

## Биоконверсия тяжелых металлов в фиторемедиационных технологиях доочистки и очистки сточных вод

Е.А. Петракова\*, Л.Н. Анищенко

ФГБОУ ВПО Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского, г. Брянск, Россия

\*Corresponding author. E-mail: lenuri@bk.ru

Paper received 21.11.15; Accepted for publication 02.12.15.

**Аннотация.** В камеральных условиях исследована поглотительная способность 11 видов макрофитов четырех экологических групп по отношению к катионам тяжелых металлов. Изучена остаточная концентрация ионов тяжелых металлов после экспозиции растений в растворе и, следовательно, выявлены возможности биологического поглощения токсикантов. Для фиторемедиационных мероприятий сточных вод предложены виды *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, для конструирования поливидовых биоплато из макрофитов рекомендованы двухкомпонентные поглотительные системы *Ceratophyllum demersum*–*Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum*–*Hydrocharis morsus-ranae*, при экспонировании растений в водах не более 12 (15) сут.

**Ключевые слова:** макрофиты, тяжелые металлы, сточные воды, медь, никель, цинк, свинец, фиторемедиация

**Введение.** В настоящее время растущее поступление сточных вод в природные водоемы приобретает характер глобальной экологической угрозы. Водные экосистемы подвергаются значительному антропогенному загрязнению, что отражается на их продуктивности и качестве воды. Стоки предприятий химического и нефтехимического профилей содержат различные токсиканты, среди которых особую опасность представляют тяжелые металлы (ТМ), обладающие биологической активностью, мутагенными и канцерогенными свойствами. Для минимизации отрицательного влияния ТМ на гидросферу необходима разработка новых и усовершенствование существующих методов очистки стоков путем снижения концентраций токсикантов, в том числе и методом биоконверсии с использованием высшей водной растительности.

Среди тяжелых металлов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  имеют наиболее широкое распространение в сточных водах многих предприятий (горнодобывающих, металлургических, текстильных, гальванических, машиностроения) [1, 3]. Ряд из них присутствует и на территории Брянской области (Нечерноземье РФ). Перспективный способ очистки и доочистки сточных вод – фиторемедиация, один из видов биоконверсии. Наиболее перспективна биоремедиация при конструировании очищающих плато с водными макрофитами, широко распространенными в различных местообитаниях районов очистки вод. Известны работы по снижению нефтяного загрязнения сточной воды при помощи нефтетолерантных гидробионтных растений, уменьшению концентрации меди и хрома (VI) [5, 7, 8]. В настоящее время наиболее актуальная задача – поиск таких фиторемедиантов, которые в максимальной степени удовлетворяли бы требованию очистки и доочистки вод от токсикантов, в частности от ТМ, хорошо набирали биомассу, а также утилизировались.

**Цель исследования** – конструирование и апробация моно- и поликомпонентных (видовых) систем макрофитов для биоконверсии элементов группы тяжелых металлов в биотехнологиях доочистки и очистки сточных вод, прудов, озер в местах рекреации, птицеводческих комплексов (на примере вод Нечерноземья РФ).

**Материалы и методы исследования.** Объектом исследования являются биохимические показатели водных растений, а также индикаторные особенности флоры водных макрофитов водоемов и водотоков в бас-

сейнах рек Ипути и Десны (Брянская область, Нечерноземье РФ).

Для оценки накопительной и фиторемедиационной возможности водных растений по отношению к ионам ТМ с площади  $0,25 \text{ м}^2$  собиралась биомасса растений. Исследовались одновидовые поглотительные комплексы – *Lemna minor* L., *Lemna trisulca* L., *Hydrocharis morsus-ranae* L., *Utricularia vulgaris* L., *Ceratophyllum demersum* L., двухвидовые поглотительные комплексы – *Ceratophyllum demersum* и *Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum* и *Lemna trisulca*, *Ceratophyllum demersum* и *Hydrocharis morsus-ranae*. Макрофиты принадлежат к экологическим группам плейстофитов, плавающих в толще воды гидрофитов.

Макрофиты выращивались в лабораторных условиях при искусственном освещении (11-часовом световом дне) и температурой воды от  $+22$  до  $+25$  °С. Для выращивания растений использовалась водопроводная отстоянная в течение 7 суток вода. Навеска макрофитов ( $1,5 \pm 0,3$  г.) помещалась в раствор ТМ с определенной концентрацией и выращивалась в стеклянных конических колбах емкостью 250 мл. В течение 15-22 суток через определенные промежутки времени проводился отбор и измерение концентрации ионов ТМ в растворах. Остаточная концентрация ТМ определялась методом спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии. Предельно допустимая концентрация (ПДК) для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения принималась в 1 мг/л.

**Результаты и их обсуждение.** Камеральные исследования по сорбционным возможностям четырех видов макрофитов показали следующее (рис. 1). Во всех опытных растворах (с начальной концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  2 и 4 мг/л) концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшалась после добавления макробионтов, что наблюдалось и в экспериментах других авторов [1, 5, 8,]. На 7 сут концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  уменьшилась более чем в 6 раз при начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  2 мг/л и более чем в 3 раза при начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  4 мг/л. Начиная с 3 сут после пребывания макрофитов в растворах регистрировалось снижение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , достигая минимального значения к седьмым суткам исследования. Далее для всех опытных растворов регистрировалось постепенное увеличение концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ , что также подтверждено другими авторами [6, 8]. Поглотительная способность всех макрофитов по отношению к

ионам  $\text{Cu}^{2+}$  показала положительные результаты – наименьшая остаточная концентрация меди наблюдалась после введения ряски малой и элодеи канадской при двух значениях начальной концентрации ионов

$\text{Cu}^{2+}$ . Эти виды можно рекомендовать для фиторемедиационных мероприятий вод, они широко распространены в водных объектах Брянской области, прекрасно размножаются вегетативно.

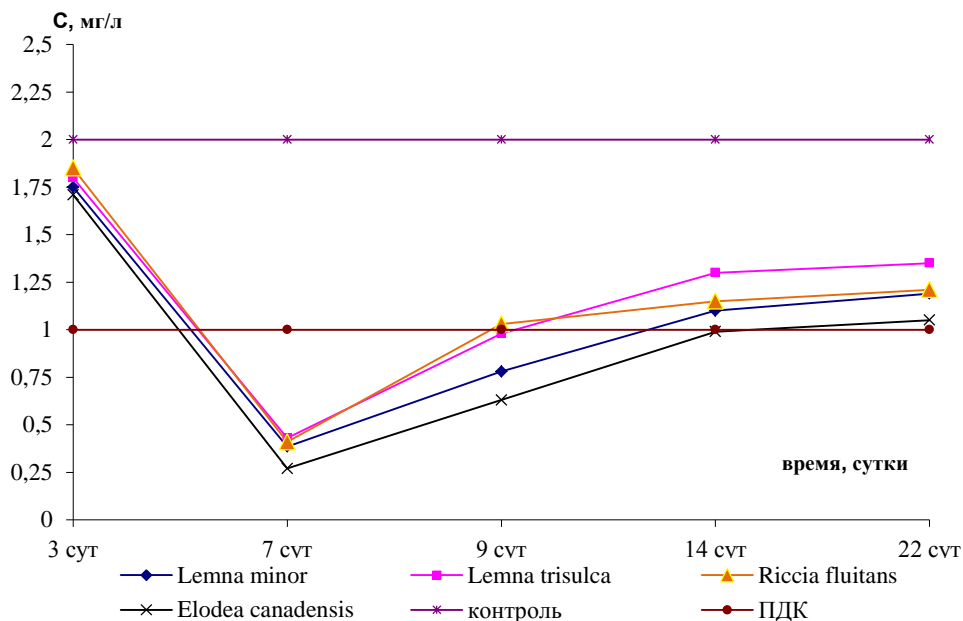


Рис. 1. Изменение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах с начальной концентрацией 2 мг/л в присутствии макрофитов

При пребывании макрофитов в растворах с  $\text{Cu}^{2+}$  при его исходной концентрации 2 мг/л наиболее частым морфологическим изменением растений на 9 суток диагностировалось обесцвечивание побегов, у риччии плавающей – полная потеря зеленой окраски. При начальной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  2 мг/л во всех экспонируемых растворах концентрация ТМ снижалась ниже ПДК (1,0 мг/л). На 14 сут концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  для риччии и ряски трехдольной превысила ПДК, что наблюдалось и на 22 сут экспонирования. При начальной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в 4 мг/л ни в одном из экспонируемых растворов концентрация ТМ не снижалась до ПДК. Минимальная концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  также регистрировалась для ряски малой и элодеи канадской (7 сут). На 9 и последующие сутки эксперимента выявлено значительное повышение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах с макрофитами, вероятно, из-за значительной токсикации растений и десорбции макрофитами ионов в раствор. У макрофитов в растворах с начальной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  4 мг/л уже на 7 суток экспонирования визуально диа-

гностировались изменение окраски побегов, на 9 и последующие сутки – отделение листьев от стебля у элодеи, полное обесцвечивание побегов.

Итак, для *Lemna minor*, *Lemna trisulca*, *Elodea canadensis*, *Riccia fluitans* отмечается высокая способность очистки воды от ТМ, при этом максимальная ее эффективность достигается только через определенное время (на 7 суток экспозиции). В опытных растворах имеет место не только сорбция и аккумуляция, но и десорбция ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворы. Подобные данные были получены и другими авторами [8]. Наилучшие экстракторы – *Lemna minor*, *Elodea canadensis*. Использование их в фиторемедиации вод рекомендовано проводить определенное время (до 8-9 суток).

Была изучена индивидуальная поглотительная особенность катионов цинка у макрофитов ряски малой, ряски трехдольной и лептодикциума, элодеи канадской и лютика водного (табл. 1). Предварительно готовили серию растворов цинка, концентрацией 2 мг/л. Для спектрофотометрического определения цинка применяли высокочувствительную методику с дитизином [4].

Таблица 1. Остаточная концентрация  $\text{Zn}^{2+}$  в растворах с макрофитами (метод спектрофотометрии)

Макрофиты	Концентрация цинка (мг/л)			
	1 сутки	3 сутки	6 сутки	12 сутки
<i>Lemna minor</i>	2,05	0,275	0,157	0,148
<i>Lemna trisulca</i>	2,05	0,13	0,252	0,114
<i>Ceratophyllum</i>	2,05	0,159	0,051	0,043
<i>Elodea canadensis</i>	2,05	0,267	0,144	0,127
<i>Batrachium aquatile</i>	2,05	0,347	0,233	0,160

Результаты позволяют сделать вывод о том, что гидатофиты на примере роголистника в данном опыте проявляют наибольшую, в сравнении с плейстофитами, накопительную способность.

Биоконверсия свинца. В течение 15 суток через определенные промежутки времени проводили отбор и измерение остаточной концентрации ионов свинца в растворах с макрофитами. В качестве контроля использовали растворы ионов свинца без растений (табл. 2).

**Таблица 2.** Изменение концентрации катионов свинца (4 мг/л) в контрольных и опытных растворах

Макрофиты	Концентрация свинца (мг/л)				
	1 сутки	3 сутки	6 сутки	12 сутки	15 сутки
<i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	3,85	2,4	0,067	0,00	0,00
<i>Lemna minor</i>	3,85	0,008	0,009	0,015	—*
<i>Lemna trisulca</i>	3,85	0,058	0,028	0,032	—
<i>Ceratophyllum</i>	3,85	1,55	0,02	0,021	0,012
<i>Elodea canadensis</i>	3,85	0,055	0,016	0,009	—*
<i>Batrachium aquatile</i>	3,85	0,012	0,034	0,010	—*
<i>Utricularia vulgaris</i>	3,85	0,083	0,04	0,046	0,029

Примечание: \* – прочерк в ячейках указывает на отсутствие данных, в связи с тем, что до 15 суток макрофиты не просуществовали – растительная биомасса была элиминирована (данных нет).

Результаты исследований свидетельствуют о том, что во всех опытных растворах концентрация свинца резко уменьшалась после добавления макрофитов. Поглотительная способность всех растений показала положительные результаты, наименьшая остаточная концентрация свинца на третьи сутки эксперимента наблюдалась в опыте с шелковником водным, ряской малой и элодеей канадской. Эти виды широко распространены, прекрасно размножаются вегетативно. В конце эксперимента концентрация уменьшилась более, чем в 1000 раз. В опыте с водокрасом и шелковником практически весь свинец был поглощен (чув-

ствительность прибора ниже остаточной концентрации свинца). Поглотительная способность свинца максимальная у гидатофитов (лидер – элодея канадская) и укореняющихся гидрофитов (лидер – шелковник водный), в ходе эксперимента десорбция катионов обратно в раствор не наблюдалась. Необходимости использования их в сообществе с другими гидрофитами нет.

Камеральные исследования поглотительной способности водных макрофитов различных экологических групп по отношению к ионам никеля показали следующее (табл. 3).

**Таблица 3.** Изменение концентрации ионов Ni<sup>2+</sup> в растворах с начальной концентрацией 4 мг/л в присутствии макрофитов

Видовой состав поглотительных комплексов	1 сутки	3 сутки	6 сутки	12 сутки	22 сутки
<i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	4,097	3,210	1,30	0,630	—*
<i>Ceratophyllum demersum</i>	4,097	2,270	0,369	0,360	0,200
<i>Utricularia vulgaris</i>	4,097	2,245	0,972	0,612	0,612
<i>Lemna minor</i>	4,097	2,340	0,589	0,304	0,304
<i>Lemna trisulca</i>	4,097	1,248	0,695	0,453	0,445
Контроль	4,097	4,097	4,097	4,097	4,097

Примечание: \* – нет данных.

Во всех опытных растворах концентрация ионов Ni<sup>2+</sup> уменьшалась после добавления макробактериотв, несмотря на значительную концентрацию этого ТМ. На шестые сутки концентрация Ni<sup>2+</sup> уменьшилась в три и четыре раза при экспонировании *Hydrocharis morsus-ranae* и *Utricularia vulgaris* соответственно, в 6 раз – видов рода *Lemna*, в 8 раз – *Ceratophyllum demersum* и *Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum* и *Hydrocharis morsus-ranae*, в 10 раз – *Ceratophyllum demersum*.

Начиная с трех суток после пребывания макрофитов в растворах регистрировалось снижение концентрации ионов Ni<sup>2+</sup>, достигая минимального значения к двенадцатым суткам исследования. Для всех опытных растворов не регистрировалось постепенное увеличение концентрации ТМ, т.е. десорбции ионов выявлено не было, что не подтверждено другими авто-

рами [2, 8]. Ниже ПДК содержание Ni<sup>2+</sup> ни в одном из поглотительных комплексов не снижалось.

Для конструирования поливидовых поглотительных комплексов в биопрудах при доочистке и очистке сточных вод хорошо подходят сочетания роголистника (погруженного вида) и плейстофитного – ряски малой, полупогруженного гидрофита водокраса лягушачьего и ряски трёхдольной. Для Нечерноземья РФ эти данные представлены впервые. Использование макрофитов в фиторемедиации вод необходимо проводить в течение определенного срока (не более 15 суток). Камеральные исследования поглотительной способности водных макрофитов различных экологических групп в двухвидовых и трехвидовых аккумулятивных комплексах показали следующее (табл. 4).

**Таблица 4.** Изменение концентрации ионов тяжелых металлов в растворах в присутствии макрофитов

Видовой состав поглотительных комплексов	Концентрация никеля (мг/л)		Концентрация свинца (мг/л)		Концентрация кобальта (мг/л)	
	1 сутки	12 сутки	1 сутки	12 сутки	1 сутки	12 сутки
<i>Ceratophyllum demersum</i>	4,097	0,360	3,85	0,021	1,9765	0,0025
<i>Lemna</i>	4,097	0,453	3,85	0,032	1,9765	0,0120
<i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	4,097	—	3,85	<b>0,000</b>	1,9765	0,0144
<i>Ceratophyllum demersum</i> и <i>Lemna minor</i>	4,097	0,318	3,85	0,043	—*	—
<i>Ceratophyllum demersum</i> и <i>Lemna trisulca</i>	4,097	<b>0,333</b>	3,85	0,007	1,9765	<b>0,0044</b>
<i>Ceratophyllum demersum</i> и <i>Hydrocharis morsus-ranae</i>	4,097	0,418	—	—	1,9765	0,0130
<i>Ceratophyllum demersum</i> и <i>Hydrocharis morsus-ranae</i> и <i>Lemna minor</i>	—	—	3,85	<b>0,004</b>	—*	—*

Примечание: \* – нет данных.

Полученные данные говорят о том, что в случае многокомпонентных комплексов остаточная концентрация металла схожа по значению с таковой в однокомпонентном комплексе роголистника – одного из лидеров по сорбционной способности в отношении тяжелых металлов. Этот факт имеет важное значение, так как комплекс макрофитов, состоящий из разных видов растений, но с обязательным присутствием погруженных видов, будет обладать схожей или более высокой сорбционной активностью, как и такой же по массе комплекс из только одного вида погруженного макрофита.

**Выводы.** В камеральных работах по индивидуальной аккумулярующей способности водных макрофитов исследованы моно- и двувидовые поглотительные комплексы.

В качестве сорбентов тяжелых металлов рекомендовано использовать *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, *Batrachium*, а также комплексы этих видов с плейстофитами *Lemna minor*, *Lemna trisulca*, в результате чего достигается увеличение поглотительной способности и максимум сорбции в первые – девятые сутки экспозиции растений. На 10-12 сутки в большинстве случаев начинается процесс сорбции металлов обратно в раствор, поэтому данные сроки необходимо учитывать при построении технологического цикла очистки вод.

Поглощение водными макрофитами различных химических элементов, в том числе и металлов, способствует очищению природных вод. Водные растения не только поглощают металлы в концентрациях, превышающих ПДК, но при этом не теряют жизнеспособность на момент сорбции и аккумуляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Boyle, R.W. Geochemistry of nickel. In: Effects of nickel in the Canadian environment, Ottawa // National Research Council of Canada, 1981. Publication №. NRCC 18568. P.31-44.
2. Буховец Т.Н. Эколого-флористическая характеристика водной растительности бассейнов рек Ипути и Десны (в пределах Брянской области): Дис. ... канд. биол. наук. Брянск, 2010. 262 с.
3. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
4. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 712 с.
5. Оспанова Ж.Х., Хантурин М.Р. Фиторемедиация нефтезагрязненной сточной воды// Вестник ОГУ № 12. 2010. С. 74-77.
6. Петракова Е.А., Анищенко Л.Н., Белов С.П. Накопительная и фиторемедиационная возможность водных растений по отношению к ионам меди // Вода: химия и экология. 2014. № 6 (июнь). С. 45-49.
7. Субботина Ю.М. Альтернативный опыт использования высшей водной растительности для доочистки сточных вод// Наука и Мир. №3. 2014. С. 99-105.
8. Чан Х.К. Использование водных макрофитов в очищении воды от тяжелых металлов: Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Астрахань, 2012. 24 с.

#### REFERENCES

1. Boyle, R.W. Geochemistry of nickel. In: Effects of nickel in the Canadian environment, Ottawa // National Research Council of Canada, 1981. Publication №. NRCC 18568. P. 31-44.
2. Buhovets, T.N. Ecological and floristic characterization of aquatic vegetation river basins Iput and gums (within the Bryansk region): Dis. cand. biol. sc. Bryansk, 2010. 262 p.
3. Linnik, P.N., Nabivanets, B.I. Migration forms of metals in fresh surface waters. L. : Gidrometeoizdat 1986. 270 p.
4. Marchenko, Z., Balcerzak, M. By spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis M. : Bean. Knowledge Laboratory, 2007. 712 p.
5. Ospanova, Zh.Kh., Khanturin, M.R. Phytoremediation oily wastewater // Herald of OSU № 12. 2010. P. 74-77.
6. Petrakova, E.A., Anischenko, L.N., Belov, S.P. Funded and phytoremediation opportunity aquatic plants in relation to copper ions // Water: chemistry and ecology. 2014. № 6 (June). P. 45-49.
7. Subbotina, Yu.M. Alternative experience of using higher aquatic plants for purification of waste water // Science and World. No. 3. 2014. P. 99-105.
8. Chan, H. K. The use of aquatic weeds in water purification from heavy metals: Abstr. dis. cand. biol. sc. Astrakhan, 2012. 24 p.

#### Bioconversion of heavy metals in phytoremediation technologies post-treatment and purification of waste water

E.A. Petrakov, L.N. Anischenko

**Abstract.** In laboratory conditions studied absorption capacity in relation to the heavy metal cations 11 species of macrophytes four environmental groups, which studied the residual concentration of metal ions after the exposure of plants in a solution. For phytoremediation activities wastewater proposed species *Ceratophyllum demersum*, *Elodea canadensis*, for the construction of polyspecific bioplato of macrophytes recommended bicomponent absorption of *Ceratophyllum demersum* and *Lemna minor*, *Ceratophyllum demersum* and *Hydrocharis morsus-ranae*, in the exposure of plants in the water not more than 12 (15) days.

**Keywords:** macrophytes, heavy metals, sewage, copper, nickel, zinc, lead, phytoremediation