

УДК 658.5

ДООЧИСТКА ЗАГРЯЗНЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ВОДЫ НАЯДОЙ МЕЛКОЗУБЧАТОЙ

© 2009 Г.С. Быкова¹, И.Ф. Шаталаев¹, А.В. Воронин¹, Н.Е. Чистяков²

¹ Самарский государственный медицинский университет

² Самарский государственный архитектурно-строительный университет

Статья получена 24.09.2009 г.

Приведены методики фотометрического определения фенола, *o*-резоза, *m*-аминофенола, пирокатехина, гидрохинона, резорцина, анилина, *o*-толуидина, *l*-нитроанилина, сульфаниловой кислоты, *l*-фенилендиамина, бензидина, лаурилсульфата натрия в модельных образцах сточных вод. Показана возможность и целесообразность использования наяды мелкозубчатой (*Najas microdon*) для проведения доочистки сточных вод

Ключевые слова: *загрязнение, органические вещества, вода, наяда мелкозубчатая*

Человеку и всему живому в биосфере нужна не просто вода как вещество с формулой H₂O, а вода определенного качества, т.е. имеющая определенную прозрачность, температуру, сопутствующие примеси и т.п. Водная среда загрязняется человеком, его нельзя объяснить только деятельностью промышленных предприятий. Не менее интенсивно загрязняет природу и современное сельское хозяйство, интенсивно используя удобрения и средства защиты растений. Вносят свою лепту и коммунальные хозяйства, строительные и транспортные службы. В настоящее время требования, предъявляемые природоохранным законодательством к качеству очищенных сточных вод, сбрасываемых в водоемы, достаточно высоки.

В ходе эволюции растения выработали ряд защитных механизмов, и их присутствие способствует разложению многих химических соединений. Выделяя органогенный кислород и аэрируя воду, высшая водная растительность способствует окислению органических веществ бактериями, одновременно используя полученные продукты распада для своей жизнедеятельности. Кроме того, она обладает способностью поглощать органические вещества и разрушать их. Благодаря этим качествам в последнее время проводится целенаправленное культивирование некоторых видов высших водных растений (макрофитов) с целью доочистки сточных вод от биогенных и органических веществ. Чаще всего используются такие виды высших водных растений, как тростник

обыкновенный, камыш озерный и лесной, рогоз узколистный и широколистный, рдест гребенчатый и курчавый, уруть, аир тростниковый, циперус очереднолистный, водный гиацинт (эйхорния), хара, ирис ложноаировый, гречиха земноводная и пр. [2]. В зимний период в средней полосе России использование большинства предлагаемых высших водных растений ограничено, т.к. их фотосинтезирующие части находятся над водой и при пониженных температурах погибают. Строительство очистных сооружений оранжерейного типа для создания оптимальных условий произрастания таких растений подразумевает значительные материальные затраты.

Решением проблемы можно считать использование полностью погруженных в воду растений, к которым относится наяда мелкозубчатая (*Najas microdon*). Наяда мелкозубчатая – это вечнозеленое, многолетнее растение с тонкими ломкими ветвистыми стеблями, с расположенными на них узколинейными листьями светло-зеленого цвета. Растение неприхотливое, легко размножается вегетативно – небольшие фрагменты побега быстро формируют новые растения. Может существовать как в толще воды, так и в укорененном виде, закрепляясь в грунте с помощью корней. Ранее проводились исследования способности поглощения наядой мелкозубчатой ряда биогенных веществ неорганической природы – нитратов, нитритов, фосфатов, ионов аммония. Исследования дали положительные результаты [3]. Актуальным остается вопрос о возможности использования наяды мелкозубчатой для доочистки сточных вод от органических веществ.

Цель данной работы: провести исследование способности поглощения наядой мелкозубчатой из водных растворов некоторых органических веществ ряда фенолов (фенол, *o*-крезол, *m*-аминофенол, пирокатехин, гидрохинон, резорцин), ряда ароматических аминов (анилин, *o*-толуидин, *l*-нитроанилин, сульфаниловая кислота, *l*-фенилендиамин, *m*-аминофенол, бензидин) и ПАВ (лаурилсульфат натрия).

Быкова Галина Сергеевна, ассистент кафедры химии фармацевтического факультета. E-mail:

Galina_BP@bk.ru

Шаталаев Иван Федорович, доктор биологических наук, профессор кафедры химии фармацевтического факультета

Воронин Александр Васильевич, кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры химии фармацевтического факультета

Чистяков Николай Егорович, доцент кафедры водоснабжения и водоотведения

Методика исследований.

1. Количественное определение содержания фенола, *o*-крезола, *m*-аминофенола, пирокатехина, гидрохинона, резорцина в водных растворах проводили с помощью фотометрического метода, основанного на образовании окрашенных соединений фенола, его производных и гомологов с 4-аминоантипирином в присутствии калия гексацианоферрата (III) в щелочной среде [4].

10 мл исследуемого раствора помещали в колбу на 100 мл и разбавляли дистиллированной водой до 100 мл, добавляли 1 мл аммиачного буферного раствора (рН=9,95) и 2 мл 2%-ного раствора 4-аминоантипирина и содержимое перемешивали. Затем прибавляли 2 мл 8%-ного раствора калия гексацианоферрата (III) и вновь перемешивали. Аналогично готовили раствор, не содержащий анализируемого вещества (холостая проба), с тем же количеством реактивов. Также готовили окрашенные растворы из стандартных растворов анализируемого вещества в диапазоне концентраций 5-50 мг/л.

Через 15 минут после добавления всех реактивов проводили фотоколориметрическое определение исследуемого вещества. Величину оптической плотности окрашенных растворов исследуемых образцов, стандартных растворов определяли относительно «холостой» пробы на фотоколориметре КФК-2: для фенола, *o*-крезола, *m*-аминофенола, резорцина светофильтр $\lambda=540$ нм, кювета с толщиной рабочего слоя 20 мм; для пирокатехина и гидрохинона светофильтр $\lambda=490$ нм, кювета с толщиной рабочего слоя 50 мм. Концентрацию фенола в исследуемых образцах рассчитывали по калибровочному графику.

2. Количественное определение анилина, *o*-толуидина, *l*-нитроанилина, сульфаниловой кислоты, *l*-фенилендиамина, *m*-аминофенола, бензидина в водных растворах проводили с помощью фотометрического метода, основанного на образовании азокрасителя при взаимодействии диазотированного анализируемого первичного ароматического амина и тимола в щелочной среде [5].

5 мл исследуемого раствора помещали в мерную колбу на 100 мл, добавляли 2,5 мл 10%-ной соляной кислоты и 2,5 мл дистиллированной воды, перемешивали и охлаждали до 0°C в бане со льдом. Добавляли 5 мл свежеприготовленного 0,5%-ного раствора натрия нитрита, затем вынимали из охлаждающей бани и через 5 мин добавляли 1 г мочевины для разложения избытка нитрита. Далее выдерживали при охлаждении и частом перемешивании в течение 15 мин. Когда прекращалось выделение газа, добавляли 1 мл 0,5%-ного раствора тимола в 10%-ном растворе едкого натра и сразу же после этого 5 мл 10%-ного раствора

едкого натра. Вынимали из охлаждающей бани и через 10 мин доводили объем дистиллированной водой до 100 мл. Также готовили окрашенные растворы из стандартных растворов исследуемого первичного ароматического амина в диапазоне концентраций 5-50 мг/л.

Величину оптической плотности окрашенных растворов исследуемых образцов, стандартных растворов определяли относительно дистиллированной воды на фотоколориметре КФК-2: кювета с толщиной рабочего слоя 20 мм; светофильтр $\lambda=440$ нм для анилина, *o*-толуидина, сульфаниловой кислоты и *m*-аминофенола; светофильтр $\lambda=490$ нм для *l*-нитроанилина, бензидина и *l*-фенилендиамина. Концентрацию амина в исследуемых образцах рассчитывали по калибровочному графику.

3. Количественное определение содержания лаурилсульфата натрия в водном растворе проводили с помощью экстракционно-фотометрического метода, основанного на том, что анионоактивные ПАВ образуют с метиленовым синим комплексные ассоциаты, растворимые в хлороформе с образованием окрашенных растворов [4].

100 мл исследуемого раствора помещали в делительную воронку вместимостью 250 мл, прибавляли 10 мл фосфатного буферного раствора (рН=10), 5 мл 0,035%-ного раствора метиленового синего и 15 мл хлороформа. Осторожно взбалтывали 1 мин и выдерживали 1 мин для расслоения жидкости. Затем сливали слой хлороформа в другую делительную воронку, в которую предварительно наливали 110 мл дистиллированной воды и 5 мл кислого 0,035%-ного раствора метиленового синего (6,5 мл конц. соляной кислоты в 1 л раствора). Содержимое второй воронки взбалтывали так же, как и содержимое первой, давали жидкости расслоиться и сливали нижний хлороформный слой через маленькую воронку, в которую предварительно помещали тампон ваты, пропитанной хлороформом, в мерную колбу вместимостью 50 мл. В первую воронку наливали еще 10 мл хлороформа и повторяли вышеописанные операции. Экстракцию проводили двукратно порциями хлороформа 10 мл и 5 мл. Объединенные хлороформные экстракты доводили хлороформом до 50 мл в мерной колбе. Оптическую плотность окрашенных хлороформных растворов исследуемых образцов и стандартных растворов определяли на фотоколориметре КФК-2 со светофильтром $\lambda=670$ нм в кювете с толщиной рабочего слоя 30 мм относительно «холостой» пробы. Концентрацию лаурилсульфата натрия в исследуемых образцах рассчитывали по калибровочному графику, построенному в диапазоне концентраций 0,5-3 мг/л.

Для исследования поглощения фенола, *o*-крезола, *m*-аминофенола, пирокатехина, гидрохинона, резорцина, анилина, *o*-толуидина, *l*-нитроанилина, сульфаниловой кислоты, *l*-фенилендиамина, *m*-аминофенола, бензида, лаурилсульфата натрия биомассу наяды мелкозубчатой из расчета 5 г на 1 л раствора помещали в водные растворы указанных веществ заданной концентрации. Анализ проб воды проводили с интервалом в 1 сутки в течение нескольких дней. Исходные концентрации

растворов органических соединений представлены в таблице 1. Параллельно проводили анализ проб воды «контрольных» растворов органических веществ (без наяды мелкозубчатой) с такими же концентрациями. Интенсивность поглощения органического вещества рассчитывали как разницу между концентрациями вещества в «контрольном» и опытном растворах. Таким образом, учитывали естественную убыль растворенного загрязнителя.

Таблица 1. Результаты исследования интенсивности поглощения органических веществ из водных растворов наядой мелкозубчатой

Показатели	Исходная концентрация, мг/л	Время прохождения эксперимента, сутки	Средняя интенсивность поглощения органического вещества, мг/г биомассы
пирокатехин	50,0	9	1,132
гидрохинон	50,0	9	0,899
резорцин	50,0	11	0,503
фенол	50,0	11	0,296
<i>o</i> -крезол	50,0	11	0,272
<i>m</i> -аминофенол	50,0	9	0,048
анилин	50,0	6	1,385
<i>o</i> -толуидин	50,0	7	0,145
бензидин	10,0	7	0,043
<i>l</i> -фенилендиамин	50,0	4	—
сульфаниловая к-та	50,0	4	0,140
<i>l</i> -нитроанилин	10,0	4	0,026
лаурилсульфат натрия	3,0	3	0,200

Результаты и их обсуждение. Исследование способности поглощения наядой мелкозубчатой органических веществ ряда фенола (рис. 1 и 2) из модельных образцов сточных вод показало, что введение в ароматическое кольцо фенола дополнительной гидроксильной группы приводит к повышению средней интенсивности поглощения вещества по сравнению

с фенолом. Для двухатомных фенолов: пирокатехина – 1,132 мг/г биомассы, гидрохинона – 0,899 мг/г, резорцина – 0,503 мг/г по сравнению с фенолом – 0,296 мг/г. Средняя интенсивность поглощения *o*-крезола (*o*-метилфенола) – 0,272 мг/г биомассы – сравнима с таковой для фенола. Поглощение же *m*-аминофенола затруднено – 0,048 мг/г биомассы.

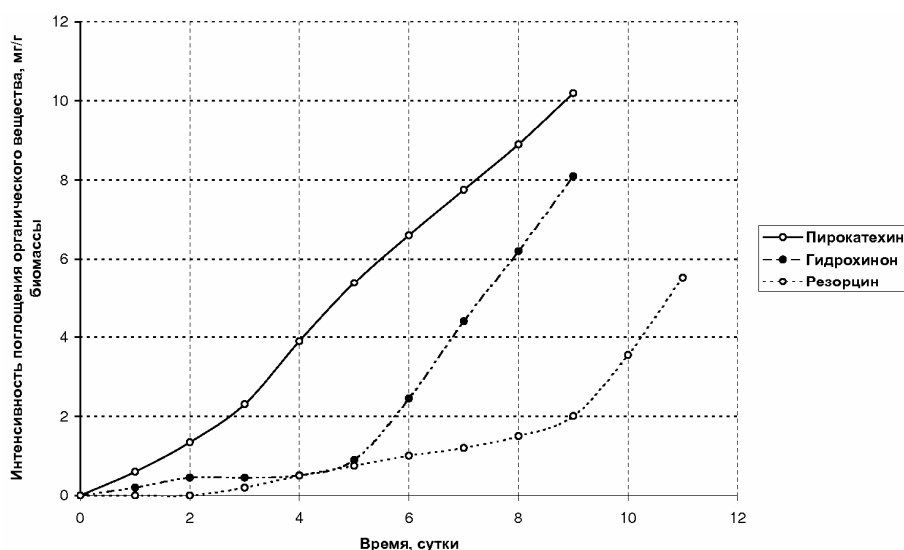


Рис. 1. Интенсивность поглощения из водных растворов пирокатехина, гидрохинона, резорцина наядой мелкозубчатой с плотностью биомассы 5 г/л

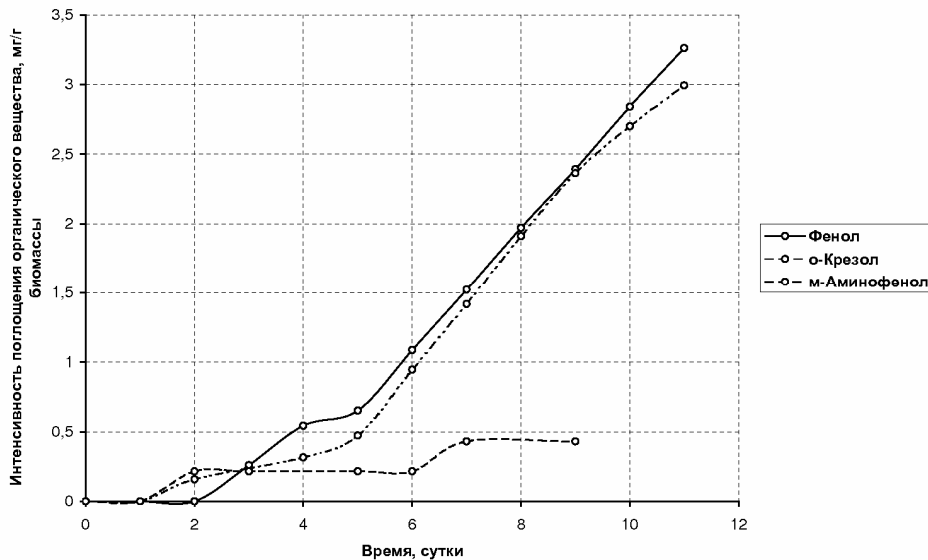


Рис. 2. Интенсивность поглощения из водных растворов фенола, *o*-крезола, *m*-аминофенола наядой мелкозубчатой с плотностью биомассы 5 г/л

При сравнении величин средней интенсивности поглощения веществ из ряда первичных ароматических аминов (рис. 3 и 4) видно, что при введении в кольцо анилина углеводородных радикалов или функциональных групп снижается интенсивность поглощения. В значительной мере для бензидина – 0,043 мг/г биомассы, *p*-нитроанилина – 0,026 мг/г по сравнению с анилином – 1,385 мг/г; и в меньшей степени для *o*-толуидина – 0,145 мг/г, сульфаниловой кислоты – 0,140 мг/г. Динамика

поглощения лаурилсульфата натрия показана на рис. 5.

Проведенные эксперименты показали положительную динамику поглощения наядой мелкозубчатой всех исследуемых в данной работе веществ. Результаты исследования представлены в таблице 1. Дополнительные исследования с растворами анилина и *o*-толуидина (рис. 6 и 7) показали, что с увеличением плотности биомассы растения с 5 г/л до 10 г/л увеличение эффективности удаления органических веществ не наблюдается.

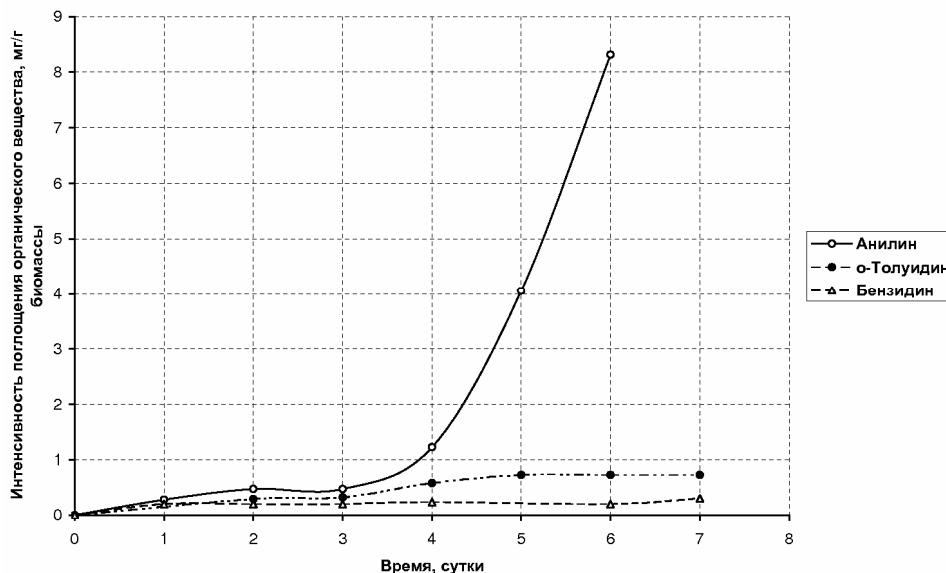


Рис. 3. Интенсивность поглощения из водных растворов *o*-толуидина, анилина, бензидина наядой мелкозубчатой с плотностью биомассы 5 г/л

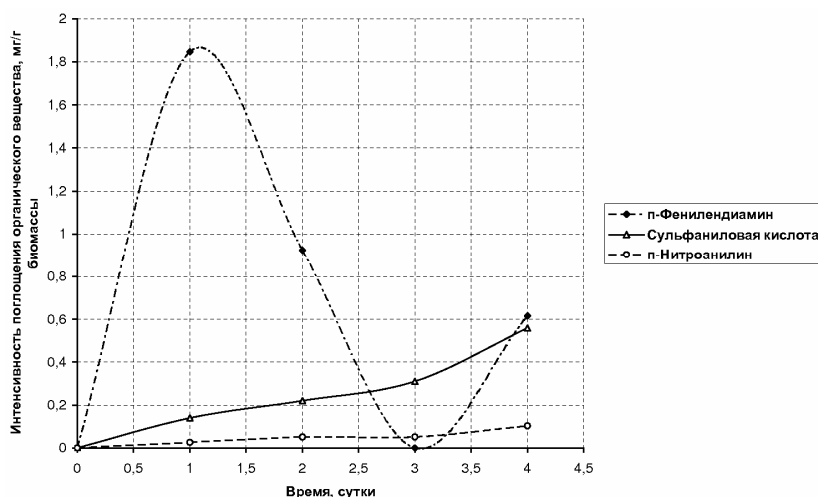


Рис. 4. Интенсивность поглощения из водных растворов сульфаниловой кислоты, *п*-нитроанилина, *п*-фенилендиамина наядой мелкозубчатой с плотностью биомассы 5 г/л

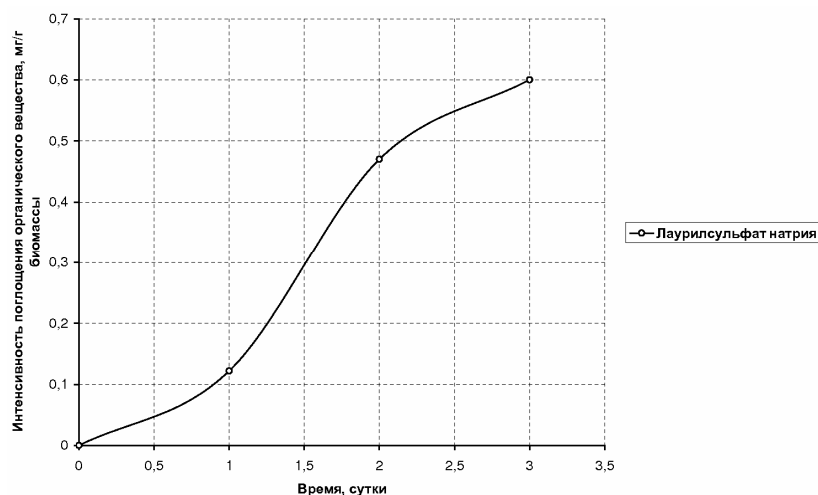


Рис. 5. Интенсивность поглощения из водного раствора лаурилсульфата натрия наядой мелкозубчатой с плотностью биомассы 5 г/л

Проведенные эксперименты показали положительную динамику поглощения наядой мелкозубчатой всех исследуемых в данной работе веществ. Результаты исследования представлены в таблице 1. Дополнительные ис-

следования с растворами анилина и *о*-толуидина (рис. 6 и 7) показали, что с увеличением плотности биомассы растения с 5 г/л до 10 г/л увеличение эффективности удаления органических веществ не наблюдается.

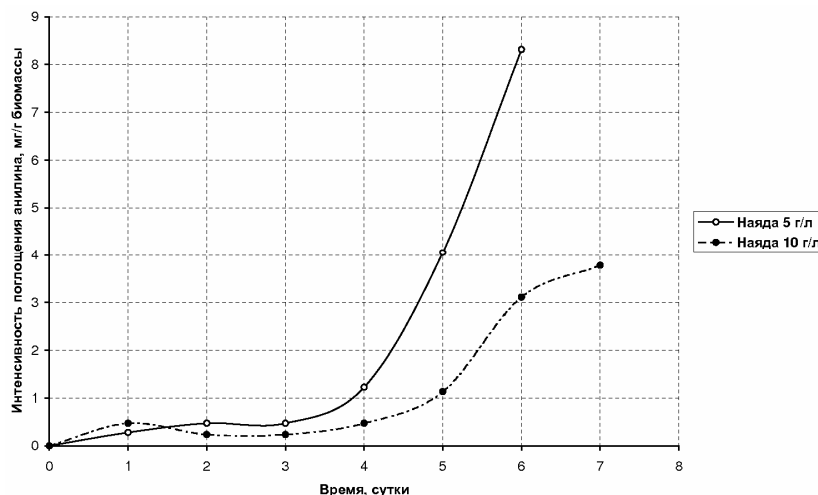


Рис. 6. Зависимость интенсивности поглощения анилина наядой мелкозубчатой от плотности ее биомассы

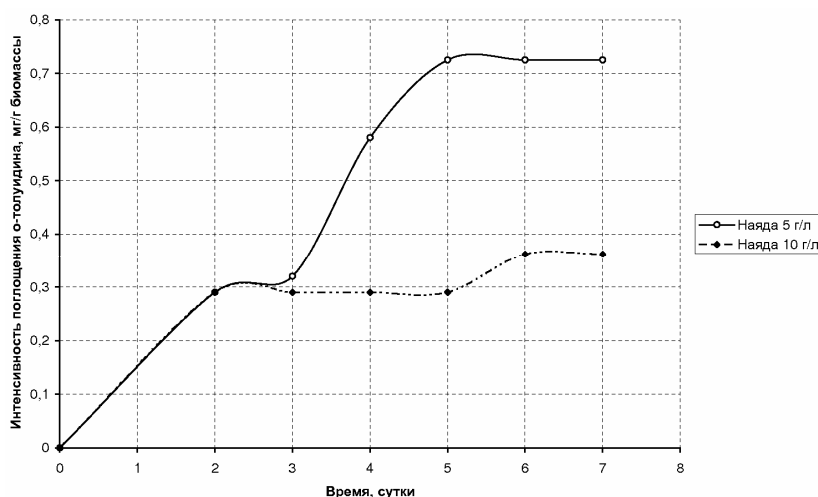


Рис. 7. Зависимость интенсивности поглощения *o*-толуидина наядой мелкозубчатой от плотности ее биомассы

Выводы: полученные результаты указывают на возможность и целесообразность использования наяды мелкозубчатой для проведения доочистки сточных вод, содержащих фенол, *o*-крезол, *m*-аминофенол, пирокатехин, гидрохинон, резорцин, анилин, *o*-толуидин, *p*-нитроанилин, сульфаниловую кислоту, *p*-фенилендиамин, бензидин и лаурилсульфат натрия. Плотность биомассы наяды мелкозубчатой рекомендуется удерживать на уровне 5 г/л.

1. Фелленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Артамонов, В.И. Растения и чистота природной среды. М.: Наука, 1986. – 242 с.
3. Пат. 2081852 Российская Федерация, С 02 F 3/32. Способ очистки сточных вод. / Матвеев В.И., Чистяков Н.Е., Кузнецов Ю.Р. - № 2081852; Заявл. 24.11.94; Опубл. 20.06.97.
4. Лурье, Ю.Ю. Аналитическая химия промышленный сточных вод. М.: Химия, 1984. – 448 с.
5. Полюдек-Фабини, Р. Органический анализ: Руководство по анализу органических соединений, в том числе и лекарственных веществ. Пер. с нем / Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих // Л.: Химия, 1981 – 624 с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

AFTERPURIFICATION OF THE WATER POLLUTED BY ORGANIC SUBSTANCES BY *NAJAS MICRODON*

© 2009 G.S. Bykova¹, I.F. Shatalaev¹, A.V. Voronin¹, N.E. Chistyakov²

¹ Samara State Medical University

² Samara State Architecturally-building University

Article is received 2009/09/24

Techniques of photometric definition of phenol, *o*-cresol, *m*-aminophenol, pyrocatechin, hydroquinone, resorcin, aniline, toluidine, *p*-nitroaniline, sulphanic acids, *p*-phenylenediamine, benzidine, sodium lauryl-sulphate in modelling samples of sewage are resulted. The opportunity and expediency of use of *Najas microdon* for carrying out of effluent polishing is shown

Key words: *pollution, organic substances, water, Najas microdon*

Galina Bykova, Assistant at the Chemistry Department of Pharmaceutical Faculty. E-mail: Galina_BP@bk.ru
Ivan Shatalaev, Doctor of Biology, Professor, Head of the Chemistry Department of Pharmaceutical Faculty
Alexander Voronin, Candidate of Pharmacy, Associated Professor at the Chemistry Department of Pharmaceutical Faculty
Nikolay Chistyakov, Associate Professor at the Water Supply and Water Removal Department