

УДК 531/534: [57+61]

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЗАГРЯЗНЕННОЙ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПОЧВЫ С ПОМОЩЬЮ БИОСУРФАКТАНТА

М.С. Куюкина¹, И.Б. Ившина¹, Л.В. Костина¹, О.А. Коростина², М.А. Осипенко²,
Ю.И. Няшин²

¹ Институт экологии и генетики микроорганизмов Уральского отделения Российской академии наук, Россия, 614081, Пермь, ул. Голева, 13, e-mail: kuyukina@iegm.ru

² Кафедра теоретической механики Пермского государственного технического университета, Россия, 614990, Пермь, Комсомольский проспект, 29, e-mail: oma@theormech.pstu.ac.ru

Аннотация. Моделируются процессы сорбции и десорбции тяжелых металлов в почве под действием *Rhodococcus*-биосурфактанта. С помощью разработанной модели исследуется процесс очистки почвы от тяжелых металлов с использованием биосурфактанта, анализируется эффективность данного метода очистки. На основании экспериментальных данных определены константы моделирования: коэффициенты десорбции солей тяжелых металлов (молибдена и никеля) от почвы, коэффициенты повторной сорбции солей тяжелых металлов почвой. Определена зависимость количества десорбированной соли от времени промывания. Произведено сопоставление экспериментальных данных с результатами, полученными с помощью теоретической модели. Сделан вывод об эффективности использования биосурфактанта в технологиях очистки почвы, загрязненной тяжелыми металлами.

Ключевые слова: загрязнение почвы, тяжелые металлы, *Rhodococcus*-биосурфактант, сорбция, десорбция, математическое моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы (никель, молибден, кадмий, цинк, свинец, ртуть), попадающие в окружающую среду в результате производственной деятельности человека, являются опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в природную среду различными промышленными и бытовыми способами: в результате обработки металлов, изготовления металлоконструкций, производства краски, удобрений, вывоза отходов, сжигания топлива и т. д. [10, 11]. Находясь преимущественно в рассеянном состоянии, тяжелые металлы могут образовывать локальные аккумуляции в почве, где их концентрация в сотни и тысячи раз превышает среднепланетарные уровни. Например, более 40% нефтезагрязненных почв содержат высокие концентрации тяжелых металлов [4].

© Куюкина М.С., Ившина И.Б., Костина Л.В., Коростина О.А., Осипенко М.А., Няшин Ю.И., 2010
Куюкина Мария Станиславовна, д.б.н., в.н.с. лаборатории алканотрофных микроорганизмов, Пермь
Ившина Ирина Борисовна, д.б.н., профессор, чл.-корр. РАН, завлабораторией алканотрофных микроорганизмов, Пермь
Костина Людмила Викторовна, аспирант института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, Пермь
Коростина Ольга Андреевна, аспирант кафедры теоретической механики, Пермь
Осипенко Михаил Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент кафедры теоретической механики, Пермь
Няшин Юрий Иванович, д.т.н., профессор, завкафедрой теоретической механики, Пермь

Следует отметить, что тяжелые металлы сравнительно быстро накапливаются в почве и крайне медленно из нее выводятся из-за высокой степени сорбции и комплексообразования с почвенными компонентами. Они способны также накапливаться в отдельных звеньях трофической цепи и, таким образом, попадать в организмы высших животных и человека, подавляя их метаболическую активность и отрицательно воздействуя на жизнедеятельность.

Известно [10], что биогенные поверхностно-активные вещества (биоПАВ, биосурфактанты) способствуют десорбции солей тяжелых металлов и их удалению из почвенной среды. Данный процесс обусловлен двумя механизмами: во-первых, снижением межфазного натяжения на границе раздела фаз жидкость–твердое вещество и, во-вторых, комплексообразованием ионов металла с молекулами биосурфактанта. При этом эффективность десорбции металлов зависит от типа почвы, характера и уровня загрязнения, показателя кислотности среды, а также природы и химического строения используемого биосурфактанта. Так, показано, что внесение рамнолипидного биосурфактанта, синтезируемого бактерией *Pseudomonas aeruginosa*, приводит к эффективному удалению солей кадмия и никеля из загрязненной почвы [11]. Однако следует отметить, что патогенность бактерии-продуцента существенно ограничивает возможность промышленного применения рамнолипидов. В этой связи актуально изучение металл-десорбирующих свойств биосурфактантов, продуцируемых непатогенными микроорганизмами. Важно отметить, что биосурфактанты могут связывать ионы тяжелых металлов, оставаясь подвижными в почвенных средах и увеличивая тем самым подвижность ионов.

В лаборатории алканотрофных микроорганизмов Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН получены высокоактивные биосурфактанты, синтезируемые непатогенными актинобактериями рода *Rhodococcus* [4]. Полученные биосурфактанты с высокой нефтеэмульгирующей и нефтеотмывающей способностью успешно применяются в процессах биоремедиации загрязненных почвогрунтов [1]. Лабораторные исследования показали, что *Rhodococcus*-биосурфактант способствует эффективной десорбции нефтяных углеводородов [8] и солей тяжелых металлов [3] из загрязненной почвы.

Для подбора эффективных приемов и создания оптимальной схемы биоремедиации необходимо построение математических моделей, адекватно описывающих процесс очистки загрязненного почвогрунта от нефти и тяжелых металлов с помощью биосурфактанта. Ранее авторами [5, 9] построена согласующаяся с экспериментальными данными модель нефтеотмывания загрязненного почвогрунта под действием *Rhodococcus*-биосурфактанта. Построенная для случая проникновения биосурфактанта в нефтезагрязненной почве модель (одномерная модель фильтрации биосурфактанта в лабораторной почвенной колонке) применена для моделирования процессов фильтрации воды и биосурфактанта в почве, загрязненной солями тяжелых металлов [2].

В рамках данной работы моделируются процессы сорбции и десорбции солей тяжелых металлов почвой, с помощью модели рассчитывается количество десорбированной соли. Путем сопоставления экспериментальных данных с результатами, полученными с помощью теоретической модели, оценивается эффективность использования биосурфактанта в технологиях очистки почвы, загрязненной тяжелыми металлами.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОГО ПРОЦЕССА

Процессы сорбции и десорбции солей тяжелых металлов изучались в модельных почвенных колонках. Наблюдалась динамика извлечения солей никеля и молибдена из почвы под действием водной эмульсии *Rhodococcus*-биосурфактанта (4 г/л, штамм *Rhodococcus ruber* ИЭГМ 231), синтетического биосурфактанта *Tween 80* и дистиллированной воды.

Загрязненная солями тяжелых металлов модельная почва находилась в стеклянных колонках (рис. 1). Выше нулевой отметки находилась жидкость, ниже нулевой отметки – загрязненная почва и проникающая в почву жидкость; поверхность почвы отвечает координате $x = 0$.

Параметры колонок: диаметр $d = 28$ мм, высота слоя почвы $L = 410$ мм. Состав почвы (в объемных долях): песок – 50, глина – 30, торф – 20.

Количественное определение ионов никеля и молибдена, десорбированных из почвы в водную фазу, проводилось с помощью спектрофотометра диметилглиоксимным и роданидным методом соответственно. Эффективность процесса десорбции с течением времени t выражалась в массовой доле $\mu(t)$ десорбированной соли от общего начального количества сорбированной соли. В табл. 1 приведены максимально достижимые (за 24 ч) значения μ_* величины μ . Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности применения *Rhodococcus*-биосурфактанта для удаления солей исследуемых тяжелых металлов из почвы, что указывает на перспективность его использования в технологиях очистки загрязненных почв и грунтов.

Таблица 1

Экспериментальные результаты десорбции ионов никеля и молибдена из почвы

Металл	Эффективность десорбции μ_*		
	<i>Rhodococcus</i> -биосурфактант	<i>Tween 80</i>	Дистиллированная вода
Никель	0,223	0,035	0,005
Молибден	0,217	0,032	0,003

Экспериментально также измерялась скорость течения жидкости через колонку. Она менялась со временем (первая порция жидкости протекала быстрее) и в среднем составляла $V = 0,1$ м/ч.

ОПИСАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Математическая модель очистки почвы от солей тяжелых металлов основана на уравнениях материального баланса [7], описывающих десорбцию тяжелых металлов от почвы и повторную сорбцию их к почве:

$$m(x, t + dt) = m(x - Vdt, t) + \alpha n(x, t)dt - \beta m(x, t)dt, \quad (1)$$

$$n(x, t + dt) = n(x, t) - \alpha n(x, t)dt + \beta m(x, t)dt, \quad (2)$$

где x – координата, отсчитываемая вдоль колонки (см. рис. 1), t – время, m – концентрация десорбированной соли, n – концентрация сорбированной соли, α – коэффициент сорбции, β – коэффициент повторной сорбции, V – скорость течения жидкости в загрязненной почве. Из (1, 2) с учетом начальных условий (n_0 – начальная концентрация соли в почве) получаем основную начально-краевую задачу для уравнений (переноса) в частных производных:

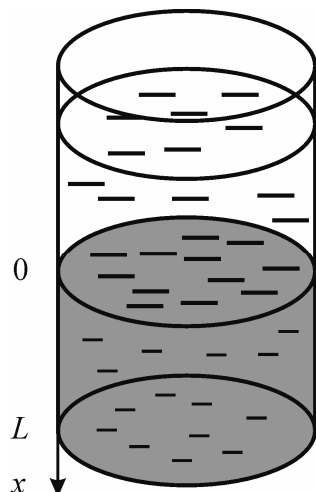


Рис. 1. Схематическое изображение почвенной колонки

$$\begin{cases} m_t + Vm_x = \alpha n - \beta m, \\ n_t = -\alpha n + \beta m, \quad x > 0, \quad t > 0, \\ n|_{t=0} = n_0, \\ m|_{t=0} = 0, \\ m|_{x=0} = 0. \end{cases} \quad (3)$$

Задача (3) решалась методом преобразования Лапласа [6]. После перехода к изображениям $M(x, p)$, $N(x, p)$ функций $m(x, t)$, $n(x, t)$ из (3) получим

$$\begin{cases} pM + VM_x = \alpha N - \beta M, \quad x > 0, \\ pN - n_0 = -\alpha N + \beta M, \\ M|_{x=0} = 0. \end{cases} \quad (4)$$

Если не учитывать повторную сорбцию ($\beta = 0$), то из (4) находим

$$M(x, p) = \frac{\alpha n_0}{p(p + \alpha)} (1 - \exp(-px/V)), \quad N(x, p) = \frac{n_0}{p + \alpha},$$

откуда

$$m(x, t) = \begin{cases} n_0 (1 - \exp(-\alpha t)), & 0 \leq t \leq \frac{x}{V}, \\ n_0 \exp(-\alpha t) (\exp(\alpha x/V) - 1), & t \geq \frac{x}{V}, \end{cases}$$

$$n(x, t) = n_0 \exp(-\alpha t).$$

В общем случае ($\beta \neq 0$) из (4) находим

$$M(x, p) = \frac{\alpha n_0}{p(p + \alpha + \beta)} \left(1 - \exp\left(-\frac{p(p + \alpha + \beta)x}{V(p + \alpha)}\right) \right), \quad (5)$$

$$N(x, p) = \frac{n_0}{p(p + \alpha + \beta)} \left(p + \beta - \frac{\alpha\beta}{p + \alpha} \exp\left(-\frac{p(p + \alpha + \beta)x}{V(p + \alpha)}\right) \right). \quad (6)$$

Учитывая, что, во-первых, оригиналом для $\exp(k/p)/p$ является $I_0(2\sqrt{kt})$ (функция Бесселя мнимого аргумента), во-вторых, оригиналом для $\exp(-kp)F(p)$ является функция, равная $f(t-k)$ при $t \geq k$ и нулю при $t < k$, в-третьих, оригиналом для произведения изображений является свертка оригиналов [6], из (5, 6) находим

$$m(x, t) = \frac{\alpha n_0}{\alpha + \beta} (1 - \exp(-(\alpha + \beta)t)) - \frac{\alpha n_0}{\alpha + \beta} \exp(-\beta x / V) \times \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq x/V, \\ \int_0^{t-x/V} \exp(-\alpha\tau) I_0(2\sqrt{\alpha\beta x\tau/V}) (\alpha + \beta \exp(-(\alpha + \beta)(t - x/V - \tau))) d\tau, & t \geq x/V, \end{cases} \quad (7)$$

$$n(x, t) = n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha + \beta} + \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \exp(-(\alpha + \beta)t) \right) - \frac{\alpha\beta n_0}{\alpha + \beta} \exp(-\beta x / V) \times$$

$$\begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq x/V, \\ \int_0^{t-x/V} \exp(-\alpha\tau) I_0(2\sqrt{\alpha\beta x\tau/V}) (1 - \exp(-(\alpha + \beta)(t - x/V - \tau))) d\tau, & t \geq x/V. \end{cases}$$

Экспериментально измеряемая зависимость $\mu(t)$ выражается следующим соотношением:

$$\mu(t) = \frac{V\mu_*}{Ln_0} \int_0^t m(L, \tau) d\tau,$$

где $\mu_* = \lim_{t \rightarrow \infty} \mu(t)$. Из (7) получаем

$$\mu(t) = \frac{\alpha V\mu_*}{(\alpha + \beta)L} \left[t - \frac{1 - \exp(-(\alpha + \beta)t)}{\alpha + \beta} - \begin{cases} 0, & 0 \leq t \leq L/V \\ \exp(-\beta L/V) \int_0^{t-x/V} \tilde{\mu}(t, \tau) d\tau, & t \geq L/V \end{cases} \right], \quad (8)$$

где

$$\tilde{\mu}(t, \tau) = \exp(-\alpha\tau) I_0(2\sqrt{\alpha\beta L\tau/V}) \left[\alpha(t - L/V - \tau) + \frac{\beta}{\alpha + \beta} [1 - \exp(-(\alpha + \beta)(t - L/V - \tau))] \right].$$

На рис. 2 приведены теоретические и экспериментальные зависимости $\mu(t)$. При этом величина μ_* бралась из табл. 1, а величины α , β , V находились методом наименьших квадратов. Полученные значения приведены в табл. 2. Сопоставление теоретических и экспериментальных зависимостей (рис. 2) свидетельствует о том, что построенная теория удовлетворительно описывает процесс десорбции солей тяжелых металлов от почвы, что подтверждает адекватность разработанной математической модели. Имеется также удовлетворительное совпадение вычисленных величин V и экспериментально измеренной величины $V = 0,1$ м/ч.

Дальнейшее развитие модели может состоять в учете переменной скорости V течения жидкости. Кроме того, следует заметить, что при «продолжении» экспериментальных точек на рис. 2 к значению $t = 0$ они «не вполне стремятся» к значению $\mu = 0$, что требует как качественного, так и количественного объяснения.

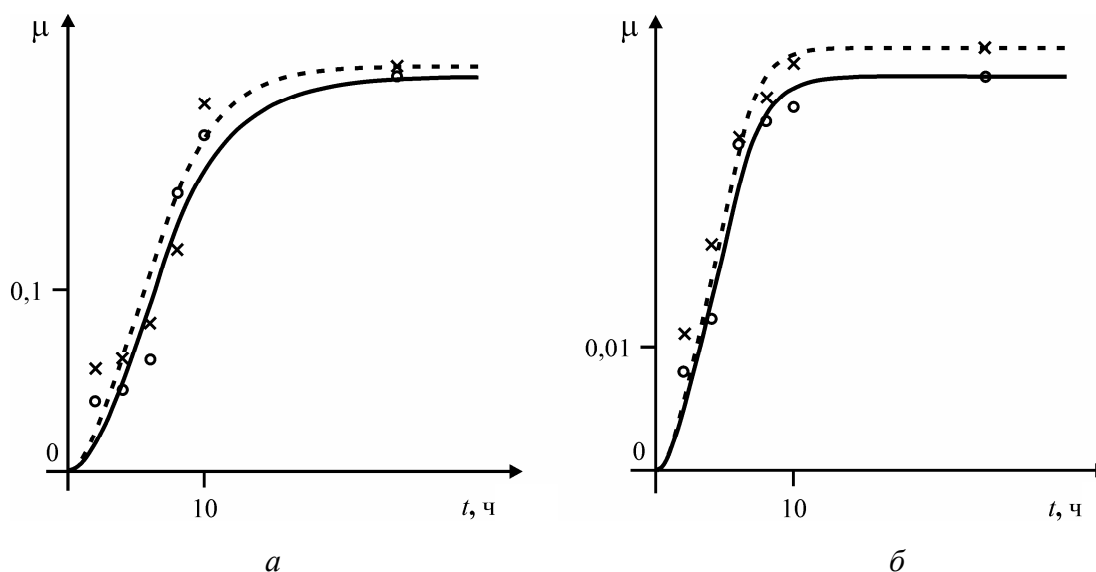


Рис. 2. Теоретическая (линия) и экспериментальная (точки) зависимости от времени массовой доли десорбированной соли: а – для *Rhodococcus*-биосурфактанта; б – для синтетического сурфактанта Tween 80. Сплошная линия и кружки – для солей молибдена, пунктирная линия и крестики – для солей никеля

Таблица 2

Значения констант моделирования, найденные при обработке экспериментальных данных

Константа	<i>Rhodococcus</i> -биосурфактант		Tween 80	
	Никель	Молибден	Никель	Молибден
α , 1/ч	0,54	0,31	0,92	0,82
β , 1/ч	0,07	0,07	0,09	0,12
V , м/ч	0,071	0,071	0,083	0,083

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования процессов сорбции и десорбции солей тяжелых металлов (никеля и молибдена) в почве под действием *Rhodococcus*-биосурфактанта. Построена математическая модель этих процессов. С помощью этой модели и на основании экспериментальных данных по динамике извлечения солей тяжелых металлов из почвы определены константы моделирования. Проведенное сравнение экспериментальных данных с результатами, полученными с помощью теоретической модели, свидетельствует об адекватности разработанной модели. Она является перспективной и допускает дальнейшее развитие.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования поддержаны грантами Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-64403.2010.4) и программами Президиума РАН «Молекулярная и клеточная биология», «Биоразнообразие».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ившина И.Б., Куюкина М.С., Костарев С.М. Применение экологически безопасной экспресс-технологии очистки нефтезагрязненных почв и грунтов // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 9. – С. 116–118.
2. Коростина О.А., Куюкина М.С., Ившина И.Б., Костина Л.В., Осипенко М.А., Няшин Ю.И. Моделирование процессов фильтрации растворов солей тяжелых металлов и биосурфактанта в почве // Российский журнал биомеханики. – 2009. – Т. 13, № 3 (45). – С. 32–43.
3. Костина Л.В., Куюкина М.С., Ившина И.Б. Десорбция молибдена из почвы под действием биогенных и синтетических сурфактантов // Проблемы загрязнения окружающей среды: материалы VI Междунар. конф. – Пермь–Казань, 2005. – С. 34.
4. Костина Л.В., Куюкина М.С., Ившина И.Б. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био)сурфактантов // Вестник Пермского университета. Биология. – 2009. – Вып. 10 (36). – С. 95–110.
5. Куюкина М.С., Ившина И.Б., Осипенко М.А., Няшин Ю.И., Коростина О.А. Модель нефтеотмывания загрязненного почвогрунта под действием *Rhodococcus*-биосурфактанта // Российский журнал биомеханики. – 2006. – Т. 10, № 1 (31). – С. 59–67.
6. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории функций комплексного переменного. – М.: Физматлит, 1958. – 678 с.
7. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 798 с.
8. Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Makarov S.O., Litvinenko L.V., Cunningham C.J., Philip J.C. Effect of biosurfactants on crude oil desorption and mobilization in a soil system // Environment International. – 2005. – Vol. 31. – P. 155–161.
9. Kuyukina M.S., Ivshina I.B., Osipenko M.A., Korostina O.A., Nyashin Yu.I. Mathematical modelling of crude oil-contaminated soil washing process using *Rhodococcus*-biosurfactant // Environmental Modelling and Simulation: Proc. Third IASTED Int. – Honolulu, USA, 2007. – P. 77–81.
10. Miller R.M. Biosurfactant-facilitated remediation of metal-contaminated soils // Environmental Health Perspectives. – 1995. – Vol. 103, No. 1. – P. 59–62.
11. Mulligan C.N., Wang S. Remediation of a heavy metal-contaminated soil by a rhamnolipid foam // Engineering Geology. – 2006. – Vol. 85. – P. 75–81.

MATHEMATICAL MODELLING OF THE HEAVY METAL-CONTAMINATED SOIL WASHING PROCESS USING BIOSURFACTANT

M.S. Kuyukina, I.B. Ivshina, L.V. Kostina, O.A. Korostina, M.A. Osipenko, Y.I. Nyashin (Perm, Russia)

The processes of heavy metals sorption and desorption in soil under the influence of *Rhodococcus*-biosurfactant are modelled. The process of heavy metals soil cleaning using biosurfactant is investigated by means of the developed model. The effectiveness of this method of cleaning is analysed. The following modelling constants are evaluated on the basis of experimental data: the soil desorption coefficients for the heavy metals (molybdenum and nickel) salts, the repeated soil sorption coefficients for the heavy metals salts. The dependence of the amount of the desorbed salt on washing time is evaluated. The comparison of the experimental data with the results obtained by means of the theoretical model is made. The conclusion on the effectiveness of the biosurfactant in the heavy metal-contaminated soil washing techniques is made up.

Key words: soil contamination, heavy metals, *Rhodococcus*-biosurfactant, sorption, desorption, mathematical modelling.

Получено 12 декабря 2010