

УДК 614.087.12

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ КОМБИНИРОВАННОЙ СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ РЕМЕДИАЦИИ РАЗНЫХ ТИПОВ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Тихомирова Е.И., Трояновская Е.С., Третьякова С.Э., Веденева Н.В.

*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
Саратов, e-mail: ecology@sstu.ru*

В работе представлены данные комплексного исследования в лабораторных условиях эффективности использования сорбционной технологии для ремедиации разных типов почв. Дана оценка экологического состояния загрязненных почв в процессе ремедиации на основе химико-аналитического, экотоксикологического и микробиологического анализа. Использовали комбинации сорбентов: КАУ + клиноптилолит и КАУ + вермикулит. Установлено достоверное снижение концентраций ионов тяжелых металлов от исходных 100 ПДК до 1 и ниже в течение 30 суток. Уровень токсичности загрязненных почв коррелировал с остаточным содержанием ионов тяжелых металлов. Выявлены закономерности изменения качественного и количественного состава микроорганизмов экспериментальных проб почв в процессе ремедиации в зависимости от приоритетного загрязнителя и основных характеристик почв. Применение сорбентов способствовало увеличению количества микроорганизмов в исследуемых пробах почв уже на 7-е сутки ремедиации. Микробный состав почв восстанавливался к 30-м суткам наблюдения. Установлено, что большей эффективностью обладает комбинация сорбентов КАУ + клиноптилолит (соотношение 1:3).

Ключевые слова: сорбенты, почвы, загрязнение, тяжелые металлы, химико-аналитический контроль, токсичность, биотестирование, почвенное дыхание, микробиоценоз

EFFICIENCY OF THE COMPREHENSIVE SORPTION TECHNOLOGY FOR CLEANING SOILS CONTAMINATED WITH HEAVY METALS

Tikhomirova E.I., Troyanovskaya E.S., Tretyakova S.E., Vedeneva N.V.

Yuri Gagarin State Technical University, Saratov, e-mail: ecology@sstu.ru

The goal of our study was *in vitro* evaluation of the ecological state of various soil types contaminated with heavy metals. In the process of remediation, we used different combinations of sorbents. We assessed the ecological condition of soils on the basis of chemical, eco-toxicological and microbiological analyses. We found the significant decrease of heavy metal concentrations in experimental soil samples from original 100 MAC to the maximum permissible concentrations of one or below one after we have used the following combinations of sorbents: activated carbon + clinoptilolite, and activated carbon + vermiculite. We discovered the correlation of soil sample toxicity (accounted for by the residual content of heavy metals) to the test objects (*Chlorella vulgaris* Beijer, *Daphnia magna* Straus). We identified patterns of changes in the qualitative and quantitative compositions of soil microorganisms in experimental samples in the course of remediation depending on a priority pollutant and main soil characteristics. Application of these sorbents resulted in increased microorganism numbers in the studied samples of contaminated soil already on the 7th day. In our study, we observed the restoration of the numbers of dominant microbial species and increase in the numbers of actinomycetes in various soil types on the 30th day of observations. The most effective was the sorbent combination of activated carbon and clinoptilolite in the 1 to 3 ratio.

Keywords: sorbents, soils, pollution, heavy metals, chemical-analytical control, toxicity, bioassay, soil respiration, microbial communities

Почвенный покров является саморегулирующейся биологической системой, важнейшей частью биосферы в целом (Звягинцев, 1978; Бабьева, 1989; Вальков, 1995; Ананьева, 2007). Воздействие человека на почву – составная часть общего влияния человеческого общества на земную кору и ее верхний слой, на природу в целом.

Почва, в отличие от других компонентов природной среды, не только геохимически аккумулирует компоненты загрязнений, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Токсичные вещества постепенно накапливаются в почве. Это способствует изменению химического состава почв, нарушению единства геохимической среды и живых организмов (Андреюк, 1081;

Безуглова и др., 1999). Знание особенностей воздействия химических веществ на биологические процессы в почве и механизмов устойчивости почв и растений к загрязнению должно стать основой для разработки методов предотвращения негативных последствий загрязнения (Колесников, 2006).

Среди множества техногенных факторов, отрицательно воздействующих на почвенный покров, особое место занимает загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ), такими как цинк, свинец, кадмий (Алексеев, 1987; Орлов, 1991; Колесников, 2001; Казев, 2003; Латышевская, 2010). В почву тяжелые металлы (ТМ) поступают в различных формах: оксиды и различные соли, как растворимые, так и практически нерастворимые в воде (сульфиды, сульфаты, арсениты и др.). Попадая на поверхность почв,

ТМ могут либо накапливаться, либо рассеиваться в зависимости от характера геохимических барьеров, свойственных данной территории (Колесников и др., 2006; Денисова, 2010). В этой связи особенно остро стоит вопрос о способах очистки почв от ТМ.

В настоящее время активно решаются вопросы очистки почв от загрязненных ТМ в местах воздействия предприятий, особенно при значительном превышении ПДК. Наиболее перспективным является применение в таких случаях сорбционных технологий с использованием природных и синтетических сорбентов (Дубинин, 1998; Вальков, 2004; Тихомирова и др., 2011; Надин, 2011).

В связи с вышесказанным представляло интерес провести исследования в лабораторных условиях по оценке эффективности сорбционной технологии ремедиации почв, загрязненных ТМ, с использованием различных комбинаций природных сорбентов.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования являлись разные типы почв, отобранные в соответствии с ГОСТ 28168-89. С паспортизированных полей с каждых 40 га методом маршрутных ходов отбирали на глубину пахотного слоя (до 35 см) смешанные пробы. Чернозем типичный (Пч) отбирали с полей Балашовского района, каштановую почву (Пк) – Питерского района Саратовской области. Дерново-подзолистую почву (Пд-п) получили с полей Одинцовского района Московской области. Испытания проводились в весенне-летний период в статических условиях при средней температуре воздуха 22–25 °С, относительной влажности воздуха 30–45 %. Для лабораторных исследований использовали метод вегетационных сосудов (Атлавините, 1976). Для обеспечения 60 % влажности проводили увлажнение почвы при равномерном поливе; количество воды рассчитывали с учетом влагопотребления конкретного типа почв.

В качестве загрязнителей были использованы водорастворимые соли ТМ: сульфат никеля ($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), сульфат цинка (ZnSO_4), сульфат кадмия ($3\text{CdSO}_4 \cdot 78\text{H}_2\text{O}$) и ацетат свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 73\text{H}_2\text{O}$). Навески солей ТМ, соответствующие 100 ПДК металла, рассчитывали на количество почвы и вносили в виде раствора. На каждый загрязнитель делал 5 закладок по 3 кг почвы каждого типа (Пч, Пк, Пд-п). Затем в течение семи суток почвы выдерживали при фиксированной температуре для обеспечения процесса «старения».

После этого этапа вносили в сухом виде навески сорбентов: КАУ, клиноптилолит и вермикулит в различных соотношениях равномерно на всю поверхность почвы, после чего производили рыхление на всю глубину вегетационного сосуда. В течение всего периода лабораторных испытаний по мере необходимости проводили увлажнение почвы, рыхление осуществляли один раз в неделю. В качестве контроля использовали пробы всех типов загрязненных почв без внесения сорбентов.

Образцы почвы для лабораторно-аналитических исследований отбирали на 7, 14 и 30 сутки от момен-

та загрязнения. Лабораторно-аналитические, токсикологические, биохимические, микробиологические, экологические исследования и статистическая обработка результатов выполнены с использованием общепринятых методов.

Контроль остаточной концентрации ТМ в почве проводили в соответствии с методическими указаниями и РД (СанПиН 42-128-4433-87; ГОСТ 28168-89; РД 52.18.289-90; РД 52.18.156-99;), а также методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с ПНД Ф 14.1:2.214-06. Исследование выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки WFX-120.

Биотестирование почвенных проб осуществляли по стандартным методикам с помощью тест-объектов, принадлежащих к разным систематическим группам: *Chlorella vulgaris* Beijer (ФР.1.39.2004.01143), *Daphnia magna* Straus (ПНД Ф 14.1:2:4.12-06 (ПНД Ф Т 16.1:2:3:3.9-06)). Для получения сопоставимых результатов по итогам тестирования рассчитывали индекс токсичности оцениваемого фактора (ИТФ) (Кабилов, 1997).

Количественный и качественный состав микрофлоры почв изучали традиционными методами почвенной микробиологии; численность в почве бактерий (в том числе актиномицетов и спорообразующих) и микровицетов определяли методом посева почвенной суспензии на плотные питательные среды. Результаты оценивали по количеству колониеобразующих единиц (КОЕ) на чашках Петри и производили перерасчет на 1 г почвы. Учитывали морфологию колоний выросших бактерий по 9-ти общепринятым характеристикам. Из типичных колоний готовили мазки с окраской по общепринятым методикам (по Граму, Пешкову, Романовскому – Гимзе, Цилю – Нельсону, Гинсу – Бурри) с учетом тинкториальных свойств и морфологии клеток. Идентификацию микроорганизмов проводили с использованием стандартных методик и определителей (Гаузе и др., 1983; Берги, 1994). Обработку полученных данных проводили по общепринятым методикам с использованием t-критерия Стьюдента (Зайцев, 1991). Также использовали приложение Excel, Word из пакета Microsoft Office 2007, Statistica 6.0.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты химико-аналитического контроля показали стабильно высокое присутствие ТМ в контрольных пробах почв на протяжении 30 суток наблюдения. Сравнительный анализ динамики содержания ТМ в экспериментальных пробах почв в процессе ремедиации с использованием различных комбинаций испытуемых сорбентов показал высокую эффективность их использования. Так, на 7 сутки ремедиации содержание ТМ снижалось в среднем на 50 %, через 14 суток – на 75–80 %. К 30-м суткам в большинстве загрязненных проб почв отмечены остаточные количества металлов в пределах 1 ПДК и ниже. На рис. 1 представлена динамика остаточного содержания в черноземе типичном тяжелых металлов в процессе ремедиации по сорбционной

технологии. Анализ данных содержания ТМ в экспериментальных пробах с использованием различных комбинаций сорбентов позволил установить, что для почв, загрязнен-

ных никелем, более эффективной оказалась композиция сорбентов: КАУ + вермикулит независимо от типа почв; при загрязнении другими металлами – КАУ + клиноптилолит.

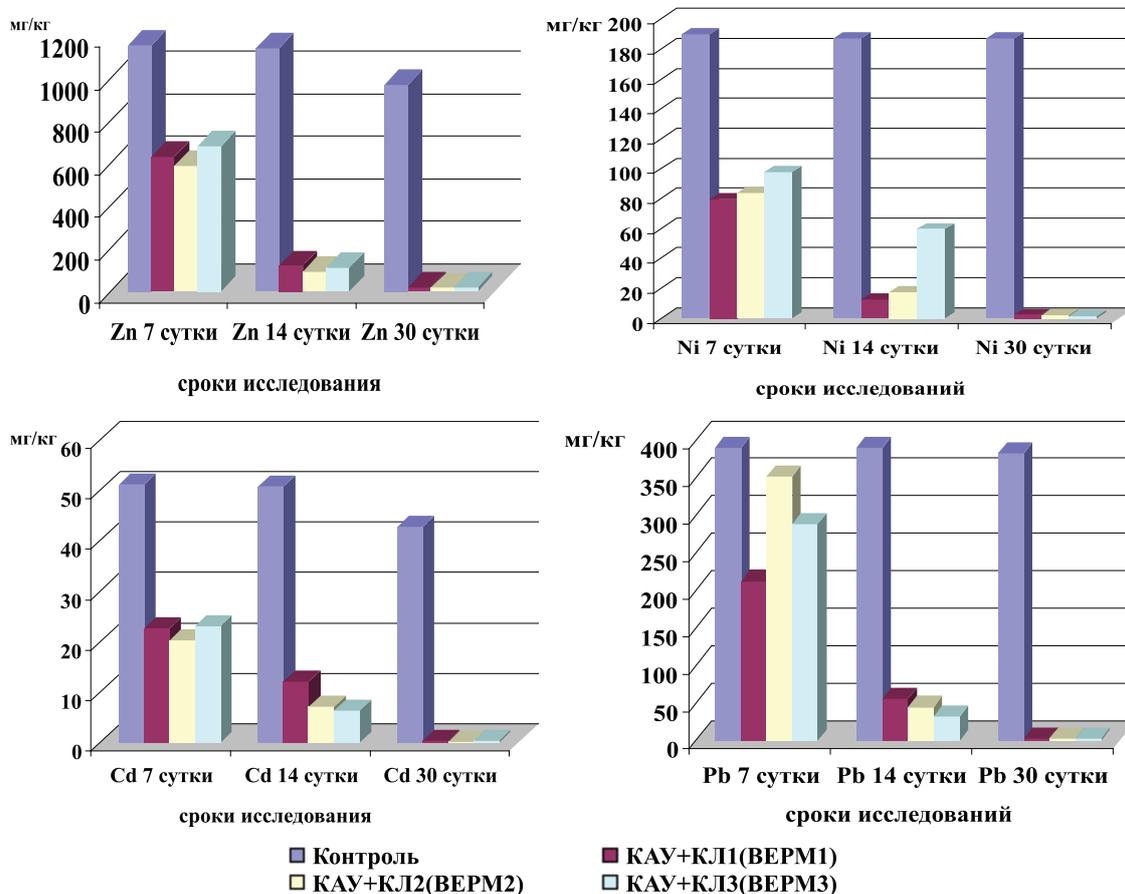


Рис. 1. Динамика остаточного содержания тяжелых металлов в пробах почвы чернозема обыкновенного в процессе ремедиации различными композициями сорбентов

Методами биотестирования экспериментальных проб почв в процессе ремедиации установлена высокая токсичность контрольных зараженных проб почв до 30 суток исследования. Токсичность экспериментальных проб почв, содержащих различные композиции сорбентов, при учете результатов на дафниях (ориентировочный ответ по типу «да – нет»), сохранялась в большинстве проб на 7 суток ремедиации и на 14 сутки – только в пробах всех типов почв, загрязненных кадмием, а также в отдельных пробах чернозема типичного и каштановой почвы, загрязненных цинком и свинцом. На 30-е сутки все экспериментальные пробы почв были не токсичными. При учете результатов на хлорелле была определена степень токсичности каждой пробы почв в динамике ремедиации, что позволило рассчитать индексы токсичности.

Проведение микробиологических исследований показало, что в пробах почв чернозема типичного восстановление уровня численности гетеротрофных бактерий в экспериментально загрязненных пробах до контрольных значений происходило на 30 сутки ремедиации (рис. 2), за исключением проб почв, загрязненных свинцом. Динамика изменения содержания гетеротрофных бактерий в экспериментально загрязненных пробах каштановой и дерново-подзолистой почвах была сходной в процессе ремедиации с использованием комбинаций сорбентов: постепенное восстановление уровня их численности к концу срока наблюдения и более низкие значения на 14 сутки по сравнению с показателями в пробах чернозема типичного.

При исследовании проб почв на наличие дрожжеподобных грибов было отмечено достаточно высокое их содержание

в изначально отобранных пробах (контроль 1). Динамика изменений их содержания в разных типах почв при загрязнении 100 ПДК ТМ была сходной: резкое снижение количества в течение недели и постепенное восстановление в процессе ремедиации. В пробах почв при загрязнении цинком и применении комбинаций сорбентов количество дрожжеподобных грибов даже увеличилось. В пробах загрязненной почвы без внесения сорбентов (контроль 2) было тоже отмечено незначительное увеличение количества микроорганизмов к концу срока наблюдения

Аналогичная ситуация отмечена и при изучении динамики содержания актиномицетов в загрязненных пробах почв в процессе ремедиации с использованием комбинаций сорбентов. На 7-е сутки численность микроорганизмов этой физиологической группы была в пределах значений контроля

№ 2. На 14-е сутки отмечено достоверное превышение этих показателей. На 30-е сутки ремедиации число актиномицетов было равным или превышало значения контроля 1 (исходные значения). Полученные результаты представлены на рис. 3 на примере проб каштановой почвы.

В процессе работы были изучены культурально-морфологические особенности выросших колоний бактерий, актиномицетов, дрожжеподобных и плесневых грибов; морфология клеток и их тинкториальных свойств при окраске мазков по общепринятым методикам. Это позволило сделать заключение о присутствии в микробном составе исследуемых проб почвы грамположительных и грамотрицательных бактерий, спорообразующих форм, пигментобразующих микроорганизмов и определить видовую принадлежность доминирующих форм.

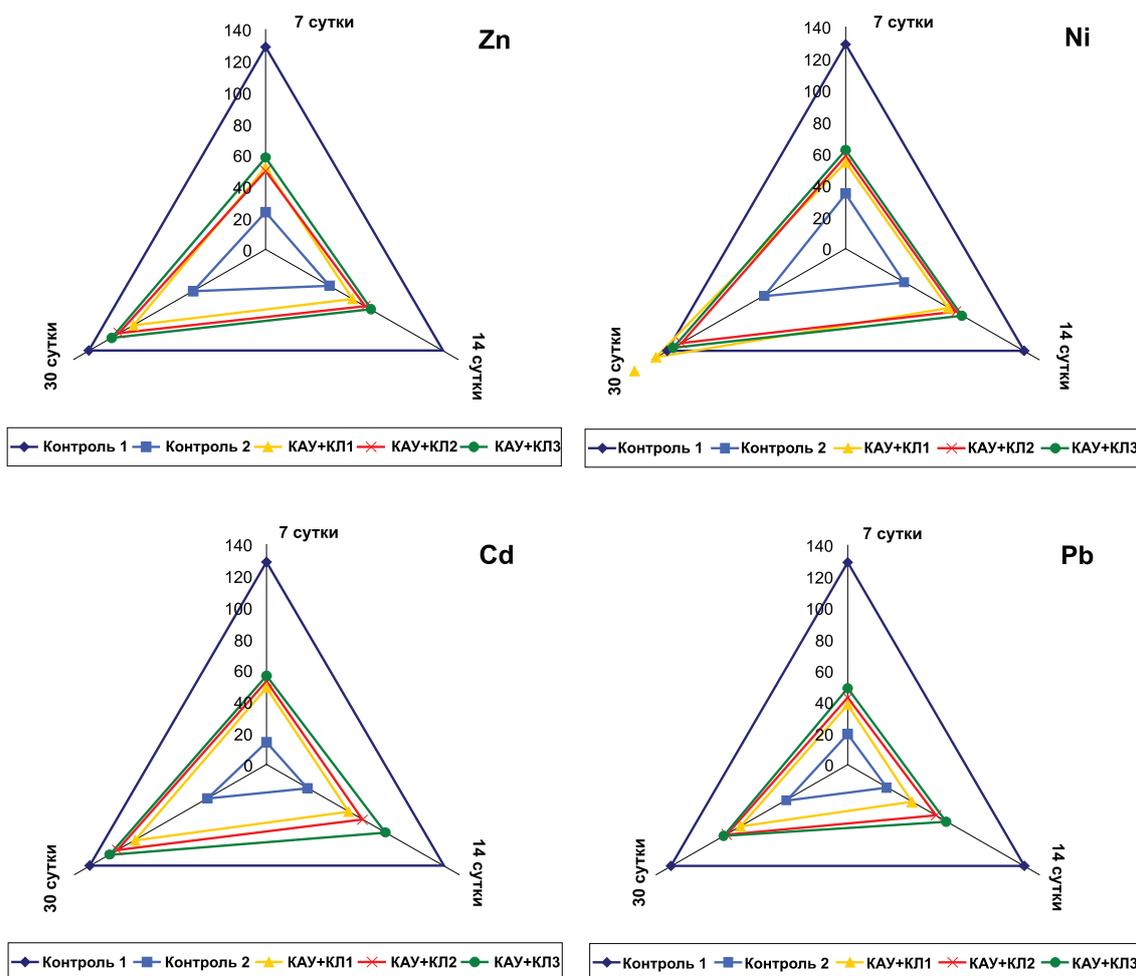


Рис. 2. Численность гетеротрофных бактерий в пробах почв чернозема типичного, загрязненного тяжелыми металлами, в процессе ремедиации разными композициями сорбентов (учет роста на ГРМ-агаре, 10⁷ КОЕ/г)

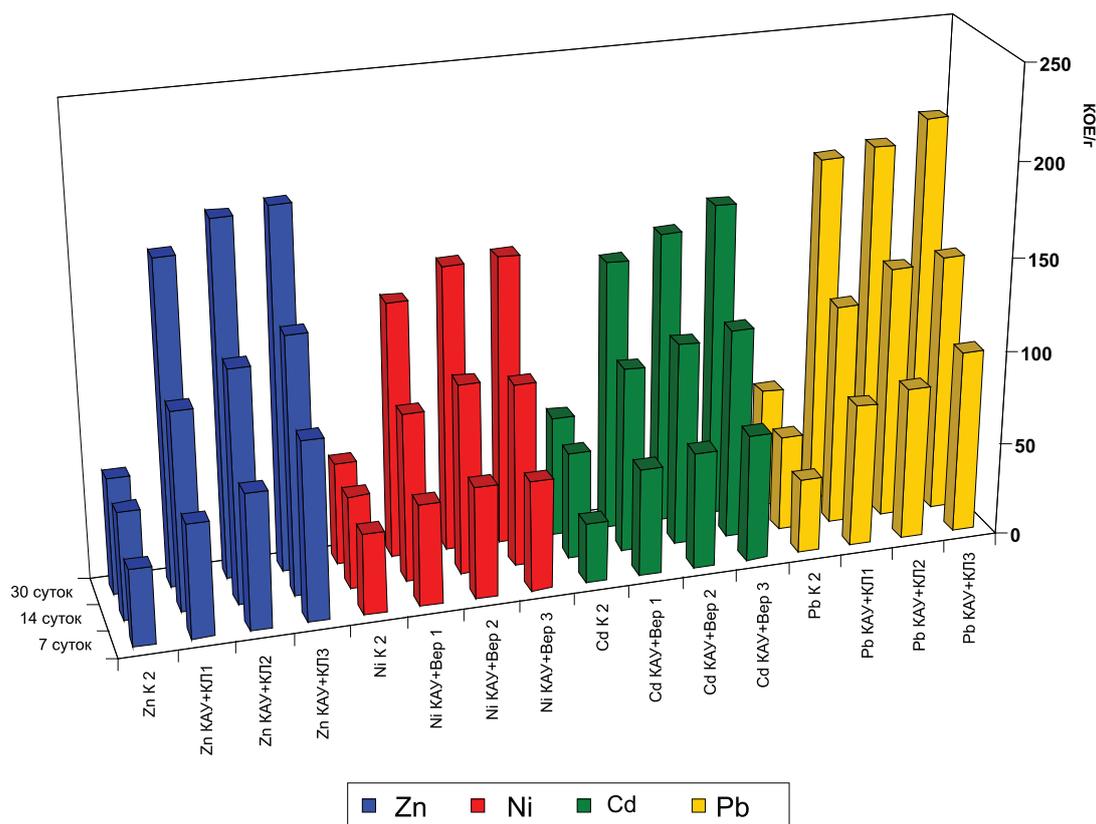


Рис. 3. Численность актиномицетов в пробах каштановых почв, загрязненных тяжелыми металлами, в процессе ремедиации разными композициями сорбентов (учет роста на ГРМ-агаре, 10⁷ КОЕ/г)

Сравнительный анализ динамики содержания разных таксономических групп микроорганизмов в процессе ремедиации показал полное восстановление количественного содержания гетеротрофных бактерий во всех экспериментальных пробах почв к 30 суткам и выраженную стимуляцию роста актиномицетов на фоне пониженного содержания дрожжеподобных грибов.

Заключение

Впервые проведено комплексное исследование в лабораторных условиях эффективности использования сорбционной технологии для ремедиации разных типов почв и дана оценка их экологического состояния на основе химико-аналитического, экотоксикологического и микробиологического анализа. Установлено достоверное снижение концентраций ионов тяжелых металлов от исходных 100 ПДК до 1 и ниже в течение 30 суток в экспериментальных пробах почв при использовании комбинаций сорбентов: КАУ + клиноптилолит и КАУ + вермикулит. Выявлена взаимосвязь уровня токсичности проб почв для тест-объектов (хлореллы и дафний)

с остаточным содержанием ионов тяжелых металлов. Результаты исследований микробного состава экспериментальных проб почв в процессе ремедиации показали изменения количественного содержания микробов разных таксономических групп: резкое снижение микробного состава в контрольных пробах загрязненных почв и постепенное восстановление к 30-м суткам (концу срока исследований). Отмечено некоторое снижение общей численности микробов и флуктуационные изменения микробной системы, затрагивающие интенсивность микробиологических процессов в экспериментальных пробах почв, содержащих комбинации сорбентов, на 7–14 сутки исследований.

Корреляционный анализ эффективности использования различных композиций сорбентов для ремедиации экспериментальных проб почв, содержащих тяжелые металлы, проведенный по показателям остаточного содержания металлов в пробах почв, остаточной токсичности, микробного баланса и динамики ремедиации, показал перспективность дальнейших испытаний в условиях полевого

исследования следующих комбинаций сорбентов: КАУ + клиноптилолит 3 для всех типов почв, зараженных цинком и свинцом; КАУ + вермикулит 2 – для каштановых почв, зараженных никелем.

Список литературы

1. Андreyuk E.I. Методологические аспекты изучения микробных сообществ почвы // Микробные сообщества и их функционирование в почве. – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 13–23.
2. Безуглова О.С., Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И., Морозов И.В. Влияние высоких концентраций тяжелых металлов на гумусное состояние и биологическую активность чернозема обыкновенного карбонатного // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 1999. – № 2. – С. 65–71.
3. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Экология почв. Часть 3. Загрязнение почв. – Ростов-на-Дону: УПЛ РГУ, 2004. – 54 с.
4. Гаузе Г.Ф., Преображенская Т.П., Свешникова М.А., Терехов Л.П., Максимова Т.С. Определитель актиномицетов. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
5. Звягинцев Д.Г. Биологическая активность почв и шкалы для оценки некоторых ее показателей // Почвоведение. – 1978. – № 6. – С. 48–54.
6. Звягинцев Д.Г., Голибмет В.Е. Динамика микробной численности, биомассы и продуктивности микробных сообществ в почвах // Успехи микробиологии. – 1983. – Вып. 18. – С. 215–231.
7. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. – Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 2003. – 204 с.
8. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Экологическое состояние и функции почв в условиях химического загрязнения. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростиздат, 2006. – 385 с.
9. Литвинов М.А. Определитель микроскопических почвенных грибов. – Л.: Наука, 1967. – 303 с.
10. Методы почвенной микробиологии и биохимии / под ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
11. Надин А.Ф. Очистка воды и почвы от загрязнений // Экология и промышленность России. – 2011. – С. 24–26.
12. Тихомирова Е.И., Васильева Г.К., Барышникова Е.А. Перспективные методы рекультивации земель, зараженных экотоксикантами различной природы // Актуальные научно-технические проблемы химической безопасности: матер. Всероссийской конференции, 18–19 мая 2011 г., Москва. – М., 2011. – С. 53–54.
13. Трояновская Е.С., Тихомирова Е.И., Веденеева Н.В., Третьякова С.Э. Использование комбинаций сорбентов в технологии ремедиации разных типов почв, загрязненных тяжелыми металлами // Биотехнология: реальность и перспективы в сельском хозяйстве: материалы Международной научно-практической конференции. – Саратов: Изд-во «КУ-БиК», 2013. – С. 271–272.

References

1. Andreyuk E.I. Methodology of studying soil microbial communities. Microbial communities and their functioning in soils. Kiev, Nauk. Dumka, 1981, pp. 13–23.
2. Bezuglova O.S., Valkov V.F., Kazeev K. Sh., Kolesnikov S.I., Morozov I.V., Impact of high concentrations of heavy metals on humane content and biological activity of the common carbonate chernozems. Proceedings of higher education institutions. North Caucasus Region. Natural Sciences, 1999, no. 2, pp. 65–71.
3. Valkov V.F., Kazeev K. Sh., Kolesnikov S.I. Soil Ecology. Part 3. Soil pollution. Rostov-on-Don, RSU Publishers, 2004. 54 p.
4. Gause, G.F., Preobrazhenskaya T.P., Sveshnikova M.A., Terehov L.P., Maksimova T.S. Field guide to actinomycetes. Moscow, Nauka, 1983. 246 p.
5. Zvyagintsev D.G. Biological activity of soils and scales used for evaluation of its indices Soil Science, 1978, no. 6, pp. 48–54.
6. Zvyagintsev D.G., Golimbet V.E. Dynamics of microbial numbers, biomass and productivity of microbial communities in soils. Successes of Microbiology. 1983. Iss. 18, pp. 215–231.
7. Kazeev K.Sh., Kolesnikov S.I., Valkov V.F. Biological diagnostics and indication of soils: methodology and research methods. Rostov-on-Don, RSU Publishers, 2003. 204 p.
8. Kolesnikov S.I., Kazeev K. Sh., Valkov V.F. Ecological condition and functions of soils in conditions of chemical pollution. Rostov-on-Don, Rostizdat Publishers, 2006. 385 p.
9. Litvinov M.A. Field guide to microscopic soil fungi. Leningrad, Nauka, 1967. 303 p.
10. Methods of soil microbiology and biochemistry, Zvyagintsev D.G., editor. Moscow, MSU Publishers, 1991. 304 p.
11. Nadin A.F. Polluted water and soil treatment. Ecology and Industry in Russia, 2011, pp. 24–26.
12. Tikhomirova E.I., Vasilyeva G.K., Baryshnikova E.A. Relevant methods for remediation of soils polluted with toxicants of different nature. Relevant Scientific and Technical Issues of Chemical Security: Abstracts of the Russian Federation conference, 18 – 19 May 2011, Moscow, Moscow, 2011, pp. 53–54.
13. Troyanovskaya E.S., Tikhomirova E.I., Vedeneyeva N.V., Tretyakova S.E. Using combinations of sorbents in the course of remediation technologies for various soil types polluted with heavy metals. Biotechnology: reality and perspectives for the agriculture: Abstracts of the International scientific conference. Saratov, KUBIK Publishers, 2013, pp. 271–272.

Рецензенты:

Плешакова Е.В., д.б.н., доцент, профессор кафедры биохимии и биофизики Национального исследовательского Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов;

Щербakov А.А., д.б.н., профессор кафедры микробиологии, вирусологии и биотехнологии Саратовского государственного аграрного университета имени Н.И. Вавилова, г. Саратов.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.