов связано с их низкой стоимостью, наличием в большом количестве, не требует подготовки, особенно по сравнению с искусственными материалами, таких, как ионообменные смолы и полимерные адсорбенты. В качестве теста была использована вода поверхностных водоемов, которая имела общую концентрацию P 132-250 мкг/л и концентрацию общего органического углерода 15-32 мг/л. Было показано, что использованием квасцов шлама нанокомпозита – гибридным анионом с оксидом железа – достигается эффективное удаление фосфора и минимизация нежелательных вторичных изменений химического состава воды [25].

Известно, что лекарственные препараты могут не удаляться в процессе очистки сточных вод, их компоненты обнаруживаются повсеместно в воде и донных отложениях. После использования растворенного воздуха и окисления озоном фармацевтические сточные воды удовлетворяют стандартам качества воды для сточных вод. В зависимости от конкретных лекарственных препаратов может быть эффективным только один из способов. Например, при использовании озона удаляется из сточных вод до 95% ибупрофен, в то время как скорость удаления безафибрат находится в диапазонах между 50% и 90% [26].

В настоящее время новый класс наноматериалов – наноклей или органоклея, относящиеся к

гибридным органо-неорганическим наноматериалам, все чаще используются для устранения загрязненных почв и сточных вод. Установлена взаимосвязь между поверхностным зарядом наноклея бентонита Arquad® 2HT-75 и способности к восстановлению органических загрязнителей, таких, как фенол и р-нитрофенол. Конформация молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) в бентоните становится более регулярной, упорядоченной и твердой. Это приводит к формированию положительного Z-потенциала на поверхности органобентонита, что способствует сорбции [27].

Исследовано нановещество железа для удаления тяжелых металлов из сточных вод. Было определено, что удаление тяжелых металлов зависит от pH сточных вод. Наилучший эффект достигается при кислой среде (pH=2) [28].

Применение синтетического гидроксипатита (ГА) и природных фосфоритов (ФАП) приводит к уменьшению растворимых в воде металлов Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} примерно на 84-99%. Причем, наибольшую активность проявляют ГА для иммобилизации тяжелых металлов. ГА и ФАП снижают концентрацию этих металлов в воде и почве, что сводит к минимуму подкисления почвы и потенциального риска развития эвтрофикации [29]. Показана эффективность использования наногидроксипатита для удаления Cr (VI) из водного раствора, в основе адсорбции лежит хемосорбция [29].

Установлена эффективность использования витамина С при добавлении в загрязненную воду Cr (VI). Витамин С является важнейшим биологическим восстановителем в организме человека и животных. Эффективность преобразования Cr (III) составила 89% при массовой концентрации витамина С 80 мг/л в течение 60 минут, и почти 100% при массовой концентрации – 100 мг/л [30].

Макропористый полистирол дивинилбензол смолы Amberlite XAD-4 – эффективный адсорбент металлов. Однако его эффективность увеличивается при совместном использовании алифатических аминов для удаления хрома (VI) сточных вод кожевенного завода [31].

Была проведена оценка коагуляционного эффекта соединений хлорида железа, сульфата алюминия, гидрооксидхлорида алюминия и полиалюминиевого сульфата на химические показа-

тели воды. Исследования установили, что наилучшие показатели были у гидрооксихлорида алюминия: возросло химическое потребление кислорода (ХПК) на 98% и биологическое потребление кислорода (БПК₅) на 95% [32].

Положительно зарекомендовал себя метод фотокатализа в устранении опасности воздействия сточных вод и продуктов их естественного разрушения [33].

На основе изучения приведенных литературных источников, опубликованных за последние годы, можно утверждать, что наибольшее число исследований посвящено биологической ремедиации сточных вод, которая, может выступать важным дополнением к химическим или физическим методам. Следует отметить, что нарастают также разработки перспективных наноматериалов для очистки загрязненной воды.

Литература

- 1 Ahluwalia S.S., Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater // *Bioresour Technol.* – 2007. – №98. – P.2243–2257.
- 2 Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., Marhaba TF. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera* // *Bioresour Technol.* – 2006. – №97. – P.2321–2329.
- 3 Zouboulis AI, Loukidou MX, Matis KA. Biosorption of toxic metals from aqueous solution by bacterial strains isolated from metal-polluted soils // *Process Biochem.* – 2004. – №39. – P.909–916.
- 4 Oswald W.J. My sixty years in applied algology // *J. Appl. Phycol.* – 2003. – №15. – P.99–106.
- 5 Saha B.K., Parani K. Bioremediation of distillery effluent by a consortium of microbial isolates // *J. Environ. Sci. Eng.* – 2011. – №1. – P.123–128.
- 6 Kumar M., Wu P.C., Tsai J.C., Lin J.G. Preparation and application of the titania sol-gel coated anodized aluminum // *Biodegradation of soil-applied polycyclic aromatic hydrocarbons by sulfate-reducing bacterial consortium* // *Talanta.* – 2009. – №4. – P.1285–1289.
- 7 Chunyu Y., Guangchun C., Li Y. A Constructed Alkaline Consortium and Its Dynamics in Treating Alkaline Black Liquor with Very High Pollution Load* // *PLoS ONE.* – 2008. – №3. – P.3777.
- 8 Andrew S. Whiteley and Mark J. Bailey Bacterial Community Structure and Physiological State within an Industrial Phenol Bioremediation System // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2000. – №6. – P. 2400–2407.
- 9 Kumar R., Chaudhary G., Singh Ahluwalia S. and Goyal D. Biosorption of Pb²⁺ and Zn²⁺ by Non-Living Biomass of *Spirulina* sp. // *J. Microbiol.* – 2010. – №4. – P. 438–442.
- 10 Yamina B., Tahar B., Marie Laure F. Isolation and screening of heavy metal resistant bacteria from wastewater: a study of heavy metal co-resistance and antibiotics resistance // *Water Sci. Technol.* – 2012. – №10. – P. 2041–2048.
- 11 Chang S.Y., Sun J.M., Song S.Q., Sun B.S. Utilization of brewery wastewater for culturing yeast cells for use in river water remediation // *Environ. Technol.* – 2012. – 33(4-6). – P. 589–595.
- 12 Chang S.Y., Sun J.M., Song S.Q., Sun B.S. Utilization of brewery wastewater for culturing yeast cells for use in river water remediation // *Environ. Technol.* – 2012. – 33(4-6). – P. 589–595.
- 13 Abou-Shanab R.A., Ji M.K., Kim H.C., Paeng K.J., Jeon B.H. Microalgal species growing on piggery wastewater as a valuable candidate for nutrient removal and biodiesel production // *J. Environ. Manage.* – 2012. – Vol.115. – P.257–264.
- 14 Larcher S., Yargeau V. Biodegradation of 17 α -ethinylestradiol by heterotrophic bacteria // *Environ Pollut.* – 2013. – Vol.173. – P.17–22.
- 15 Arini A., Baudrimont M., Feurtet-Mazel A., Coynel A., Blanc G., Coste M., Delmas F. Comparison of periphytic biofilm and filter-feeding bivalve metal bioaccumulation (Cd and Zn) to monitor hydrosystem restoration after industrial remediation: a year of biomonitoring // *J. Environ. Monit.* – 2011. – Vol.13. – №12. – P.3386–3398.
- 16 Li C., Li X.L., Ji M., Liu J. Performance and microbial characteristics of integrated fixed-film activated sludge system treating industrial wastewater // *Water Sci. Technol.* – 2012. – №12. – P. 2785–2792.

- 17 Pandey V.K., Singh M.P., Srivastava A.K. Biodegradation of sugarcane bagasse by *Pleurotus citrinopileatus* // *Cell. Mol. Biol.* – 2012. -№1. – P. 8-14.
- 18 Duarte K., Justino C.I., Pereira R., Panteleitchouk T.S., Freitas A.C., Rocha-Santos T.A., Duarte A.C. Removal of the organic content from a bleached kraft pulp mill effluent by a treatment with silica-alginate-fungi biocomposites // *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2013;48(2):166-72.
- 19 Chatterjee S., Singh L., Chattopadhyay B., Datta S., Mukhopadhyay S.K. A study on the waste metal remediation using floriculture at East Calcutta Wetlands, a Ramsar site in India *Environ Monit Assess* // *Environmental Monitoring and Assessment* – 2011. – Vol.178. -№ 1-4. – P. 361-371.
- 20 Olivella M.À., Jové P., Oliveras A. The use of cork waste as a biosorbent for persistent organic pollutants-Study of adsorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons // *J. Environ. Sci. Health.* – 2011. – Vol.46. -№8. – P.824-832.
- 21 Adki V.S., Jadhav J.P., Bapat V.A. Exploring the phytoremediation potential of cactus (*Nopalea cochenillifera* Salm. Dyck.) cell cultures for textile dye degradation // *Int. J. Phytoremediation.* – 2012. -№6. –P.554-569.
- 22 Chiaiese P., Palomba F., Galante C., Esposito S., De Biasi M.G., Filippone E. Transgenic tobacco plants expressing a fungal laccase are able to reduce phenol content from olive mill wastewaters // *Int. J. Phytoremediation.* – 2012. -№9. – P835-844.
- 23 Alidadi H., Najafpoor A.A., Parvaresh A. Determination of carbon/nitrogen ratio and heavy metals in bulking agents used for sewage composting // *Dose Response.* – 2008. – №4. – P.383-396.
- 24 Boyer T.H., Persaud A., Banerjee P., Palomino P. Comparison of low-cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water // *Water Res.* – 2011. – Vol. 45. -№16. – P.4803-4814.
- 25 Sarkar B., Megharaj M., Xi Y., Naidu R. Structural characterisation of Arquad® 2HT-75 organobenzenites: surface charge characteristics and environmental application // *J. Hazard. Mater.* – 2011. -№15. – P.155-161.
- 26 Choi M., Choi D.W., Lee J.Y., Kim Y.S., Kim B.S., Lee B.H. Removal of pharmaceutical residue in municipal wastewater by DAF (dissolved air flotation)-MBR (membrane bioreactor) and ozone oxidation // *Water Sci. Technol.* – 2012. -№12. – P.2546-2555.
- 27 Chen S.Y., Chen W.H., Shih C.J. Heavy metal removal from wastewater using zero-valent iron nanoparticles // *Water Sci. Technol.* – 2008. – №.10.- P.1911-1916.
- 28 Mignardi S., Corami A., Ferrini V. Evaluation of the effectiveness of phosphate treatment for the remediation of mine waste soils contaminated with Cd, Cu, Pb, and Zn // *Chemosphere.* – 2012. -№4. -P354-360.
- 29 Asgari G., Rahmani A.R., Faradmal J., Seid Mohammadi AM. Kinetic and isotherm of hexavalent chromium adsorption onto nano hydroxyapatite // *J. Res. Health. Sci.*- 2012 . №12. – Vol. 1. – P. 45-53.
- 30 Yong Liu, Xin-hua Xu, Ping He Remediation of Cr(VI) in solution using vitamin C // *J. Zhejiang. Univ. Sci.* – 2005. -№6. –P. 540–542.
- 31 Kumar A.S., Rajesh N., Kalidhasan S., An enhanced adsorption methodology for the detoxification of chromium using n-octylamine impregnated // *J. Environ. Sci. Health.* – 2011. Vol.46. -№13. – P.1598-1610.
- 32 Pavon-Silva T., Pacheco-Salazar V., Carlos Sanchez-Meza J., Roa-Morales G., Colin-Cruz A. Physico-chemical and biological combined treatment applied to a food industry wastewater for reuse- // *J. Environ. Sci. Health.* – 2009. – №1. – P.12-20.
- 33 Shinde S.S., Bhosale C.H., Rajpure K.Y. Hydroxyl radical's role in the remediation of wastewater // *J. Photochem. Photobiol. B.* – 2012.- №5. – Vol.116. – P. 66-74.