

**ВИЛУЧЕННЯ КАДМІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ПРИРОДНИМИ  
СОРБЕНТАМИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ БАКТЕРІЯМИ РОДУ  
*PSEUDOMONAS***

**Т.В. ГУДЗЕНКО, І.В. ПУЗИРЬОВА, Т.О. БЄЛЯЄВА,  
О.В. ВОЛЮВАЧ, О.Г. ГОРШКОВА, В.О. ІВАНИЦЯ**

Біотехнологічний науково-навчальний центр

Одеського національного університету імені І.І. Мечникова

*Експериментально підтверджено, що іммобілізовані бактерії роду *Pseudomonas* підвищують на 20–30% адсорбційну здатність суміші природних сорбентів (хітозану і глини 1:1 по масі). Оптимальна витрата сорбентів на обробіток 1 дм<sup>3</sup> води, що містить кадмій у концентрації 100 мг/дм<sup>3</sup>, складає 4 г. Встановлено, що бактерії роду *Pseudomonas* виявляють високу афінність до високотоксичного кадмію. Показана можливість ефективного повторного використання суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями для вилучення кадмію із водних розчинів з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> по металу.*

**Ключові слова:** кадмій, вилучення, суміш сорбентів, хітозан, глина, іммобілізовані бактерії, *Pseudomonas*.

**Вступ.** Наразі очистка стічних вод (СВ) промислових підприємств є актуальною екологічною проблемою. Природні й штучні водойми інтенсивно забруднюються скиданнями підприємств різних галузей промисловості. Гостро відчувається нестача чистої води в багатьох містах, оскільки промислові стоки забруднюють не тільки поверхневі, але й підземні води. Ця проблема існує в усіх промислових регіонах України.

До числа найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища відносяться іони важких металів (ВМ), а відповідно виникає проблема їх ефективного вилучення з води [1-7].

Основними джерелами забруднення навколишнього середовища іонами ВМ є металургійні, машинобудівні, металообробні виробництва, стічні води яких містять іони міді, кадмію, свинцю, ртуті, цинку, заліза та ін.

Більшість іонів ВМ відносяться до I та II класу небезпеки [8, 9], вони відрізняються канцерогенними, мутагенними, тератогенними діями та мають кумулятивний ефект. За даними державної статистичної звітності щорічно зі стічними водами в поверхневі водні об'єкти скидається близько 500 тис. т. забруднюючих речовин, з них: міді 2 – 3 т, кадмію 0,01 – 0,02 т, свинцю 1,5 – 2 т.

На цей час відсутні доступні й ефективні методи очистки концентрованих СВ від водорозчинних сполук ВМ. У зв'язку із цим розробка нових, високоефективних і дешевих методів очистки від цих токсичних речовин є актуальною задачею. Адсорбційна очистка СВ від іонів ВМ на дешевих і доступних сорбентах – один з найбільш перспективних методів обробки СВ, що дозволяє знижувати вміст токсикантів до безпечного рівня [8, 9].

**Мета роботи** – підвищення ефективності вилучення кадмію із концентрованих водних розчинів природними легкодоступними сорбентами (хітозан, глина) з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas*.

**Матеріали та методи досліджень.** Об'єктами дослідження слугували хлоридні розчини кадмію з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> (по металу). В якості природних сорбентів кадмію використовували легкодоступні сорбенти: суміші хітозану і глини, взяті в рівних кількостях.

В роботі використано асоціацію штамів бактерій роду *Pseudomonas*, виділені з морської води (*P. fluorescens* ОНУ328, *P. maltophilia* ОНУ329) і ґрунту (*P. serasia* ОНУ327), що зберігаються в колекції мікроорганізмів кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології ОНУ імені І.І. Мечникова.

Культури бактерій вирощували на рідкому мінеральному середовищі М-9 з додаванням 0,5 % пептону (рН 7,2–7,4) при  $28 \pm 2$  °С впродовж 48 год.

Імобілізацію бактерій на природних сорбентах здійснювали за температури 28 °С за оригінальною методикою [12]. Кількість бактеріальних клітин на 1 г сорбента складала  $10^8 - 10^9$ .

У якості контролю використовували суміші сорбентів (Х, Г) без іммобілізованих бактерій.

Досліди з сорбції Cd на природних сорбентах проводили за температури  $20 \pm 2$  °С. Витрата сорбенту складала 4 г і 10 г на 1 дм<sup>3</sup> модельного розчину кадмію.

З метою визначення можливості повторного використання сорбентів для вилучення кадмію з модельних розчинів проводили другий та третій цикли. Для цього надосадові розчини після першого циклу використання сорбентів зливали, а вологі сорбенти, застосовували повторно для сорбції Cd із модельного хлоридного розчину з вихідною концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup> по металу.

Надосадові розчини аналізували на залишковий вміст у них Cd об'ємним методом з використанням в якості титранту 0,1 н водного розчину Трилону-Б у присутності еріохромового чорного-Т (аміачний буфер з рН 10) [10, 11]. Цей аналіз здійснювали після проведення кожного циклу використання сорбентів.

**Результати та їх обговорення.** Проведені дослідження показали (табл. 1 і 2), що суміші природних сорбентів хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas*, виявляли у нейтральному середовищі високу адсорбційну здатність щодо поглинання кадмію з концентрованих водних розчинів (100 мг/дм<sup>3</sup> по металу).

Так, у першому циклі використання сорбенту при витраті 10 г суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями на 1 дм<sup>3</sup> модельного водного розчину CdCl<sub>2</sub> ступінь вилучення кадмію у нейтральному середовищі вже

через одну добу сягав 68,0 % при його залишковому вмісті у розчині  $32,0 \pm 1,2$  мг/дм<sup>3</sup> (табл. 1).

Таблиця 1

**Ефективність вилучення кадмію із водних розчинів сорбентами у концентрації 10 г/дм<sup>3</sup> з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas***

Доба	Хітозан, глина		Хітозан, глина, бактерії	
	Залишковий вміст Cd, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення Cd, %	Залишковий вміст Cd, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення Cd, %
Перший цикл використання сорбента				
1	44,0±2,2	54,0	32,0±1,2	68,0
2	43,0±2,4	55,0	32,0±1,7	68,0
3	43,0±2,0	56,0	31,0±1,5	69,0
4	44,0±2,0	56,0	30,0±1,7	70,0
5	44,0±2,5	56,0	30,0±1,4	70,0
6	44,0±2,3	56,0	30,0±1,9	70,0
Другий цикл використання сорбента				
1	83,0±7,9	17,0	80,0±8,7	20,0
2	78,0±8,2	22,0	68,0±6,7	32,0
3	78,0±7,4	22,0	68,0±6,4	32,0
Третій цикл використання сорбента				
1	85,0±7,0	15,0	82,0±6,8	18,0
2	80,0±6,5	20,0	71,0±5,5	29,0
3	79,0±4,8	21,0	72,0±6,2	28,0

Примітка: Вихідна концентрація кадмію 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Продовження терміну експозиції до 4 діб призводило до збільшення ефекту сорбції до 70 %. Через 5 і 6 діб ступінь вилучення Cd не збільшувалася. Це свідчить про те, що тривалість першого циклу використання як сорбенту суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями не повинна перебільшувати 4 діб. У контрольних пробах, при

використанні як сорбента суміші хітозану і глини без іммобілізованих бактерій, ступінь вилучення кадмію із водних розчинів протягом всього терміну експозиції не перебільшував 56 %.

У результаті досліджень встановлено, що при повторному використанні відпрацьованих сорбентів – суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями ступінь вилучення кадмію із модельних розчинів на 2 добу складав 32 %, а у контролі цей показник не перебільшував 22 %. Продовження терміну експозиції до 3-х діб не спричиняло зменшення залишкового вмісту кадмію як у дослідних, так і в контрольних пробах.

При зменшенні загальної витрати сорбенту - суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas* з 10 г до 4 г на 1 дм<sup>3</sup> модельного розчину кадмію (табл. 2) ступінь вилучення металу у першому циклі використання сорбента варіювала від 55 % (на 1 добу) до 58 % (на 2-3 добу). У контролі в першому циклі використання сорбента протягом всього терміну експозиції ступінь вилучення кадмію із водних розчинів складав 40 %.

У другому циклі використання сорбента з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas* у кількості 4 г/1 дм<sup>3</sup> модельного розчину кадмію ступінь вилучення металу на першу добу складав 30 %, а на другу добу збільшувався до 50 %. У третьому циклі використання сорбента з іммобілізованими бактеріями показник вилучення кадмію на першу добу не перебільшував 22 %, на другу добу зменшився до 15 %, що, очевидно, свідчить про десорбцію металу.

У контрольних пробах ступінь вилучення кадмію із водних розчинів у другому циклі використання сорбента у кількості 4 г/дм<sup>3</sup> модельного розчину варюював від 25 % (1 доба) до 30 % (2 доба), у третьому циклі – від 15 % (1 доба) до 8 % (2-3 доба).

**Ефективність вилучення кадмію із водних розчинів сорбентами у концентрації 4 г/дм<sup>3</sup> з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas***

Доба	Хітозан, глина		Хітозан, глина, бактерії	
	Залишковий вміст Cd, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення Cd, %	Залишковий вміст Cd, мг/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення Cd, %
Перший цикл використання сорбента				
1	60,0±1,0	40,0	45,0±1,0	55,0
2	60,0±1,0	40,0	42,0±1,0	58,0
3	60,0±1,0	40,0	42,0±1,0	58,0
Другий цикл використання сорбента				
1	75,0±6,1	25,0	70,0±5,8	30,0
2	70,0±5,9	30,0	50,0±4,3	50,0
3	71,0±6,2	29,0	50,0±4,4	50,0
Третій цикл використання сорбента				
1	85,0±7,0	15,0	78,0±6,8	22,0
2	92,0±7,5	8,0	85,0±7,0	15,0
3	92,0±8,0	8,0	85,0±6,9	15,0

Примітка: Вихідна концентрація кадмію 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Із експериментальних даних, представлених у таблицях 1 і 2, можна дійти висновку, що при витраті на очистку 1 дм<sup>3</sup> модельного розчину металу 10 г суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas*, максимальне значення ступеня вилучення кадмію із водних розчинів складало 70 %. Повторно використовувати відпрацьований сорбент можна, але при цьому (у другому циклі сорбції) ступінь вилучення кадмію зменшувався вдвічі, у порівнянні першим циклом сорбції Cd.

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність вилучення високотоксичних металів, зокрема кадмію, із водних розчинів з

використанням природних сорбентів хітозану та глини з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas*.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше показана ефективність проведення процесу вилучення Cd із модельних водних розчинів (100 мг/дм<sup>3</sup> по металу) з використанням сумішей хітозану і глини (взятих 1:1 по масі) з іммобілізованими бактеріями *P. fluorescens* ОНУ328, *P. maltophilia* ОНУ329, *P. ceracia* ОНУ327. Ступінь вилучення кадмію при витраті сорбенту у кількості 10 г/дм<sup>3</sup> розчину сягає 70 %.

2. Експериментально підтверджена ефективність повторного використання відпрацьованого сорбенту – суміші хітозану і глини з іммобілізованими бактеріями роду *Pseudomonas* для вилучення із розчину Cd. При витраті сорбенту у кількості 4 г/дм<sup>3</sup> розчину ступінь вилучення кадмію у першому циклі складає 58 %, у другому циклі – 50 % на 2–3 добу

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волоцков Ф.П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств / Ф.П. Волоцков. – М.: Стройиздат, 1987. – 56 с.
2. Пат. Рос. Фед. на изобретение № 2125972, МПК C02F1/62, C02F1/58. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Зильберман М.В., Налимова Е.Г., Тиньгаева Е.А.; Патентообладатель: Уральский научно-исследовательский институт региональных экологических проблем (УралНИИ "Экология"). - №94028195/25; заявл. 27.07.1994; опубл. 10.02.1999.
3. Пат. Рос. Фед. на изобретение № 2061660, МПК C02F1/463. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Харзеева С.С., Гень Л.И. Патентообладатели: Харзеева С.С., Гень Л.И. – №92003119/26; заявл. 02.11.1992; опубл.: 10.06.1996.
4. Пат. Рос. Фед. на изобретение № 2488561, МПК C02F1/62 (2006.01), C02F1/28 (2006.01), B01J20/24 (2006.01), C02F101/20 (2006.01). Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / Мазитов Л.А., Финатов А.Н., Финатова И.Л.; Патентообладатель: Мазитов Л.А. – №2011141326/05; заявл. 13.10.2011; опубл. 20.04.2013, Бюл. № 21.
5. Адсорбционная очистка сточных вод // Каталог научно-технических разработок / Под ред. А.С. Ташкинова. – Кемерово: Кузбас. гос. техн. ун-т. 2000. – 122 с.
6. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Э.А. Арипов. – Ташкент: ФАН, 1970. – 250 с.
7. Gardea Torrestey Jorge L. Influence of chemical modification of algae biomass on its ability to adsorb heavy metal ions / Gardea Torrestey Jorge L. Becker- Naran Michelle K. and other // Environ Sci. and Technol. – 1990. – Vol. 24. – P. 1372-1377.
8. Беспмятнов Г.П. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г.П. Беспмятнов, Ю.А. Кротов. – Л.: Химия, 1985. – 120 с.



9. Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочных безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбо-хозяйственных водоемов. Минрыбхоз СССР, № 1204-11 от 09.08.90 г.

10. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

11. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов / З.М. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 502 с.

12. Пат. на корисну модель № 79392, МПК C02F 1/24 (2006.01). Біосорбційний спосіб очистки води від кадмію / Іваниця В.О., Гудзенко Т.В., Пузирьова І.В., Волювач О.В., Беляєва Т.О., Конуп І.П., Баранов О.О.; патентотримувач: Одеський національний університет імені І.І. Мечникова. - №u201210491; заявл. 05.09.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. №8.

**ВЫДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИРОДНЫМИ  
СОРБЕНТАМИ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ БАКТЕРИЯМИ РОДА  
PSEUDOMONAS**

*Т.В. ГУДЗЕНКО, И.В. ПУЗЫРЕВА, Т.А. БЕЛЯЕВА,  
О.В. ВОЛЮВАЧ, Е.Г. ГОРШКОВА, В.А. ИВАНИЦА*

*Биотехнологический научно-учебный центр*

*Одесского национального университета имени И. И. Мечникова*

*Экспериментально подтверждено, что иммобилизованные бактерии рода *Pseudomonas* увеличивают на 20 – 30 % адсорбционную способность смеси природных сорбентов (хитозана и глины 1:1 по массе). Оптимальный расход сорбентов на обработку 1 дм<sup>3</sup> воды, содержащей кадмий в концентрации 100 мг/дм<sup>3</sup>, составляет 4 г. Установлено, что бактерии рода *Pseudomonas* проявляют высокую аффинность к високотоксичному кадмию. Показана возможность эффективного повторного использования смеси хитозана и глины с иммобилизованными бактериями для выделения кадмия из водных растворов с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> по металлу.*

**Ключевые слова:** *кадмий, выделение, смесь сорбентов, хитозан, глина, иммобилизованные бактерии, *Pseudomonas*.*

***ISOLATION OF CADMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF NATURAL  
SORBENTS WITH IMMOBILIZED BACTERIA OF THE GENUS  
PSEUDOMONAS***

*T.V. GUDZENKO, I.V. PUZYREVA, T.A. BELYAEVA,  
IO.V. VOLIUVACH, E.G. GORSHKOVA, V.A. IVANYTSIA*

*Biotechnological centre of I.I. Mechnikov Odessa National University*

*Experimentally proved, that immobilized bacteria of the genus Pseudomonas increase by 20 - 30 % of the adsorption capacity of the mixture of natural sorbents (chitosan and clay 1:1 by weight). Optimal consumption of sorbents for processing 1 dm<sup>3</sup> of water containing cadmium concentration of 100 mg/dm<sup>3</sup>, is 4 g. It is set that high affine property is shown the bacterium of the genus Pseudomonas to the high-toxic cadmium during three-seven twenty-four (depending on the races of motion of sorbent) hours. It was found that bacteria of the genus Pseudomonas are high affinity to high-toxic cadmium. Shows the ability to efficiently re-use of a mixture of chitosan and clay with immobilized bacteria to highlight cadmium from aqueous solutions with a concentration of 100 mg/dm<sup>3</sup> on metal.*

***Keywords:*** *cadmium, isolation, mixture of sorbents, chitosan, clay, immobilized bacteria, Pseudomonas.*