

УДК 631.41:631.453

ДЕГРАДАЦИЯ НИТРАТОВ ПРИ УЧАСТИИ Fe(II) И Fe(0) В ПОЧВЕННО-ГРУНТОВЫХ ВОДАХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

© 2015 г. Ю. Н. Водяницкий, В. Г. Минеев

*Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1
e-mail: yu.vodyan@mail.ru*

Поступила в редакцию 22.10.2013 г.

Не используемые растениями нитраты из почвы и азотных удобрений становятся опасными поллютантами и загрязняют почвенно-грунтовые и поверхностные воды. В водонасыщенных слоях, куда нитраты вымываются, возможен дефицит органического вещества, то есть доноров электронов, необходимых для денитрификации. В почвенно-грунтовых водах дефицит электронов может быть устранен Fe(II)-минералами, сохранившимися в породах тяжелого гранулометрического состава и доступными микроорганизмам благодаря дисперсности. Но при неглубоком расположении грунтовых вод (до 10 м) природная денитрификация развивается слабо, поэтому требуется ремедиация, при которой загрязненные воды обогащаются донором электронов. В этой роли чаще всего используют нульвалентное железо. Эффективность Fe⁰-барьеров для очистки грунтовых вод от нитратов увеличивается за счет активизации анаэробных бактерий денитрификаторов. Кроме того, в зоне Fe⁰-барьера меняются геохимические условия и состав бактериального сообщества, что способствует развитию широкого спектра анаэробных бактерий гидрогенотрофов в первую очередь Fe(III)-редукторов.

Ключевые слова: азотные удобрения, нитраты, геохимические Fe⁰-барьеры, загрязненные почвенно-грунтовые воды.

DOI: 10.7868/S0032180X15020136

ВВЕДЕНИЕ

Азот — один из биофильных элементов. Биогеохимический цикл азота, связанный с процессами нитрификации в почве, фиксацией молекулярного азота и внесением азотных удобрений, должен уравниваться расходными статьями. При паровании почвы и интенсивном внесении азотных удобрений баланс азота в агробиосфере может быть нарушен. По данным FAO в ряде стран: Бельгии, Великобритании, Германии, Египте — вносят более 200 кг/га азотных удобрений [1]. В результате наблюдается превышение приходных статей азота над расходными, достигающее 50–75 кг/га ежегодно [1]. Избыточная часть азотных удобрений не используется растениями и, оставаясь в почве, становится опасным поллютантом, загрязняющим почвы, почвенно-грунтовые и поверхностные воды.

Избыток нитратов в речной и озерной воде вызывает эвтрофикацию [4]. В сельских районах нитрат — главный источник загрязнения воды [37]. Его содержание в воде нормируют, в большинстве стран ПДК составляет 10 мг N/л для общего количества нитратов и нитритов или 45 мг NO₃/л [1, 47]. В США выявляют от 300 до 400 тыс. мест, загрязненных нитратами. В Японии примерно в 4%

грунтовых вод превышено предельное содержание азота.

Традиционная ремедиация загрязненных вод основана на откачке загрязненных вод или экскавации загрязненного материала с последующей очисткой воды или почвогрунта [31]. Это обходится слишком дорого [14, 50].

Целесообразнее использовать природный механизм бактериальной денитрификации. Роль бактерий денитрификаторов в редукции азота хорошо известна [7]. Денитрификаторы как факультативные анаэробы активно развиваются при отсутствии кислорода воздуха [6]. Для дыхания они используют кислород нитратов, восстанавливая азот до свободной молекулярной формы. Восстановление нитратов идет под действием ферментов нитрат- и нитритредуктазы, при этом расходуется доступное органическое вещество. Благоприятствуют денитрификации слабощелочная реакция почвы, высокая влажность, избыточное количество органического вещества, богатого глюкозой и другим энергетическим материалом [6].

Реакция денитрификации — эндотермическая, то есть требует внешнего источника энергии. В гумусовом горизонте источником энергии (донором электронов) служит органическое вещество. Но в глубоких водонасыщенных слоях, куда

попадают подвижные нитраты, возможен дефицит органического вещества, а, следовательно, доноров электронов. В этих условиях деятельность бактерий-денитрификаторов резко ограничивается.

Очевидно, что проблему дефицита электронов можно решить добавлением органических (торфа) или неорганических доноров электронов [42, 45]. Чаще грунтовые нитрифицированные воды обогащают минеральным донором электронов. Обычно для этого используют нульвалентное железо. Реализуют такого рода ремедиацию в форме искусственных проницаемых барьеров, которые стоят относительно дешево по сравнению с технологией “откачки–очистки” (в США в среднем расходовали 730 и 4900 тыс. долларов, соответственно, в ценах 2004 г.) [41]. Поэтому в настоящее время обращают внимание на разрушение поллютантов *in situ* путем стимулирования естественных деградационных процессов. К 2000 г. Fe⁰-барьеров в мире было создано в 7.5 раз больше, чем барьеров на основе торфа [44].

Опубликовано много работ по стимулированию редукции нитратов с помощью металлического железа (Fe⁰) [10, 12, 13, 24, 28, 29, 49], которое представляет собой дешевый восстановитель. Деградацию нитратов с участием восстановленного железа изучают как в лаборатории, так и в поле. Накоплено много экспериментального материала, что требует обобщения и осмысления влияния Fe⁰ на нитраты в почвенно-грунтовых водах.

Цель работы – обобщить данные об участии железа (II) и (0) в деградации нитратов в почвенно-грунтовых водах. Будут рассмотрены следующие вопросы: 1) естественная редукция нитратов в почвенно-грунтовых водах за счет Fe(II)-содержащих минералов; 2) роль Fe⁰-барьеров в очистке почвенно-грунтовых вод от нитратов; 3) моделирование абиогенной редукции нитратов и нитритов при участии Fe⁰; 4) роль микроорганизмов в редукции нитратов при участии Fe⁰ в условиях дефицита органического вещества.

ЕСТЕСТВЕННАЯ РЕДУКЦИЯ НИТРАТОВ В ПОЧВЕННО-ГРУНТОВЫХ ВОДАХ ПРИ УЧАСТИИ Fe(II)-СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛОВ

В благоприятных условиях денитрификация в подземных водах может значительно снизить концентрацию нитратов [20]. Необходимое условие протекания редокс-реакции денитрификации – соблюсти баланс между содержанием окислителя (нитрата/нитрита), как акцептора электронов, и восстановителя, как донора электронов. В глубинных водонасыщенных нитратсодержащих слоях возможно нарушение баланса из-за дефицита органического вещества как донора электронов. Этот дефицит устраняется в присутствии

Fe(II)-содержащих минералов, сохранившихся от выветривания в составе пород тяжелого гранулометрического состава. К этим минералам относятся пирит (FeS₂), а также слоистые алюмосиликаты, обогащенные Fe(II): хлориты, триоктаэдрические железистые иллиты, биотит [2]. Эти дисперсные минералы доступны воздействию микроорганизмам в отличие от крупных частиц железисто-магнезиальных минералов, содержащих Fe(II), в силу чего последние не рассматриваются в качестве источника доступного восстановленного железа. В присутствии пирита и/или слоистых алюмосиликатов, обогащенных Fe(II), как доноров электронов деятельность бактерий денитрификаторов резко усиливается. Поэтому нитраты отсутствуют в водонасыщенных слоях, содержащих биологически доступное двухвалентное железо [16, 43].

Разрабатываются модели естественной денитрификации в подземных водах. В настоящее время гидрогеохимии широко используют понятие “редокс-интерфейс”, под которым понимается участок в профиле почвогрунта с видимым переходом от окислительных к восстановительным условиям [20]. Визуально редокс-интерфейс является по резкому или постепенному переходу от желтых, красноватых и бурых цветов грунта к серому, что удобно оценивать по шкале Манселла. Редокс-интерфейс может располагаться на глубинах от нескольких до более 50 м, что зависит от многих причин: глубины нахождения природных восстановителей в невыветрелом осадке, обилия оксидантов в загрязненной воде, скорости потока и скорости редокс-реакций [20]. Обычно на возвышенности восстановленная зона располагается глубже, чем в низине. Если измерять глубину редокс-интерфейс с поверхности земли, то частота его встречаемости на определенной глубине отвечает нормальному гауссовому распределению (рис. 1). Такая зависимость получена для глубин редокс-интерфейса на пахотных почвах о. Фюн, Дания, редокс-интерфейс располагается, как правило, на глубинах 20–60 м.

Обычно природная денитрификация слабо развивается при неглубоком расположении грунтовых вод (до 10 м), где имеется дефицит электронов. Этот вывод подтверждается исследованиями во многих регионах мира. Неглубокие грунтовые воды требуют особого внимания, для их очистки создают проницаемые геохимические барьеры обычно на глубине до 25–30 м.

РОЛЬ Fe⁰ В ОЧИСТКЕ ПОЧВЕННО-ГРУНТОВЫХ ВОД ОТ НИТРАТОВ

Ремедиация загрязненной водонасыщенной грунтовой массы с помощью Fe⁰. Ремедиацию проводят путем со-

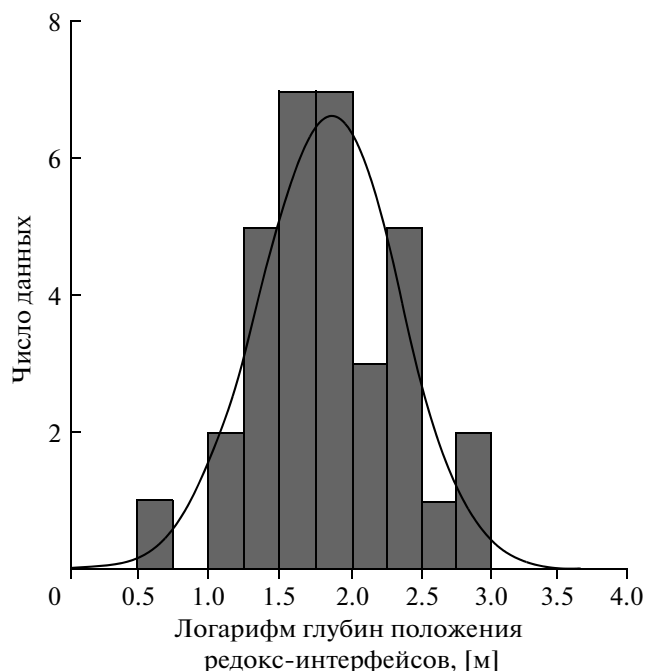


Рис. 1. Распределение логарифмов глубин редокс-интерфейсов на о. Фюн, Дания [20].

здания искусственных проницаемых барьеров или заполнения реагентами всей области загрязнения. При создании проницаемых барьеров используют крупнозернистые отходы производства (железные опилки) или микрометровые частицы металлического железа. Fe^0 -барьеры устраивают поперек движения загрязненной грунтовой воды обычно перед рекой или озером. При этом используют разные технологии: траншейную или инъекционную [15, 22, 39, 41, 46].

В первом варианте выкопанную траншею заполняют смесью частиц Fe^0 с песком; этот прием экономически эффективен до глубины 15 м. Вторым вариантом используют для очистки глубинных водонасыщенных слоев. В этом случае бурят скважины, в которые нагнетают водную суспензию частиц Fe^0 , что обходится дешевле, чем устройство траншей. Иногда возникает необходимость очистить большой объем загрязненной водонасыщенной грунтовой массы. В этом случае целесообразно внесение в загрязненные грунтовые массы подвижных наночастиц Fe^0 , которые распространяются далеко от инжестируемых скважин [31, 38]. Растет интерес к технологиям с применением наночастиц Fe^0 [38].

Очистка водонасыщенной грунтовой массы от нитратов с помощью Fe^0 -барьеров. Для очистки грунтовых вод от органических и неорганических загрязнителей используют проницаемые барьеры [44]. Среди реагентов в проницаемых барьерах чаще всего

применяют металлическое железо — в 45% объектах от всех барьеров в мире, установленных к 2000 г. Действие барьеров основано на двух эффектах: закрепления загрязнителя в границах барьера или его трансформации в менее опасные соединения.

Ввиду того, что нульвалентное железо применяется для обезвреживания загрязнителей с разными свойствами, необходимо сравнивать эффективность Fe^0 по отношению к загрязнителям. Возникло несколько важных вопросов: во-первых, по какому показателю оценивать эффективность Fe^0 , во-вторых, потребовалось развить теорию геохимических редокс-процессов. На эти вопросы отвечают авторы в статье [35].

Первая задача решена относительно просто, эффективность частиц Fe^0 целесообразно оценивать по величине константы скорости превращения загрязнителя, которая описывается уравнением для необратимой реакции первого порядка: $K_s = 1/t(\ln C_0/C_t)$, где C_0 — исходная концентрация реагента; C_t — концентрация реагента к моменту времени t .

Затем константу K_s нормируют по показателю ρ_{Fe^0} — концентрации удельной поверхности частиц Fe^0 в объеме суспензии (Fe^0 — surface area concentration). Показатель ρ_{Fe^0} рассчитывают из выражения: $\rho_{\text{Fe}^0} = \rho C_{\text{Fe}^0}$, где ρ — удельная поверхность частиц Fe^0 , C_{Fe^0} — содержание частиц Fe^0 в литре суспензии. Значение приведенной константы скорости реакции Ksa (л/м² в час) определяют из отношения: $Ksa = K_s/\rho_{\text{Fe}^0}$. По значениям константы Ksa удобно сравнивать действие на загрязнители разных частиц Fe^0 , применяемых в разных концентрациях [35].

Второй вопрос — более сложный и предполагает использование теории редокс-реакций. В рамках этой теории Мейер с соавт. [35] предлагают термин “редуктат” (Reductate) для обозначения соединений, подвергающихся окислительно-восстановительным преобразованиям по аналогии с термином “редуктант” для соединений, инициирующих восстановление.

Результаты подсчета констант скорости восстановления 8-и видов редуктатов Ksa под влиянием Fe^0 показаны в таблице. Абиотическое влияние нульвалентного железа на редуктаты снижается в таком порядке: Cu^{2+} ; тетрасульфонат индиго > > 2-хлороацетофенон; 2,4,6-тринитротолуол > тетрахлорид углерода; CrO_4^{2-} > трихлорэтан > NO_3^- .

Показательно положение нитрата в конце ряда эффективности с минимальной скоростью абиотического восстановления. Это, отчасти, объясняет не столь высокую долю Fe^0 -барьеров для очистки грунтовых вод от нитратов. Однако реальная

эффективность Fe⁰-барьеров для очистки грунтовых вод от нитратов гораздо выше благодаря активизации действия бактерий денитрификаторов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АБИОГЕННОЙ РЕДУКЦИИ НИТРАТОВ/НИТРИТОВ ПРИ УЧАСТИИ Fe⁰

Лабораторные исследования, которые часто моделируют абиотическую редукцию нитратов, следует рассматривать отдельно от исследований в поле, где процессы идут при участии микроорганизмов и множества сопутствующих соединений. В лаборатории удобно моделировать действие таких факторов, как концентрация нитратов/нитритов, влияние доз Fe⁰, влияние pH и др. Однако в ходе абиотического восстановления нитратов/нитритов не учитывается роль биоты и продуктов метаболизма микроорганизмов, а также реальный химический состав почвенного раствора. Между тем, это может сильно влиять на эффективность редукции нитратов/нитритов в загрязненных почвенно-грунтовых водах. В связи с этим, следует упомянуть грин раст — неустойчивый высокоактивный Fe(II)/Fe(III)-содержащий минерал, предшественник магнетита. Грин раст — это минерал из группы двойных слоистых гидроксидов с различным типом межслоевого аниона, его идеальная формула: $[\text{Fe}_a^{\text{III}}\text{Fe}_b^{\text{II}}(\text{OH})_c] \cdot [\text{A}_{(3a+2b-c)/z}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где A — межслоевой анион (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) с валентностью z. Грин раст является обычным результатом коррозии Fe⁰ в почвогрунте в нейтральной среде, но не образуется в абиотическом модельном опыте. Поэтому к некоторым выводам, полученным в ходе лабораторного абиотического моделирования, надо относиться критически.

Абиотическая коррозия Fe⁰. Уже упоминалось, что для деградации нитратов используют металлическое железо как умеренный восстановитель. Восстановительный потенциал реакции окисления: $\text{Fe}^0 - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$ имеет значение $E^0 = -0.47$ В. Считается, что окисленные минеральные и органические поллютанты восстанавливаются металлическим железом.

В ходе реакции коррозии среда подщелачивается. Кроме того, нульвалентное железо окисляется водой, подщелачивая среду и образуя молекулярный водород, согласно реакции: $\text{Fe}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, которая имеет решающее значение, так как образуется газообразный водород, необходимый бактериям гидрогенотрофам для редукции нитратов.

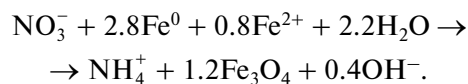
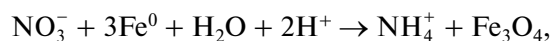
Редукция нитратов при участии Fe⁰. В результате изучения в лабораторных условиях действия различных факторов на эффектив-

Константы скорости восстановления редукаторов Ksa под влиянием Fe⁰ [35]

Редуктант	Ksa		σ*
	медиана	среднее	
Медь	1.32×10^{-1}	2.99×10^0	5.18×10^0
Хромат	5.98×10^{-3}	5.97×10^{-3}	4.24×10^{-3}
Нитрат	2.71×10^{-5}	1.73×10^{-4}	2.88×10^{-4}
Тетрасульфат индиго	8.50×10^{-2}	2.58×10^0	7.85×10^0
2-хлороацетофенон	1.37×10^{-2}	2.02×10^{-1}	3.45×10^0
2,4,6-тринитролуол	4.27×10^{-2}	1.09×10^{-1}	1.53×10^0
Тетрахлорид углерода	2.16×10^{-3}	3.48×10^{-2}	7.73×10^{-2}
Трихлорэтан	4.96×10^{-4}	2.24×10^{-3}	3.44×10^{-3}

* σ — стандартное отклонение.

ность восстановления NO₃⁻ в воде при участии нульвалентного железа установлено ускорение редукции нитрат-ионов при низком значении pH [13, 24, 27]. В числе важнейших факторов указываются значение pH раствора, отношение реагент/раствор, концентрацию Fe²⁺ в растворе и время взаимодействия [47]. Практически все нитраты трансформируются в аммоний NH₄⁺ согласно реакций [47]:



Это согласуется с данными, полученными ранее для абиотической редукции NO₃⁻ [10, 13, 24, 26, 28, 31, 40]. Основным продуктом коррозии металлического железа был магнетит, а гидроксиды железа обнаружены не были.

В работе [47] влияние кислотности определяли при pH 2.5 и 4.5 и содержании NO₃⁻ 30 мг/л. При начальном pH 2.5 нитраты полностью редуцировались при внесении 4 мгFe⁰/л. Но при pH 4.5 только половина нитратов редуцировалась даже при внесении 40 мгFe⁰/л. Как видно из рис. 2, зависимость редукции нитрата от дозы Fe⁰ имеет нелинейную форму, с увеличением дозы железа степень редукции возрастает, достигая максимума при 40 мгFe⁰/л. Конечное значение pH после завершения суточного опыта возросло по-разному: до 6.3 при низкой дозе Fe⁰ и до 8.4 — при высокой дозе 40 мгFe⁰/л. Это означает, что протоны расходовались в ходе редукции нитратов. При возрастании содержания металлического железа,

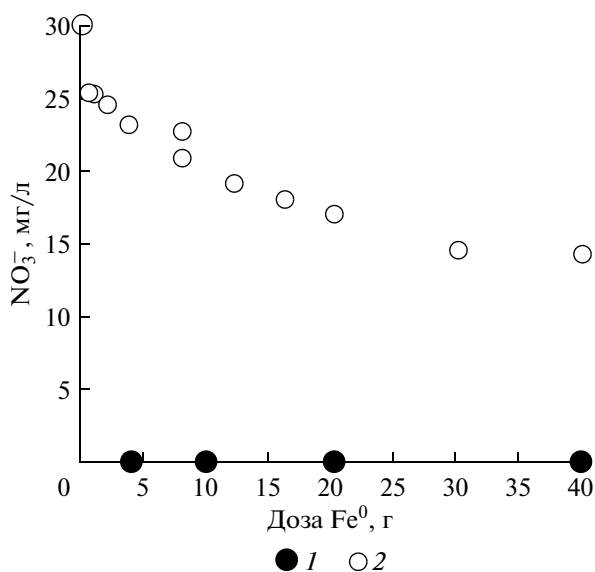


Рис. 2. Влияние pH и доз Fe⁰ на редукцию нитрата за 24 ч [47]: 1 — pH 2.5; 2 — pH 4.

увеличивалось его участие в редукции. Но эффект редукции нитратов не был пропорционален росту дозы металла, постепенно влияние дозы снижалось [47].

Скорость абиогенной редукции нитратов возрастает в кислой среде, этому способствует медленное образование продуктов коррозии на поверхности частиц Fe⁰. Нитраты получают электроны прямо от нульвалентного железа через коррозионный слой, который в моделях представлен магнетитом, но не грин растом. Магнетит служит хорошим проводником электронов. Получение электронов от Fe⁰ через магнетит рассматривают как прямую редукцию нитратов реагентом.

Редукция нитритов. Нитриты (нитрит-ионы) NO₂⁻ как продукт неполного восстановления нитратов нульвалентным железом представляют еще большую опасность для здоровья человека [23, 36]. Так же как и нитраты, нитриты быстрее редуцируются нульвалентным железом в кислой среде, чем в нейтральной или щелочной. Кинетика процесса их восстановления при участии Fe⁰ описывается уравнением первого порядка и сильно зависит от их начальной концентрации, что связано с разными продуктами окисления частиц Fe⁰. В абиотическом опыте [29] с низкой концентрацией нитратов 1.4 мМ в течение первой недели они восстанавливались до газообразного азота медленно из-за образования на частицах Fe⁰ пассивирующей пленки из аморфных оксидов железа. Но затем, во второй неделе эта аморфная пленка кристаллизовалась до магнетита, процесс переноса электронов и редукция нитритов ускорился. Изменился состав продук-

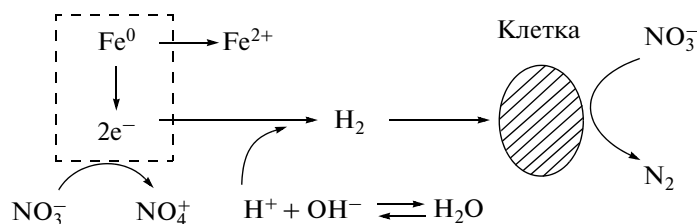
тов редукции: кроме газообразного азота стал образовываться и аммиак. Большая начальная концентрация нитритов (14 мМ) сильнее снижала активность поверхности реагента (частиц Fe⁰), и процесс кристаллизации аморфной пленки до магнетита замедлился, замедлилась и редукция нитрита [29]. При высокой концентрации нитриты снижают поверхностную активность частиц Fe⁰ [36].

Но добавление в систему Fe²⁺ радикально ускоряет редукцию нитрита за счет изменения минералогического состава пленки на частицах Fe⁰. Вместо аморфных оксидов железа образовывался минерал лепидокрокит γFeOOH, в этих условиях нитрит восстанавливался до N₂. В работе [29] изучали редукцию нитрита нульвалентным железом в атмосфере аргона с добавлением раствора 1.8 мМ Fe²⁺; начальное значение pH 5.2. В присутствии Fe²⁺ редукция нитрита шла гораздо быстрее, чем без него. Расход двухвалентного железа согласовывался с масштабом редукции NO₂⁻. Через сутки в растворе Fe²⁺ не осталось, одновременно прекратилась и редукция нитрита. Реакция среды также определялась содержанием Fe²⁺; в системе сохранялись слабокислые условия, пока в ней было двухвалентное железо, но после окисления Fe²⁺ значение pH возросло до ~9. Продукт реакции восстановления нитрита был представлен N₂, а не аммиаком.

Выполненные в работе [29] расчеты показывают, что редукция всего нитрита (его исходное содержание 1.4 мМ) одним двухвалентным железом невозможна; внесенного количества Fe²⁺ могло хватить на превращение в N₂ только трети нитрита от всей его потери, наблюдавшейся в опыте. Гомогенный раствор нитрита и двухвалентного железа реагируют в 20 раз быстрее в присутствии Fe⁰, чем без него [36]. Одновременно образовалось большое количество осадка оранжевого цвета. Он покрыл тонкой пленкой частицы Fe⁰ в виде лепидокрокита γFeOOH. Внешний слой коррозионной пленки представлен более совершенными кристаллами, которые постепенно отсоединяются от Fe⁰-ядра и образуют осадок. Исходя из образования в составе ржавчины оксидгидроксида железа с формулой FeOOH, подсчитали количество нитрита, превратившегося в газообразный азот согласно реакции [29]:



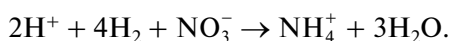
Оказалось почти полное равенство расчетной и фактической величин значений FeOOH. Это подтверждает тезис о превращении нитрита в газообразный азот.

Рис. 3. Схема микробной денитрификации при участии Fe⁰ [48].

РОЛЬ МИКРООРГАНИЗМОВ В РЕДУКЦИИ НИТРАТОВ ПРИ УЧАСТИИ Fe⁰

В природных условиях ремедиация почвогрунтов происходит в присутствии микроорганизмов, поэтому их роль в денитрификации активно изучается. Способностью диссимиляторной денитрификации обладают специфические бактерии, в почвах преобладают виды *Pseudomonas*, *Paracoccus* [7]. В чистых почвах денитрификаторы развиваются за счет органического вещества как донора электронов. В загрязненных нитратом грунтовых водах с дефицитом органических соединений роль доноров электронов выполняют вносимые частицы нульвалентного железа.

Нульвалентное железо может участвовать не только как прямой редуцант нитратов, но и косвенно, за счет водорода, образующегося из воды в результате коррозии железа. Молекулярный водород используют бактерии гидрогенотрофы для денитрификации [48]. Схема денитрификации на основе Fe⁰ представлена на рис. 3. Бактерии *Paracoccus denitrificans* редуцируют нитрат и растут по мере того как металлическое железо окисляется. Водород, образующийся в ходе коррозии железа, участвует в редукции нитратов денитрификаторами гидрогенотрофами согласно упрощенной реакции [32]:



Микробный рост может провоцировать различные химические реакции. Например, в нейтральной среде образуются кислые продукты метаболизма бактерий, которые противостоят образованию OH⁻ при диссоциации воды [32].

У комбинированной системы Fe⁰ + микроорганизмы значительные преимущества по сравнению с их отдельным участием [48]. Коррозия железа быстро генерирует восстановительные условия, благоприятные для денитрификации и других анаэробных биологических процессов [21]. Этому способствует образование водорода в процессе коррозии железа.

Но процессы коррозии, абиогенной и биогенной редукции нитратов способствуют росту pH выше оптимальных для бактерий-денитрификаторов значений. Поэтому изучают активность де-

нитрификаторов-гидрогенотрофов в зависимости от величины pH [48]. Влияния кислотно-основных условий на удаление нитрата не было в интервале pH 6–9, но при подщелачивании до pH 10 и выше деятельность бактерий *Paracoccus denitrificans* полностью прекратилась. В щелочной среде также снижается активность частиц Fe⁰ из-за отложения оксидов и гидроксидов на поверхности металла. Чрезмерный рост pH можно предотвратить, повышая буферность, например, внесением в зону Fe⁰-барьера глинистых минералов. В этом случае закрепление OH⁻-групп ускоряет коррозию железа.

В реальных условиях абиотические и биологические процессы редукции нитратов взаимодействуют сложным образом. Характерно, что биологический путь приводит к образованию менее опасных конечных продуктов деградации нитратов.

Обработка воды, сильно загрязненной нитратом, с использованием железа сопровождается образованием значительного количества нитрита [48]. Нитрит – первый промежуточный продукт восстановления нитрата; он накапливается, когда его редукция развивается медленнее, чем редукция нитрата. Такой сценарий ремедиации крайне нежелателен, так как нитрит токсичнее нитрата. Образовавшийся нитрит требует более длительной редукции, чем нитрат.

По сравнению с крупными тонкие частицы нульвалентного железа ускоряют абиотическую редукцию нитратов и увеличивают концентрацию водорода, являющегося субстратом для гидрогенотрофов денитрификаторов, хотя не исключено превышение pH выше оптимума для бактерий. В то же время тонкие частицы стимулируют преобразование нитратов в опасные промежуточные продукты через процесс абиогенной редукции, способный подавить биологическую денитрификацию. Например, добавление бактерий к порошку Fe⁰ с высокой концентрацией удельной поверхности частиц Fe⁰ в объеме суспензии ($\rho_{\text{Fe}^0} = 135 \text{ м}^2/\text{л}$) не предотвратило превращение всего нитрата (50 мгN/л) в аммоний [48]. Но после внесения дробленого сталелитейного шлака с низким значением показателя $\rho_{\text{Fe}^0} = 0.007 \text{ м}^2/\text{л}$, роль

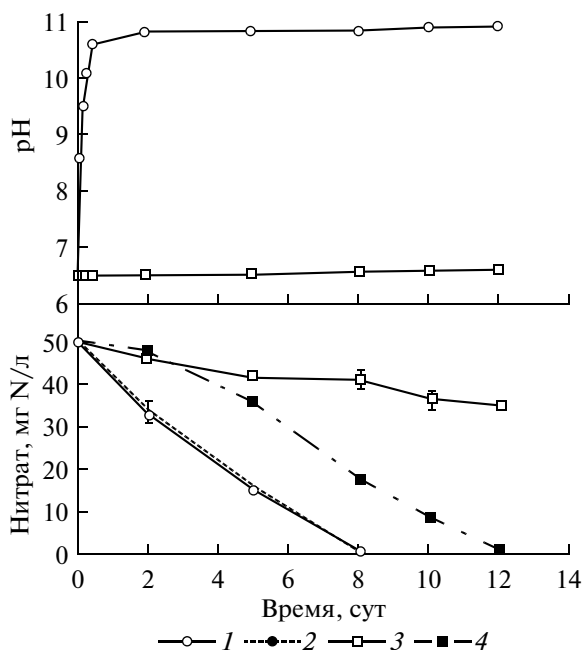


Рис. 4. Удаление нитрата и изменение pH в реакторе, обогащенном стальным шлаком или порошком Fe⁰, при абиотической реакции и в присутствии бактерий *Paracoccus denitrificans* [48]: 1 – Fe⁰; 2 – Fe⁰ + бактерии; 3 – шлак; 4 – шлак + бактерии.

бактерий значительно возросла: через 12 суток был удален весь нитрат, хотя в контроле без бактерий деградировала только треть нитрата (рис. 4). Участие денитрификаторов может повысить эффективность крупных частиц Fe⁰ с низкой удельной поверхностью.

Влияние бактерий железоредукторов на редукцию нитратов. В зоне Fe⁰-барьера меняются геохимические условия и состав бактериального сообщества. Геохимические изменения обусловлены накоплением ионов Fe²⁺, потреблением кислорода, образованием водорода. Резко уменьшается значение редокс-потенциала, что способствует развитию анаэробных бактерий-гидрогенотрофов, представленных метаногенами, сульфатредукторами и Fe-редукторами. Соотношение между ними зависит от содержания водорода, доступных сульфатов и Fe(III)-минералов. У железоредукторов есть преимущество, а именно, большее родство к водороду, чем у сульфатредукторов и метаногенов [33, 44]. Поэтому после внесения в анаэробную среду окисленного Fe в конкуренции бактерий побеждают железоредукторы, особенно при низком уровне содержания нитратов и сульфатов [32].

В работе [17] подробно изучали действие Fe⁰ на деградацию трихлорэтана, сульфата, нитрата и восстановление Cr(VI) при участии бактерий-железоредукторов *Shewanella algae*. Эти бактерии от-

носятся к большой группе вторичных анаэробов в отличие от первичных анаэробов, представленных бродильщиками [3]. В группе вторичных анаэробов *Shewanella* занимает место в классе *Gammaproteobacteria* – факультативных анаэробов, окисляющих молекулярный водород [8]. Важно, что акцепторами электронов для *Shewanella*, помимо Fe(III), могут быть нитрат-ион, Cr(VI), U(VI) и другие редокс-чувствительные поллютанты, загрязняющие подземные воды.

Бактерии *Shewanella*, благодаря редукционному растворению коррозионного оксидного слоя, усиливают химическую активность частиц Fe⁰. Жизнедеятельность бактерий активизируется за счет выделения водорода при коррозии металлического железа [17]. Газообразный водород стимулирует анаэробную биоремедиацию, поскольку служит донором электронов для биотрансформации редуктатов. Характерно, что деятельность бактерий железоредукторов не повлияла на закрепление Cr(VI), который быстро абиотически восстанавливался частицами Fe⁰. Но бактерии-железоредукторы резко ускорили удаление нитратов с 18% в стерильном варианте до 80% в варианте с *Shewanella algae* (рис. 5). Денитрификаторы гидрогенотрофы широко распространены и часто присутствуют в почвах. Их роль показана на рис. 5Г.

Диссимиляционные железоредуцирующие бактерии в анаэробных условиях усиливают активность железа за счет редукционного растворения оксидов, покрывающих поверхность Fe⁰. Это отражается в уменьшении редокс-потенциала Eh с 10 контроле до –200 мВ в слое, обогащенном нульвалентным железом [17]. Более сильное действие железоредуктора *Shewanella algae*, чем природных денитрификаторов, может быть обусловлено тем, что эти бактерии кроме растворения пассивирующего коррозионного слоя, используют широкий набор акцепторов электронов, включая нитраты [18, 19]. Таким образом, в зоне Fe⁰-барьера создаются новые геохимические условия, благоприятные для развития диссимиляционных Fe(III)-редукторов, способных к окислению нитратов.

Интересный опыт по изучению нитратредукции в загрязненной воде в лабораторных условиях поставлен в Южной Корее [11]. Анализировали влияние Fe⁰ и обогащенного гематитом красного шлама, как отхода алюминиевого производства. Красный шлам брали в двух видах: исходный, щелочной с pH 11.2 и после обработки кислотой. Поскольку загрязненная вода, отобранная с места загрязнения, не стерильна и содержит микроорганизмы, то денитрификация в этом опыте рассматривается как результат совместного абиотического и биологического воздействия. Вода содержала 155 мг/л нитрата, то есть в три раза выше ПДК, а также бикарбонаты, хлориды

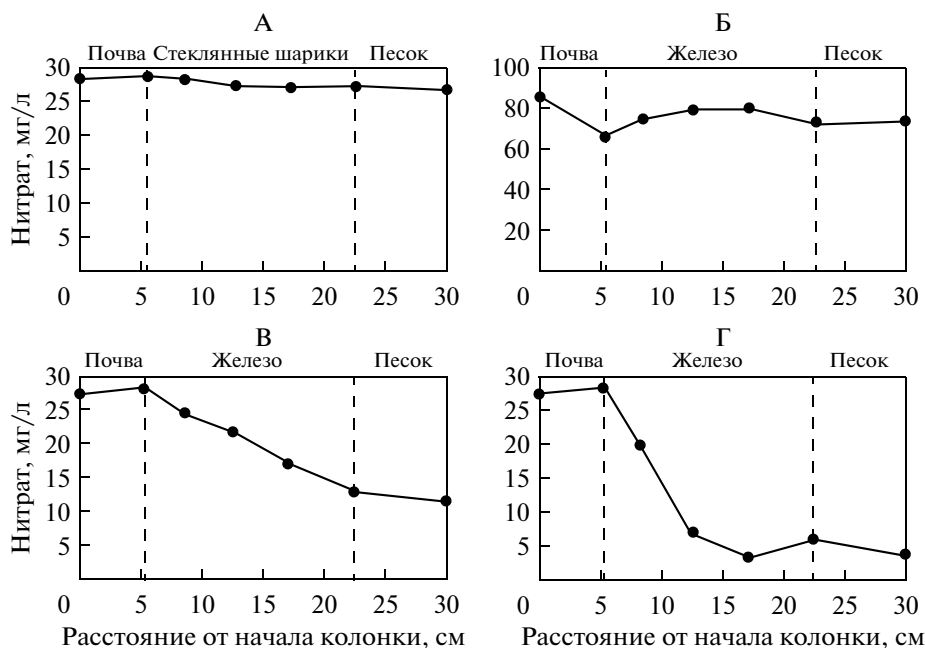


Рис. 5. Содержание нитрата в профиле колонок, последовательно содержащих почву, стеклянные шарики или порошок Fe⁰ и песок [17]: А – контроль; Б – стерильная почва + Fe⁰; В – почва + Fe⁰; Г – почва + Fe⁰ + *Shewanella algae*.

и сульфаты. Внесение щелочного красного шлама в водную суспензию с Fe⁰ повысило pH до сильнощелочного уровня и остановило нитратредукцию. Но внесение нейтрализованного шлама в 1.6 раз ускорило денитрификацию по сравнению с опытом с использованием одного Fe⁰. Усиление эффекта авторы связывают с образованием активного грин раста. Для него были все условия: необходимая микрофлора, а также присутствие в воде бикарбонатов, хлоридов, сульфатов, требуемых для заполнения межслоевого пространства в частицах грин раста. Характерно, что без Fe⁰ действие на нитраты обоих видов красного шлама было нулевым. Реакция денитрификации не идет в отсутствие доноров электронов. Авторы [11] считают, что совместное использование Fe⁰ и активированного красного шлама может быть эффективным средством очистки воды от нитратов вблизи завода по производству алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Не используемые растениями нитраты почвы и азотных удобрений могут стать поллютантами, загрязняя почвенно-грунтовые и поверхностные воды. В почвах редукция нитратов идет при участии бактерий-денитрификаторов. Реакция денитрификации – эндотермическая и требует внешнего источника энергии. В гумусовом горизонте чистых почв источником энергии (донором электронов) служит органическое вещество. Но в

подземных водонасыщенных слоях, куда нитраты легко вымываются, возможен дефицит органического вещества и, следовательно, недостаток доноров электронов. В этих условиях деятельность бактерий денитрификаторов резко ограничивается.

Дефицит электронов в почвенно-грунтовых водах устраняют путем ремедиации – обогащения донором электронов. Для этого используют органическое вещество (торф, опилки) или минеральное вещество, например, нульвалентное железо Fe⁰, как дешевый и доступный восстановитель. В загрязненных почвенно-грунтовых водах с дефицитом доноров электронов, внесение Fe⁰ резко усиливает скорость суммарной (абиотической и биогенной) редукции нитратов.

2. Ремедиация загрязненных нитратами почвенно-грунтовых вод выражается в создании искусственных проницаемых барьеров на основе порошка Fe⁰. Используют как крупнозернистые отходы производства (железные опилки, дробленый шлак), так и выпускаемые промышленностью частицы металлического железа размером в несколько микрометров. Fe⁰-барьеры устраивают поперек движения загрязненной грунтовой воды обычно перед рекой или озером для их защиты от загрязнения.

Скорость восстановления поллютантов разного состава за счет Fe⁰ описывается уравнением необратимой реакции первого порядка. Скорость абиотической редукции нитрата при участии частиц Fe⁰ низкая, но она увеличивается при акти-

визации бактерий-денитрификаторов. Абиотическая редукция нитратов за счет Fe^0 увеличивается в кислой среде, а биологическая — в нейтральной. Биологическая быстрая денитрификация приводит к более приемлемому конечному продукту деградации нитратов (N_2), чем более медленная абиотическая редукция (NO_2^-).

3. В зоне Fe^0 -барьера меняются геохимические условия и состав бактериального сообщества. Основные геохимические изменения обусловлены накоплением ионов Fe^{2+} , потреблением кислорода, образованием водорода. Резко снижается значение редокс-потенциала, что способствует развитию анаэробных бактерий гидрогенотрофов и в первую очередь Fe(III) -редукторов. Их роль становится существенной при внесении в анаэробную среду железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Башкин В.Н. Биогеохимия. М.: Научный мир, 2004. 584 с.
2. Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А. Биогеохимия железа в переувлажненных почвах (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013. № 9. С. 1047–1059.
3. Заварзин Г.А., Колотилова Н.Н. Введение в природоведческую микробиологию. М.: Наука, 2001. 256 с.
4. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
6. Минеев В.Г. Агрохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. 720 с.
7. Мишустин Е.Н., Емцев В.Т. Микробиология. М.: Колос, 1978. 351 с.
8. Пиневиц А.В. Микробиология железа и марганца. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2005. 374 с.
9. Черников В.А., Соколов О.Ф., Байбеков Р.Ф. Экологические основы качества воды и здоровье человека. Пушкино, 2004. 151 с.
10. Cheng I.F., Mufitkian R., Fernando Q., Korte N. Reductive of nitrate to ammonia by zero-valent iron // Chemosphere. 1997. V. 35. P. 2689–2695.
11. Cho D.-W., Abou-Shnab R.A.I., Kim Y., Jeon B.-H., Song H. Enhanced reduction of nitrate in groundwater by zero-valent iron with activated red mud // Geosystem. Eng. 2011. V. 14. P. 65–70.
12. Choe S., Chang Y.Y., Hwang K.Y., Hwang K.J. Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron // Chemosphere. 2000. V. 41. P. 1307–1311.
13. Choe S., Liljestrand H.M., Khim J. Nitrate reduction by zero-valent iron under different pH regimes // Appl. Geochim. 2004. V. 19. P. 335–342.
14. Choi K., Lee W. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride in acidic soil manipulated with iron(II) and bisulfide ion // J. Hazard. Mat. 2009. V. 172. P. 523–630.
15. Dolfing J., Van Eekert M., Seech A., Vogan J., Mueller J. *In situ* chemical reduction (ISCR) technologies: Significance of low Eh reactions // Soil Sediment Contamin. 2008. V. 17. P. 63–74.
16. Ernstsens V. Reduction of nitrate by Fe^{2+} in clay minerals // Clays Clay Miner. 1996. V. 44. P. 599–608.
17. Gandhi S., Oh B.-T., Schnoor J.L., Alvarez P.J.J. Degradation of TCE, Cr(VI), sulfate, and nitrate mixtures by granular iron in flow-through columns under different microbial conditions // Water Res. 2002. V. 36. P. 1973–1982.
18. Gerlach R., Cunningham A., Caccavo F. Dissimilatory iron-reducing bacteria can influence the reduction of CCl_4 by iron metal // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 2461–2464.
19. Gregory K.B., Oh B., Scherer M.M., Parkin G.F., Alvarez P.J.J. Biogeochemical degradation of redox-sensitive compounds using iron oxide and *Geobacter metallireducens* GS-15 // 220th ACS Nat. Meet. 2000. V. 40. P. 411–412.
20. Hansen J.R., Ernstsens V., Refsgaard J.C., Hansen S. Field scale heterogeneity of redox conditions in till-up-scaling to a catchment nitrate model // Hydrogeol. J. 2008. V. 16. P. 1251–1266.
21. Helland B.R., Alvarez P.J.J., Schnoor J.L. Reductive dechlorination of carbon tetrachloride with elemental iron // J. Hazard Mater. 1995. V. 41. P. 205–216.
22. Henderson A.D., Demind A.H. Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: A critical review // Environ. Eng. Sci. 2007. V. 24. P. 401–423.
23. Hu H.Y., Goto N., Fujie K. Effect of pH on the reduction of nitrite in water by metallic iron // Wat. Res. 2001. V. 35. P. 2789–2792.
24. Huang C.P., Wang P.C., Chiu P.C. Nitrate reduction by metallic iron // Wat. Res. 1998. V. 32. P. 2357–2364.
25. Huang Y.H., Zhang T.C. Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and contaminant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe^{2+} // Wat. Res. 2005. V. 39. P. 1751–1760.
26. Huang Y.H., Zhang T.C. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder // Water Res. 2004. V. 38. P. 2631–2642.
27. Huang Y.H., Zhang T.C. Effects of surface-bound Fe^{2+} on nitrate reduction and transformation of iron oxides in zero-valent iron systems at near-neutral pH // J. Environ. Eng. 2006. V. 132. P. 527–536.
28. Huang Y.H., Zhang T.C. Kinetics of nitrate reduction by iron at near neutral pH // J. Environ. Eng. 2002. V. 128. P. 604–611.
29. Huang Y.H., Zhang T.C. Nitrite reduction and formation of corrosion coatings in zerovalent iron systems // Chemosphere. 2006. V. 64. P. 937–943.
30. Huang Y.H., Zhang T.C., Shea P.J., Comfort S.D. Effects of oxide coating and selected cations on nitrate reduction by iron metal // J. Environ. Quality. 2003. V. 32. P. 1306–1315.
31. Krajangpan S., Chishoim B.J., Kalita H., Bezbaruah A.N. Challenges in groundwater remediation with iron nanoparticles: Enable colloidal stability // Nanotechnologies for Water Environment Application / Eds.

- T. Zhang, R. Sarampalli et al. Am. Soc. Civil Eng, 2009. Ch. 8. P. 191–212.
32. Liang L., Korte N., Gu B., Pils R., Reeter C. Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ “iron barriers” // Adv. Environ. Res. 2000. V. 4. P. 273–286.
 33. Lovley D.R., Goodwin S. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. P. 2993–3003.
 34. Mackay M.D., Cherry J.A. Groundwater contamination: Pump-and-treat remediation // Environ. Sci. Technol. 1989. V. 23. P. 630–636.
 35. Miehr R., Tratnyek P.G., Bandstra J.Z., Scherer M.J., Alowitz M.J., Bylaska E.J. Diversity of contaminant reduction reactions by zerovalent iron: role of the reductate // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38. P. 139–147.
 36. Mishra D., Farrell J. Understanding nitrate reaction with zerovalent iron using tafel analysis and electrochemical impedance spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39. P. 645–650.
 37. Nolan B.T., Rudy B.C., Hitt K.J., Helsel D.R. Risks of nitrate in ground water of the United States – national perspective // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2229–2236.
 38. Noubactep C., Care S., Crane R. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations // Water Air Soil Pollut. 2012. V. 223. P. 1363–1382.
 39. O’Hannesin S.F., Gillham R.W. Long-term performance of an in situ “iron wall” for remediation of VOCs // Ground Water. 1998. V. 36. P. 164–170.
 40. Ottley C.J., Davidson W., Edmubds W.M. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron(II) // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. P. 1819–1828.
 41. Painter B.D.M. Optimisation of permeable reactive barrier systems for the remediation of contaminated groundwater. Thesis Ph. D. Lincoln Univ. New Zealand, 2005. 300 p.
 42. Robertson W.D., Cherry J.A. In situ denitrification of septic-system nitrate using reactive porous media barriers: field trials // Ground Water. 1995. V. 33. P. 99–111.
 43. Rodvang S.J., Simpkins W.W. Agricultural contaminants in Quaternary aquitards: review of occurrence and fate in North America // Hydrogeol. J. 2001. V. 9. P. 44–59.
 44. Scherer M.J., Richter S., Valentine R.L., Alvarez P.J.J. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for in situ groundwater clean up // Crit. Rev. Microbiol. 2000. V. 26. P. 221–264.
 45. Schipper L., Vojvodic-Vukovic M. Nitrate removal from groundwater using a denitrification wall amended with sawdust // J. Environ. Qual. 1998. V. 27. P. 664–668.
 46. Starr R.C., Cherry J.A. In situ remediation of contaminated ground water: the funnel-and-gate system // Ground Water. 1994. V. 32. P. 465–476.
 47. Suzuki T., Moribe M., Oyama Y., Niinae M. Mechanism of nitrate reduction by zero-valent iron: Equilibrium and kinetics studies // Chem. Eng. J. 2012. V. 183. P. 271–277.
 48. Till B.A., Weathers L.J., Alvarez P.J. Fe(0)-supported autotrophic denitrification // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 634–639.
 49. Yang G.C., Lee H.L. Chemical reduction of nitrate by nanosized iron: kinetics and pathways // Water. Res. 2005. V. 39. P. 884–894.
 50. Yu J.-J., Chou S.-Y. Contaminated site remedial investigation and feasibility removal of chlorinated volatile organic compounds from groundwater by activated carbon fiber adsorption // Chemosphere. 2000. V. 41. P. 371–378.
 51. Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview // J. Nanopart. Res. 2003. V. 5. P. 323–332.