

ВОДНЫЕ МАКРОФИТЫ

КАК БИОСОРБЕНТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДЫ

Работа посвящена изучению роголистника погруженного и элодеи канадской как биосорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из воды. Определено, что при соответствующих значениях pH исследуемые растения хорошо удаляют ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} из воды до концентраций ниже ПДК. Отмечена экстракция ионов Cr^{6+} из растений в растворы. Определены математические модели, описывающие зависимости концентраций ионов тяжелых металлов в растворах от значения pH и массы высушенных растений.

Введение

С увеличением масштабов промышленного производства все большее негативное влияние на природу оказывают тяжелые металлы (ТМ). Одним из основных источников их поступления в окружающую среду являются сточные воды. Их очистка представляет собой наиболее актуальную в настоящее время проблему. Традиционные методы очистки, такие как осаждение, окисление – восстановление, ионный обмен, фильтрация, химически-электрическая очистка, мембранная технология и выпаривание, как правило, дороги или малоэффективны, в особенности, когда концентрация ТМ низкая, в пределах от 1 до 100 мг/л [1]. Напротив, применение биосорбентов из водных макрофитов даёт более эффективные результаты и требует небольших материальных затрат. При исследовании такого метода очистки показано, что использование биосорбентов из водных макрофитов имеет многие преимущества [1]:

◆ биосорбенты из водных макрофитов могут селективно и эффективно удалять ионы ТМ из воды при их низкой концентрации до принятых уровней (например, ПДК), поэтому использовать их можно на этапе доочистки

вод традиционными методами или при очистке загрязненных поверхностных и подземных вод с низкой концентрацией ионов ТМ. Это приводит к восстановлению и повторному использованию ионов ТМ биомассой растений, для чего необходимо их извлечение из биосорбента с помощью низкого или высокого значения pH раствора, или других способов, например сушки или сжигания;

◆ биосорбенты имеют слабое сродство к ионам кальция и магния, что является их большим преимуществом по сравнению с ионообменными смолами в жесткой воде;

◆ затраты на разработку и использование биосорбентов из водных макрофитов небольшие. Кроме этого такие препараты могут применяться в широких пределах значений pH (3–9) и температуры (4–90 °С).

Настоящая работа посвящена исследованию водных макрофитов как биосорбентов для удаления ТМ из воды. Ее целью является изучение способности роголистника погруженного и элодеи канадской поглощать некоторые ионы ТМ (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+}) из воды.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследований использовались водные макрофиты роголистник погруженный (*Ceratophyllum demersum* L.) и элодея канадская (*Eloдея canadensis* Michx.). Растения выращивались в лабораторных условиях в аквариумах при искусственном освещении при 12-часовом световом дне, для чего применялись люминесцентные лампы (3500 Лк).

Чан Хоан Куок*,

аспирант,
ФГОУ ВПО
Астраханский
государственный
технический
университет

И.В. Мельник,

кандидат
биологических наук,
доцент, заместитель
директора Института
рыбного хозяйства,
биологии и
природопользования,
ФГОУ ВПО
Астраханский
государственный
технический
университет

* Адрес для корреспонденции: ecology_h@mail.ru

Температура воды в течение эксперимента составляла от +19 до 26 °С, воздуха – от +20 до 32 °С.

Растения из аквариумов были собраны и высушены в термошкафу при температуре 85 °С, затем измельчены в порошок диаметром не более 0,5 мм с помощью мельницы лабораторной ЛЗМ-1.

Для приготовления растворов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{6+} с определенными концентрациями (2 мг/л; 1,5 мг/л и 0,1 мг/л, соответственно) применялись стандартные образцы ионов ТМ, а для растворов с определенными значениями рН – буферные растворы. Значения рН растворов составляли 3,5; 4,5; 5,5; 7; 9.

В мерный стакан заливало 50 мл раствора ТМ определенной концентрации и определенным значением рН, куда помещалась определенная масса порошка высушенных растений, после чего раствор обрабатывался на мешалке в течение 30 мин. По литературным данным такой промежуток времени необходим для получения эквивалентной абсорбции [3].

Определение концентрации ионов ТМ в фильтрате осуществлялось стандартными методами [2] с помощью фотометра Эксперт-003 (Россия) в трех повторностях. В качестве контроля использовались растворы без добавления растений.

Результаты экспериментов обработаны с помощью программы STATISTICA 8 и Microsoft Excel 2003. Уровень достоверности при статистической обработке данных 0,05. Для проверки значимости коэффициентов корреляции использована t-статистика, а для проверки значимости математического уравнения – F-статистика.

Таблица 1

Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворах при различных значениях рН и массах высушенных растений (мг/л)

рН Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
Роголистник погруженный										
0,05	2	1,907	2	1,9	2	1,335	2	1,32	2	1,197
0,1	2	1,905	2	1,89	2	1,156	2	1,142	2	1,165
0,15	2	1,901	2	1,89	2	1,149	2	1,105	2	1,075
0,2	2	1,9	2	1,88	2	1,137	2	0,801	2	1,005
Элодея канадская										
0,05	2	1,125	2	1,14	2	0,8	2	0,83	2	0,705
0,1	2	1,085	2	1,07	2	0,78	2	0,74	2	0,7
0,15	2	0,898	2	0,953	2	0,775	2	0,656	2	0,605
0,2	2	0,765	2	0,975	2	0,77	2	0,498	2	0,593

Примечание: К – контроль; О – опыт.

Результаты и их обсуждение

Остаточная концентрация ионов Cu^{2+} в растворах при различных значениях рН и массах высушенных растений представлена в *табл. 1*.

В контрольных растворах (при отсутствии растений) концентрация ионов Cu^{2+} оставалась неизменной на уровне 2 мг/л. Во всех опытных растворах (с растениями) остаточная концентрация ионов Cu^{2+} уменьшалась в зависимости от значения рН и массы растений.

Представленные данные свидетельствуют о том, что с увеличением массы высушенных растений остаточная концентрация ионов Cu^{2+} постепенно уменьшалась в зависимости от значения рН. Для роголистника погруженного при рН 3,5 и 4,5 концентрация ионов Cu^{2+} в опытных растворах снижалась незначительно по сравнению с контролем. В вариантах при рН 5,5; 7 и 9 уменьшение данного показателя было более выраженным. Следует отметить, что только в варианте при рН 7 с увеличением массы высушенных растений наблюдалось заметное уменьшение концентрации ионов Cu^{2+} в опытных растворах.

Минимальная концентрация ионов Cu^{2+} (0,801 мг/л) достигалась при рН 7 и массе высушенных растений 0,2 г, что ниже значения ПДК меди для питьевой воды (1 мг/л) [2]. По результатам исследований [3] при рН 5,5 и массе высушенного роголистника погруженного 0,1 г концентрация ионов Cu^{2+} в опытных растворах уменьшалась с 6,3 мг/л до 3,9 мг/л. Однако в данной работе не рассматривалось влияние рН на адсорбционную способность роголистника погруженного.

В отличие от роголистника погруженного для элодеи канадской концентрация ионов

Cu^{2+} в наших экспериментах значительно уменьшалась во всех опытных растворах с увеличением массы высушенных растений. При этом, как и у роголистника погруженно-го, для элодеи канадской минимальная концентрация ионов Cu^{2+} (0,498 мг/л) достигалась при pH 7 и массе высушенных растений 0,2 г.

С помощью STATISTICA 8 при использовании t-статистика и F-статистика определены следующие математические модели, описывающие зависимости остаточной концентрации ионов Cu^{2+} в растворах от значения pH и массы высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = -33,83 + 26,57x - 1,46xy - 7,04x^2 + 119,13y^2 + 0,79x^3 - 354,3y^3 - 0,03x^4 - 0,03y^4 + 0,07x^4y^4;$$

$$R^2 = 0,942;$$

• для элодеи канадской

$$z = -11,92 + 10,19x - 43,88y - 2,65x^2 + 640,83y^2 - 3810y^3 + 7866,67y^4;$$

$$R^2 = 0,98,$$

где z – концентрация ионов Cu^{2+} в растворах (мг/л); x – значение pH растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Полученные модели для роголистника погруженного и элодеи канадской со значительным коэффициентом детерминации с высокой степенью адекватности описывают изменения остаточной концентрации ионов Cu^{2+} в растворах в зависимости от значения pH и массы высушенных растений.

Таблица 2

Остаточная концентрация ионов Fe^{3+} в растворах при различных значениях pH и массе высушенных растений (мг/л)

pH Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
	Роголистник погруженный									
0,05	1,5	0,82	1,5	0,616	1,5	0,765	1,5	0,687	1,5	0,712
0,1	1,5	0,523	1,5	0,538	1,5	0,688	1,5	0,447	1,5	0,611
0,15	1,5	0,367	1,5	0,485	1,5	0,65	1,5	0,222	1,5	0,529
0,2	1,5	0,283	1,5	0,43	1,5	0,638	1,5	0,196	1,5	0,324
	Элодея канадская									
0,05	1,5	0,904	1,5	0,805	1,5	0,578	1,5	1,741	1,5	1,413
0,1	1,5	0,673	1,5	1,013	1,5	0,924	1,5	2,189	1,5	1,105
0,15	1,5	0,582	1,5	0,937	1,5	1,031	1,5	2,421	1,5	0,51
0,2	1,5	0,569	1,5	1,211	1,5	1,278	1,5	2,532	1,5	0,46

Примечание: К – контроль; О – опыт.

Ключевые слова:

биосорбент,
роголистник
погруженный,
элодея канадская,
тяжелые металлы

В работе также исследовалось изменение концентрации ионов Fe^{3+} в растворах при различных значениях pH и массах высушенных растений. Остаточная концентрация ионов Fe^{3+} в растворах по различным опытным вариантам представлена в *табл. 2*.

Из *табл. 2* видно, что при добавлении порошка высушенного роголистника погруженного наблюдалось заметное понижение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. Уже при массе высушенных растений 0,05 г концентрация ионов Fe^{3+} уменьшалась примерно на 50 % по сравнению с контролем. С увеличением массы растений отмечалось значительное снижение концентрации ионов Fe^{3+} в растворах при всех значениях pH. При этом, также как и в опытах с ионами Cu^{2+} , минимальная концентрация ионов Fe^{3+} в опытных растворах (0,196 мг/л) достигалась при значении pH 7 и массе роголистника погруженного 0,2 г, что ниже ПДК железа для питьевой воды (0,3 мг/л) [4].

В вариантах опыта с элодеей канадской наблюдалась другая картина. При значениях pH 3,5 и 9 отмечено понижение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. С увеличением массы добавленных растений наблюдалось понижение концентрации ионов Fe^{3+} до определенного уровня. При pH 4,5 и 5,5 сначала большая часть ионов Fe^{3+} адсорбировалась растениями, а с увеличением массы порошка концентрация ионов Fe^{3+} стала увеличиваться.

Для элодеи канадской отмечен особый случай: при pH 7 наблюдалось значительное повышение концентрации ионов Fe^{3+} в опытных растворах. Это происходило из-за экстракции ионов Fe^{3+} из растений в растворы.

Таким образом, данные *табл. 2* свидетельствуют о том, что чем больше добавленных растений, тем выше концентрация ионов Fe^{3+} в опытных растворах.

Таблица 3

Остаточная концентрация ионов Cr^{6+} при различных значениях рН и массы высушенных растений (мг/л)

рН Масса высушенных растений (г)	3,5		4,5		5,5		7		9	
	К	О	К	О	К	О	К	О	К	О
	Роголистник погруженный									
0,05	0,1	0,12	0,1	0,201	0,1	0,367	0,1	0,552	0,1	0,52
0,1	0,1	0,206	0,1	0,285	0,1	0,406	0,1	0,554	0,1	0,703
0,15	0,1	0,295	0,1	0,361	0,1	0,524	0,1	0,555	0,1	0,972
0,2	0,1	0,352	0,1	0,573	0,1	0,847	0,1	0,633	0,1	1,118
	Элодея канадская									
0,05	0,1	0,131	0,1	0,23	0,1	0,403	0,1	0,279	0,1	0,307
0,1	0,1	0,186	0,1	0,235	0,1	0,52	0,1	0,31	0,1	0,396
0,15	0,1	0,178	0,1	0,317	0,1	0,603	0,1	0,465	0,1	0,714
0,2	0,1	0,245	0,1	0,318	0,1	0,587	0,1	0,565	0,1	0,877

Примечание: К - контроль; О - опыт.

С помощью STATISTICA 8 и статистических критериев определены математические модели высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = 16,7 - 11,8x - 28,2y + 3,28x^2 + 341,7y^2 - 0,38x^3 + 0,02x^4; \\ R^2 = 0,97;$$

• для элодеи канадской

$$z = -30,15 + 23,72x - 44,60y + 5,07xy - 6,04x^2 + 0,55x^3 - 0,0016x^5 - 0,0004x^5y; \\ R^2 = 0,92,$$

где z – концентрация ионов Fe^{3+} растворов (мг/л); x – значение рН растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Высокие коэффициенты детерминации показали, что такие модели хорошо объясняют изменения концентрации ионов Fe^{3+} в растворах в зависимости от значения рН и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской.

В табл. 3 показано изменение концентрации ионов Cr^{6+} в растворах при различных значениях рН и массы высушенных растений.

Данные табл. 3 показывают, что увеличением массы высушенных растений заметно увеличилась концентрация ионов Cr^{6+} в опытных растворах. С добавлением роголистника погруженного максимальная концентрация ионов Cr^{6+} (1,118 мг/л) достигалась при рН 9 и массы растений 0,2 г, что примерно в 11 раз выше первоначальной концентрация ионов Cr^{6+} (0,1 мг/л). Для опытных растворов с добавлением элодеи канадской максимальная концентрация

ионов Cr^{6+} (0,877 мг/л) также достигалась при рН 9 и массы растений 0,2 г, что примерно в 9 раз выше первоначальной концентрация ионов Cr^{6+} (0,1 мг/л). Таким образом, данные экспериментов подтверждают факт экстракции ионов Cr^{6+} из растений в растворы. Такая тенденция характерна как для роголистника погруженного, так и для элодеи канадской.

Экстракция ионов ТМ в растворы при определенных условиях наблюдалась и в исследованиях других авторов [5-7]. Это обстоятельство является важной характеристикой биосорбента в практике обратного извлечения ценных металлов из биосорбента после адсорбции [8].

В нашей работе определены математические модели, описывающие зависимости концентрации ионов Cr^{6+} в растворах от значения рН и массы высушенных растений:

• для роголистника погруженного

$$z = 0,54xy; R^2 = 0,90;$$

• для элодеи канадской

$$z = 14,32 - 10,95x + 0,56xy + 3,02x^2 - 0,35x^3 + 0,015x^4; \\ R^2 = 0,954,$$

где z – концентрация ионов Cr^{6+} в растворах (мг/л); x – значение рН растворов; y – масса высушенных растений (г); R^2 – коэффициент детерминации.

Такие модели также хорошо объясняют изменения концентраций ионов Cr^{6+} в растворах в зависимости от значения рН и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской благодаря высоким коэффициентам детерминации.

Заключение

Таким образом, данные экспериментов показали, что при подходящих значениях pH и массы высушенных растений у роголистника погруженного и элодеи канадской наблюдается высокая способность к удалению ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} из воды. Напротив, в опытах с ионами Cr^{6+} у обоих видов растений во всех изучаемых случаях концентрации металла в растворах повышаются. Данное обстоятельство может быть использовано для извлечения ионов Cr^{6+} из биосорбентов с целью дальнейшего их применения. В работе определены математические модели, описывающие зависимости концентрации ионов ТМ в растворах от значения pH и массы высушенных растений. Такие модели имеют высокие коэффициенты детерминации.

Литература

1. Kuyack N. Biosorption of algal biomass / Kuyack N., Voleksy B. Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton. 1990. P. 174-198.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

3. Ivo Andre H. Schneider. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. / Ivo Andre H. Schneider, Jorge Rubio // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 2213-2217.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Минздрав России. М.: Изд-во стандартов. 2002. 84 с.
5. Mahamadi C. Water hyacinth as a biosorbent: A review // African Journal of Environmental Science and Technology 2011. V. 5 (13). P. 1137-1145.
6. Reza Marandi. Bioextraction of Cu (II) ions from acid mine drainage by *Bacillus Thuringiensis* // International Journal of Biological Engineering. 2011. V. 1. P. 11-17.
7. Stirk W.A. Desorption of cadmium and the reuse of brown seaweed derived products as biosorbents / Stirk W.A., Van Staden // J. Botanica Marina. 2002. V. 45, P. 9-16.
8. Jianlong Wang. Biosorbents for heavy metals removal and their future / Jianlong Wang, Can Chen // Biotechnology Advances. 2009. V. 27. P. 195-226.



Chan Khoan Kuok, I.V. Mel'nik

HYDRIC MACROPHYTES AS BIOSORBENTS FOR HEAVY METALS REMOVAL FROM WATER

The article is concerned with study of *Ceratophyllum demersum* and *Elodea Canadensis* as biosorbents for heavy metal removal from water. Cu^{2+} and Fe^{3+} removal from water up to concentrations less than maximum allowable concentrations was detected. Cr^{6+} extraction from plants in solution is described. Mathematical models describing dependence of concentrations of heavy metal ions on pH value of solutions and dried plant mass.

Key words: Biosorbent, *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, heavy metals.