

УДК 579.695

Т.В. Гудзенко, О.В. Волювач, Т.О. Беляєва, І.П. Конуп,
А.Є. Бухтіяров, О.М. Захарія, Г.В. Лісютин, О.Г. Горшкова,
В.О. Іваниця

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, e-mail: v_ivanit@ukr.net

ВИЛУЧЕННЯ МІДІ (II) ТА НІКЕЛЮ (II) ІЗ КОНЦЕНТРОВАНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ГЛИНОЮ, ХІТОЗАНОМ ТА ІММОБІЛІЗОВАНИМИ БАКТЕРІЯМИ

*Відпрацьовано метод сорбції на природних сорбентах як окрему стадію попередньої очистки концентрованих водних розчинів від міді (II) та нікелю (II) з вихідною концентрацією металу 100 мг/л. Вперше як сорбенти використано суміші бентонітової глини з хітозаном та експериментально підібрано їх оптимальне масове співвідношення компонентів, при якому суміш виявляє у порівнянні з окремими сорбентами синергетичний ефект по сорбції міді (II) та нікелю (II) із їх індивідуальних сульфатних слабо кислих і нейтральних водних розчинів. Експериментально показано, що попередня іммобілізація непатогенних бактерій роду *Pseudomonas* на суміші глини з хітозаном (1:1 по масі), дозволяє збільшити ступінь очистки води від міді (II) з 52,3 до 98,0% та нікелю (II) з 31,5 до 59,2%.*

Ключові слова: сорбенти, бентонітова глина, хітозан, бактерії роду *Pseudomonas*, мідь (II), нікель (II), вилучення.

Джерелами надходження важких металів, зокрема міді (II) та нікелю (II), у природні водойми є технологічні водні розчини гальванічних ліній, стічних вод промислових підприємств. Мідь (також присутня у стічних водах виробництв пестицидів, лакофарбового, скляного, текстильного підприємств. Водорозчинні сполуки нікелю надходять у водойми зі стічними водами цехів нікелювання, заводів синтетичного каучуку, фабрик збагачення нікелевих руд тощо [1–4].

Мідь і нікель, на відміну від таких важких металів як свинець, ртуть або кадмій, можуть спричиняти подвійний вплив на живі організми. Не зважаючи на те, що невеликі концентрації міді (II) необхідні клітинам для побудови мідь-вмісних білків і багатьох ферментів, значні концентрації міді (II) стають токсичними для усіх типів клітин, негативно впливають на органолептичні показники води. В дуже малих мікрограмових концентраціях нікель (II) відіграє важливу роль у кровотворних процесах. А при високих концентраціях нікель, згідно проведених досліджень на

© Т.В. Гудзенко, О.В. Волювач, Т.О. Беляєва, І.П. Конуп, А.Є. Бухтіяров, О.М. Захарія, Г.В. Лісютин, О.Г. Горшкова, В.О. Іваниця, 2012



мишах, спричиняє канцерогенну дію, викликаючи злоякісні новоутворення [5, 6].

Відомо, що метод сорбції важких металів на природних сорбентах (цеоліт, активоване вугілля, бентонітова глина) широко використовують в основному для доочистки стічних вод [7–9].

Наші дослідження спрямовані на розробку методу сорбції важких металів на природних сорбентах (бентонітова глина, хітозан) як ефективної стадії передочищення концентрованих водних розчинів за рахунок вишукуваної оптимальної комбінації глини з хітозаном і утворення на їх поверхні бактеріальної біоплівки.

Метою роботи була розробка комбінації бентонітової глини і хітозану з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas* для ефективного вилучення міді (II) та нікелю (II) із концентрованих водних розчинів.

Матеріали та методи

Як природні сорбенти міді (II) та нікелю (II) використовували бентонітову глину (далі просто глина, або Г) та хітозан (Х), який складається з 15% хітину раків і 85% хітозану. Вибір природних сорбентів, в першу чергу, був зумовлений їх доступністю в Україні та екологічною безпечністю, оскільки вони широко використовуються як ентеросорбенти.

Бентонітові глини мають шарувату структуру, складаються із мінералів монтмориллонітової групи зі змінним складом $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, в яких катіони кремнію (Si^{4+}) можуть замінюватися катіонами Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} і т.д. Частинки глинистих мінералів набухають у воді і характеризуються підвищеною катіонообмінною здатністю [7].

Для біологічної модифікації природних сорбентів – глини і хітозану використовували грамнегативні непатогенні бактерії роду *Pseudomonas* – штами *P. sepaia* ОНУ 327, *P. fluorescens* ОНУ 328, *P. maltophilia* ОНУ 329. Культивували бактерії при температурі 28 °С, рН 7, на поживному пептонно-сольовому середовищі М-9, що містить (г/л): KH_2PO_4 – 1,5; Na_2HPO_4 – 3; NaCl – 5; NH_4Cl – 1; пептон – 10; глюкоза – 2; дріжджовий екстракт – 5.

Вибраний діапазон значень рН середовища зумовлений тим, що більшість стоків, які містять мідь і нікель мають слабо кисле або нейтральне середовище, і саме при таких значеннях рН важкі метали перебувають у рухливій іонній формі та виявляють максимальну токсичність. Крім того, середовище з рН близьким до нейтрального є найсприятливішим для життєдіяльності мікроорганізмів роду *Pseudomonas*.

Іммобілізацію бактерій на природних носіях здійснювали шляхом змішування сорбентів (4 г) з суспензією (100 мл) життєздатних бактерій, яка містила 1×10^9 кл/мл, та витримування впродовж 60 хв.

Розчини солей відповідних металів (Cu, Ni) з вихідною концентрацією 100 мг/л по металу готували розчиненням у 1 л дистильованої води

0,3929 г солі $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ і 0,478 г солі $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі.

Процес сорбції Cu (II) та Ni (II) на природних сорбентах із концентрованих сульфатних водних розчинів здійснювали шляхом перемішування впродовж 60 хв на шутелі та 15 хв відстоювання проб. Після цього надосади фільтрували через паперовий фільтр і фільтрат аналізували на залишковий вміст важких металів.

Ступінь очистки води від Cu (II) та Ni (II) розраховували за рівнянням:

$$a = [(C_0 - C) / C_0] \times 100\% ,$$

де C_0 і C — вихідна і залишкова концентрації важких металів.

Залишкові концентрації Cu (II) та Ni (II) у водних розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн» у полум'ї суміші «повітря — пропан — бутан» при довжині хвилі для Cu (II) 324,7 нм, Ni (II) — 332,0 нм [10, 11].

Усі експерименти здійснювали в п'яти повторах. Результати дослідження опрацьовували статистично з використанням програми «SPSS 19 для Windows» і «Microsoft Office Excel 2003».

Результати та їх обговорення

Експериментально виявлено синергетичну дію сорбційних властивостей природних змішаних сорбентів: суміші глини з хітозаном (Г та Х) (1:1 по масі) щодо їх здатності краще сорбувати Cu (II) та Ni (II) із їх модельних концентрованих водних розчинів, ніж окремі природні сорбенти (час відстоювання проб — 24 год). Так, при витраті 0,1 г глини і 0,1 г хітозану на 100 мл відповідного розчину металу в слабко кислому середовищі ступінь очистки води від Cu (II) сягає 52,3%, а від Ni (II) — 31,5% у порівнянні з їх сорбцією хітозаном та глиною окремо (табл. 1).

В нейтральному середовищі або середовищі, близькому до нейтрального, синергетична дія природних змішаних сорбентів зникає Ni (II) або стає малопомітною Cu (II), і здатність їх адсорбувати важкі метали наближається до адсорбційної здатності індивідуального хітозану.

Із таблиці 1 видно, що ступінь очистки води від Cu (II), що при рН 6,5–7,2 зв'язуються з гідроксид-іонами у нерозчинну форму, сумішшю глини з хітозаном складає 78,6%, а чистим хітозаном — 76,2%.

Ступінь очистки води від Ni (II) (рН початку утворення гідроксидів складає 8–10) як сумішшю глини з хітозаном, так і чистим хітозаном складає 42,3%.

Слід зазначити, що у нейтральному середовищі, досліджувані важкі метали краще сорбуються хітозаном, ніж глиною в середньому на 10–15% при однаковій витраті сорбенту — 0,1 г на 100 мл розчину відповідного металу.



Таблиця 1

Очистка концентрованих модельних водних розчинів від Cu (II) та Ni (II) глиною, хітозаном і сумішшю глини з хітозаном

Table 1

Purification of concentrated aqueous model solutions from Cu (II) and Ni (II) by clay, chitosan and a mixture of clay with chitosan

Сорбент	Залишковий вміст важких металів у воді, мг/л		Ступінь очистки води, %	
	Cu (II)	Ni (II)	Cu (II)	Ni (II)
Глина	77,8 ± 3,87	76,9 ± 4,50	22,2	23,1
Хітозан	60,4 ± 4,55	84,6 ± 4,15	39,6	15,4
Глина та хітозан	47,7 ± 4,87	68,5 ± 3,76	52,3	31,5
Глина	38,1 ± 3,63	65,4 ± 3,85	62,0	34,6
Хітозан	23,8 ± 3,81	57,7 ± 2,28	76,2	42,3
Глина та хітозан	21,4 ± 2,70	57,7 ± 2,15	78,6	42,3

Примітка: витрата сорбентів — 0,1 г глини; 0,1 г хітозану та суміш 0,1 г глини та 0,1 г хітозану на 100 мл розчину металу

Встановлено, що в нейтральному середовищі використані сорбенти (Г, Х та разом Г, Х) поглинають Cu (II) приблизно на 75%, а Ni (II) — на 42%. В слабко кислому середовищі ефективність сорбції зменшується до 50% для міді і до 30% для нікелю (табл. 1).

Таким чином, виходячи із одержаних експериментальних результатів можна зробити висновок, що для очистки води від міді (II) та нікелю (II) доцільно використовувати 2 г суміші (1:1 по масі) глини з хітозаном на обробку 1 л води при рН 6,5–7,2, при цьому ступінь очистки води від міді (II) та нікелю (II) сягає 78,6 і 42,3%, відповідно.

Важливо підвищити ефективність сорбції важких металів природними змішаними сорбентами (Г та Х) у слабко кислому середовищі, оскільки більшість технологічних водних розчинів гальваніки і металооброблювальних стічних вод мають рН < 7. Саме за цих значень рН досліджувана суміш сорбентів характеризується синергетичною дією стосовно поглинання важких металів (табл. 1). Тому подальші дослідження були спрямовані на збільшення сорбційної ємності суміші глини з хітозаном (1:1 по масі) за рахунок іммобілізації на їх поверхні грамнегативних непатогенних бактерій роду *Pseudomonas*, що зберігаються в колекції Одеського національного університету. В подальших дослідженнях використовували



штами *P. ceracia* ОНУ 327, *P. fluorescens* ОНУ 328, *P. maltophilia* ОНУ 329 та їх консорціум.

Дослідження показали, що ці мікроорганізми на досліджуваних природних носіях (глині та хітозані) утворювали біоплівку (в перерахунку на бактеріальні клітини не менше 10^7 на 1 г носія) і демонстрували високу сорбційну активність до токсичних катіонів металу.

Із експериментальних даних, представлених у таблиці 2, можна дійти висновку, що попередня іммобілізація бактерій на змішаних сорбентах (суміші глини з хітозаном у співвідношенні 1:1 по масі) дозволяє значно покращити (в середньому на 25%) результати вилучення важких металів [12].

Найбільший ступінь очистки води як від Cu (II) (98,0%), так і від Ni (II) (59,2%) досягається за використання штаму *P. fluorescens* ОНУ 328 [12]. При такій біологічній модифікації природних сорбентів залишкова концентрація Cu (II) та Ni (II) складала ($2,0 \pm 0,28$) мг/л і ($40,5 \pm 2,60$) мг/л, відповідно.

Таблиця 2

Очистка води від Cu (II) і Ni (II) глиною та хітозаном з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas*

Table 2

Water purification from Cu (II) and Ni (II) by clay and chitosan with immobilized bacteria of the genus *Pseudomonas*

Штам	Залишковий вміст важких металів у воді, мг/л		Ступінь очистки води, %	
	Cu (II)	Ni (II)	Cu (II)	Ni (II)
<i>P. fluorescens</i> ОНУ 328	$2,0 \pm 0,28$	$40,5 \pm 2,60$	98,0	59,5
<i>P. maltophilia</i> ОНУ 329	$21,1 \pm 3,00$	$49,2 \pm 3,40$	78,9	50,8
<i>P. ceracia</i> ОНУ 327	$2,0 \pm 0,37$	$51,5 \pm 5,50$	98,0	48,5
Консорціум	$2,0 \pm 0,23$	$59,2 \pm 3,20$	98,0	40,8

Примітка: витрата сорбентів — 0,2 г глини та 0,2 г хітозану на 100 мл розчину металу за рН 5,0–5,5.

Таким чином, експериментально доведено, що біологічна модифікація природних сорбентів — суміші глини з хітозаном (1:1 по масі) шляхом іммобілізації на них непатогенних бактерій роду *Pseudomonas*, дозволяє збільшити ступінь очистки води від Cu (II) з 52,3 до 98,0% та Ni (II) з 31,5 до 59,2%. Отже, сорбцію важких металів на глині та хітозані (1:1 по масі) з іммобілізованими мікроорганізмами можна досить ефективно використовувати як окрему стадію попередньої очистки концентрованих



металовмісних технологічних водних розчинів гальванічних цехів, стічних вод металооброблювального виробництва, фабрик збагачення нікелевих руд тощо, і рекомендувати включити її до технологічних схем комплексної глибокої очистки води від важких металів [13]. Слід зазначити, що відпрацьовані природні техногенні сорбенти, що містять важкі метали, можуть бути використані у виробництві будівельних матеріалів та в інших цілях [14].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Вредные вещества в промышленности*. Т. 3. — 7-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия. 1977. — 605 с.
2. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. — Л.: Химия, 1979. — 161 с.
3. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. — М.: Глобус. 1998. — 302 с.
4. *Варламова С.И., Климов Е.С.* Экологическая безопасность предприятий машиностроения (Обзор современного состояния проблемы). Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. — 2005. — Приложение № 2. — С. 163—168.
5. *Некоторые* вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А.М. Зигеля. — М.: Мир, 1993. — 230 с.
6. *Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.П.* Тяжелые металлы во внешней среде. Современные гигиенические и токсикологические аспекты. — Минск: Наука и техника, 1994. — 285 с.
7. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессах очистки воды. — К.: Наук. думка, 1981. — 208 с.
8. *Климов Е.С., Бузаева М.В.* Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. — Ульяновск: УлГТУ, 2011. — 201 с.
9. *Оразова С.С., Белов В.М., Евстигнеев В.В.* Эффективность использования природных сорбентов Восточного Казахстана в очистке воды от ионов тяжелых металлов (Cu^{2+}) // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2007. — Т. 311, № 2. — С. 150—152.
10. *Практическое* руководство по неорганическому анализу. Пер. с англ. Е.И. Гульдиной, Ю.Ю. Лурье / Под ред. Ю.Ю. Лурье. — М.: Изд-во хим. лит-ры, 1960 — 1016 с.
11. *Марченко З.М.* Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 502 с.
12. *Волювач О.В., Пузырева И.В., Иваница В.А., Гудзенко Т.В., Беляева Т.А., Конуп И.П., Бухтияров А.Е., Лисютин Г.В., Горшкова Е.Г., Захария А.Н.* Биотехнология очистки водной среды от меди // Материалы VIII междунар. конф. «Микробные биотехнологии: актуальность и будущее (daRostim-2012)». — Киев, 19—22 ноября 2012г. — С. 68—70.

13. Запольский А.К., Образцов В.В. Комплексная переработка сточных вод гальванического производства. — К.: Техника, 1989. — 197 с.
14. Дворкин Л.И., Шестаков В.Л., Пашков И.А., Дымчук А.П. Отходы химической промышленности в производстве строительных материалов. — К.: Будівельник, 1986. — 128 с.

Стаття надійшла до редакції 7.12.2012 р.

**Т.В. Гудзенко, О.В. Волювач, Т.А. Беляева, І.П. Конуп, А.Є. Бухтияров,
А.Н. Захария, Г.В. Лисютин, Е.Г. Горшкова, В.А. Иваница**

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса,
65082, Украина, e-mail: v_ivanit@ukr.net

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ (II) И НИКЕЛЯ (II) ИЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИНОЙ, ХИТОЗАНОМ И ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ БАКТЕРИЯМИ

Реферат

Разработан метод сорбции на природных сорбентах как отдельная стадия предварительной очистки концентрированных водных растворов от меди (II) и никеля (II) с исходной концентрацией до 100 мг/л по металлу. Впервые использованы в качестве сорбентов смеси бентонитовой глины с хитозаном и экспериментально подобрано оптимальное соотношение компонентов (1:1 по массе), при котором смесь обнаруживает синергетический эффект по сорбции меди (II) и никеля (II) из индивидуальных сульфатных слабокислых и нейтральных водных растворов. Экспериментально показано, что предварительная иммобилизация на смеси глины с хитозаном (1:1 по массе) непатогенных бактерий рода *Pseudomonas*, позволяет повысить степень очистки воды от меди (II) с 52,3 до 98,0% и никеля (II) с 31,5 до 59,2%.

Ключевые слова: сорбенты, бентонитовая глина, хитозан, бактерии рода *Pseudomonas*, медь, никель, извлечение.



**T.V. Gudzenko, O.V. Voliuvach, T.O. Beljaeva, I.P. Konup,
A.E. Buchtiarov, O.M. Zacharia, G.V. Lisyutin, O.G. Gorshkova,
V.O. Ivanytsia**

Odesa National Mechnykov University, 2, Dvoryanska str., Odesa, 65082,
Ukraine, e-mail: v_ivanit@ukr.net

EXTRACTION OF COPPER (II) AND NICKEL (II) FROM CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF CLAY, CHITOSAN AND IMMOBILIZED BACTERIA

Summary

There were tested the method of sorption on natural sorbents as a separate pre-treatment stage of concentrated aqueous solutions of copper (II) and nickel (II) with initial concentration of 100 mg/l for metal. There were used for the first time as a sorbent of benthonic clay with chitosan and experimentally selected the optimal weight ratio of components 1-1, which showed the mixture possessed a synergistic effect on sorption of copper (II) and nickel (II) from their individual sulfate weakly acidic and neutral aqueous solutions. It was shown experimentally that preliminarily immobilization in the mixture of clay with chitosan (1:1 by weight) of nonpathogenic bacteria of the genus *Pseudomonas*, can increase the degree of purification of water from copper (II) and nickel (II) from 52.3 to 98.0% and from 31.5 to 59.2%, respectively.

Key words: sorbents, clay, chitosan, bacteria of the genus *Pseudomonas*, copper, nickel, extraction.

