

УДК 546.791+66.081 +581.26

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ

И.А. Ковальчук, В.Ю. Тобилко, Л.Н. Спасенова, Б.Ю. Корнилович
(Институт КХ и ХВ им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев)

Исследована способность биомассы микроводорослей *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus* к накоплению радионуклидов, что может быть использовано для оценки экологического состояния природных водоемов. Показано влияние химического состава природных водоемов на процессы сорбции-десорбции соединений урана биомассой микроводорослей, монтмориллонитом и иммобилизованными микроводорослями.

В процессе выветривания и выщелачивания ураносодержащих пород, а также при добыче и переработке руд, в природные водоемы попадают естественные радионуклиды – ^{238}U , ^{230}Th , ^{226}Ra и др., формирующие общую β активность водных экосистем. Допустимые концентрации радиоактивных элементов в водах регламентируются НРБУ-97 и составляют, соответственно, для ^{238}U – 10 Бк/дм³ (0,83 мг/дм³), ^{230}Th – 0,8 Бк/дм³, ^{226}Ra – 1 Бк/дм³ [1]. Ввиду токсичности естественных радионуклидов для живых организмов, оценка экологического состояния природных водоемов и решение проблем, связанных с удалением соединений радиоактивных элементов из загрязненных вод, является весьма актуальным для регионов, в которых сосредоточены уранодобывающие предприятия.

В природных водах ионы металлов могут существовать в истинно растворенном, коллоидном и псевдоколлоидном состояниях [2]. Соединения металлов в естественных водоемах сорбируются и аккумулируются гидробионтами и фитопланктоном, связываются как органическими и минеральными веществами, так и поверхностью донных отложений, органическое вещество которых представляет собой продукт микробиологической переработки растительных остатков и водорослей.

Известно, что микроводоросли как представители речных экосистем, концентрируют ионы тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред [3, 4]. Поэтому целью данной работы было изучение возможности их применения в качестве индикаторов оценки экологического состояния природных вод, загрязненных естественными радионуклидами.

Методика эксперимента

Для реализации поставленной задачи нами были исследованы процессы сорбции соединений урана (VI) биомассой микроводорослей, представляющей собой ассоциацию культур *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus*, которая хорошо зарекомендовала себя при очистке сточных вод предприятий пищевой промышленности от органических веществ (производитель Акционерная компания «САТЕР», г.Бар, Украина).

Рассматривая прикрепленные на глинистых минералах водоросли после отмирания как часть донных отложений, нами также была изучена сорбция урана на образцах, представляющих собой иммобилизованные микроводоросли.

В качестве подложки был использован глинистый минерал монтмориллонит Черкасского месторождения, один из основных составляющих донных отложений, который смешивали в разных соотношениях с биомассой микроводорослей в водной среде. После выдержки в течение нескольких суток центрифугированием отделяли жидкую фазу от твердой, осадок высушивали при температуре 60–80°C, растиранием и просеиванием получали образец (фракция $\leq 0,25$ мм).

В сорбционных экспериментах были использованы микроводоросли, иммобилизованные в различных соотношениях на монтмориллоните – биомасса микроводорослей: глинистый минерал 1:1(M1), 2:1(M2). Для получения образцов M1, M2 была использована биомасса в естественном виде. Для определения основных сорбционных характеристик иммобилизованных микроводорослей был изучен также образец в H^+ форме 1:1 (MH^+) и образцы, полученные иммобилизацией микроводорослей в среде 0,1 М NaCl ($M1'$, $M2'$, $MH^{+'}$).

H^+ -форму биомассы микроводорослей получали 5-кратной обработкой образцов 0,1 М HCl.

Сорбцию урана проводили из модельных растворов при pH 6,0 и ионной силе 0,01 по NaCl по следующей методике: в коническую колбу вместимостью 100 см³ помещали 50 см³ раствора сульфата уранила определенной концентрации, 0,1 г сорбента и перемешивали в течение 1 часа. После центрифугирования равновесную концентрацию урана в растворе определяли фотометрически с арсеназо III [5].

Для изучения прочности связывания урана (VI) с поверхностью сорбентов проводили десорбционные эксперименты с использованием холодной и горячей воды, а также 0,1 М растворов NaOH, HNO₃, ЭДТА, HCl, Na₂CO₃, NaHCO₃.

Результаты и их обсуждение

Значительная часть урана поглощается в течение первых 10 минут контакта. Сравнительно быстрая сорбция дает возможность предположить, что концентрирование урана микроводорослями происходит в основном за счет физико-химического взаимодействия положительно заряженных ионов уранила или его комплексов с отрицательно заряженными ионогенными группами, находящимися на поверхности клеток, знак и величина заряда которых существенно зависит от величины pH.

Кислотность водной среды влияет как на особенности молекулярного строения клеточных стенок микроводорослей, так и на химию водных растворов урана, который при высокой склонности к реакциям гидролиза и комплексообразования с различными неорганическими и органическими лигандами, может находиться в различных формах: UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $UO_2(CO_3)^{2-}$ и др., а также в виде соответствующих растворимых комплексов урана с гуминовыми и фульвиновыми кислотами [6, 7]. В окислительных условиях, отвечающих природным водам, наиболее устойчивым является U(VI). На рис. 1 представлена зависимость величины адсорбции урана от величины pH среды. При повышении pH до 4 величина адсорбции увеличивается, что связано с тем, что в кислой области уран может находиться в мономерной (UO_2^{2+}) и полимерной ($(UO_2)_3(OH)_5^+$) формах, а поверхность клеток имеет отрицательный заряд

вследствие диссоциации ионогенных групп клеточных стенок. Максимальная адсорбция соединений урана из водных растворов происходит в интервале рН 4–6 как на самой биомассе микроводорослей, так и на образцах с иммобилизованной биомассой. Уменьшение величин сорбции в слабощелочной и щелочной средах обусловлено появлением в растворе несорбируемых нейтральных форм урана $UO_2(OH)_2$.

Оценка сорбционной способности сорбентов базируется на использовании классической изотермы, которую получают в ходе равновесных экспериментов и которая зависит от рН исследуемой среды, свойств ионов металлов, наличия в водной среде различных органических и неорганических веществ и пр.

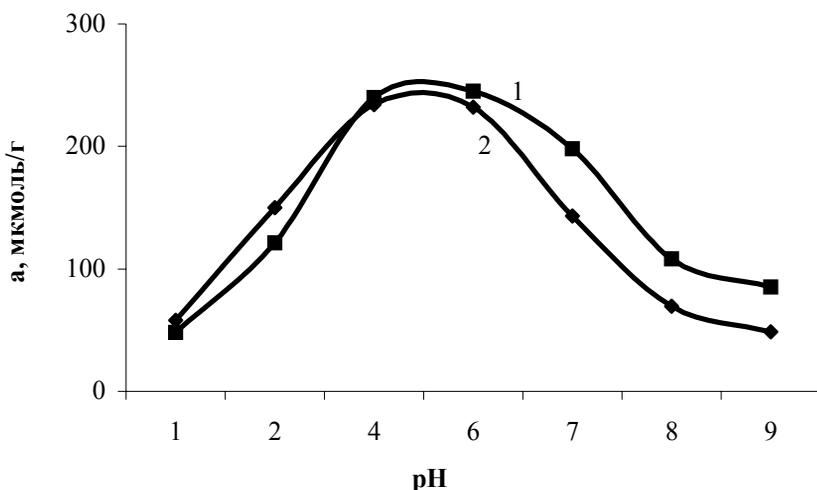


Рис. 1. Влияние рН на сорбцию урана: 1 – биомассой микроводорослей; 2 – образцом М2

В таблице 1 представлены результаты сорбции соединений урана при рН 6,0 на биомассе микроводорослей (*Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus*) и монтмориллоните.

Таблица 1. Адсорбция соединений урана

Равновесная концентрация урана, мкмоль/дм ³	Адсорция, мкмоль/г	
	Биомасса микроводорослей	Монтмориллонит
50	225	13
100	474	25
200	490	40
300	487	46
400	485	47
500	487	50

Полученные результаты указывают на то, что максимальная величина сорбции урана составляет для биомассы 500 мкмоль/г сухого вещества, для монтмориллонита – около 50 мкмоль/г.

Изотермы сорбции урана для образцов М1, М2 и МН⁺ представлены на рис.2. Максимальная сорбция урана на образцах М1 и М2 составляет 210 и 270 мкмоль/г соответственно. Адсорбция урана на образце МН⁺ ниже (110 мкмоль/г), поскольку при данном рН количество отрицательно заряженных форм урана незначительно [7]. Таким образом, образец М2 был выбран как оптимальный для изучения процессов сорбции урана на иммобилизованных водорослях.

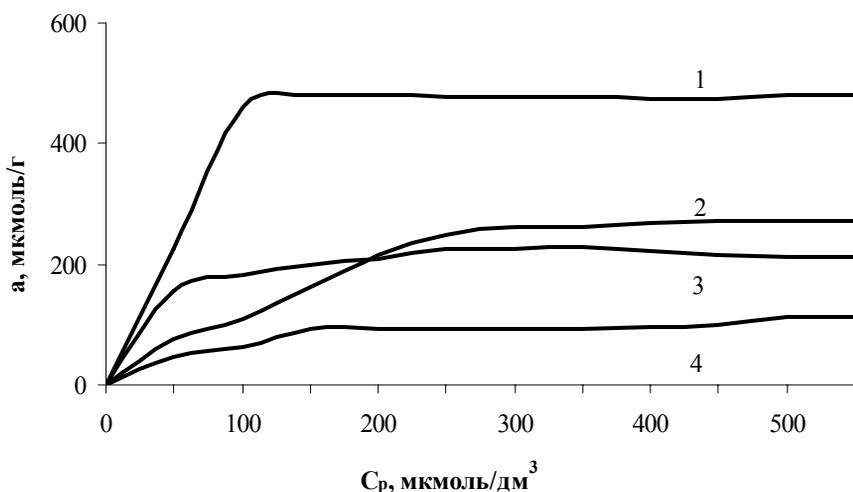


Рис. 2. Изотермы сорбции урана на: 1 – биомассе микроводорослей; 2 – образце М2; 3 – М1; 4 – МН⁺

Влияние условий получения иммобилизованных водорослей на монтмориллоните в минерализованной среде (0,1 М NaCl) изучали на образцах М1', М2', МН⁺'. Как показали проведенные исследования, образцы, полученные двумя способами (приготовленные в дистиллированной воде и в среде 0,1 М NaCl), по своим сорбционным свойствам существенно не отличаются (a_{\max} составляет 210, 225 и 75 мкмоль/г для М1', М2', МН⁺' соответственно). Таким образом, состав природных вод с малой и средней минерализацией, при иммобилизации водорослей на монтмориллоните незначительно влияет на сорбционные свойства полученных образцов по отношению к соединениям урана.

Химический состав природных и сточных вод может существенно влиять на прочность фиксации урана на поверхности микроводорослей. Наличие органических и неорганических лигандов, а также конкурирующих ионов значительно влияют на процессы десорбции. На рис. 3 представлены результаты исследований выщелачивания урана с поверхности сорбентов реагентами: ЭДТА

в щелочном буферном растворе, соляной кислотой, щелочью, а также карбонатами и гидрокарбонатами натрия, которые образуют наиболее устойчивые комплексы с ураном [7]. Полученные экспериментальные данные не противоречат классическим представлениям о том, что карбонаты и гидрокарбонаты лучше десорбируют уран с поверхности сорбентов, в связи с образованием прочных комплексов урана с карбонат-ионами. С биомассы водорослей десорбировалось около 45–55% урана, а с монтмориллонита – 30–40% урана всеми реагентами. Прочность фиксации урана на образце М2 больше, чем на монтмориллоните и на биомассе микроводорослей.

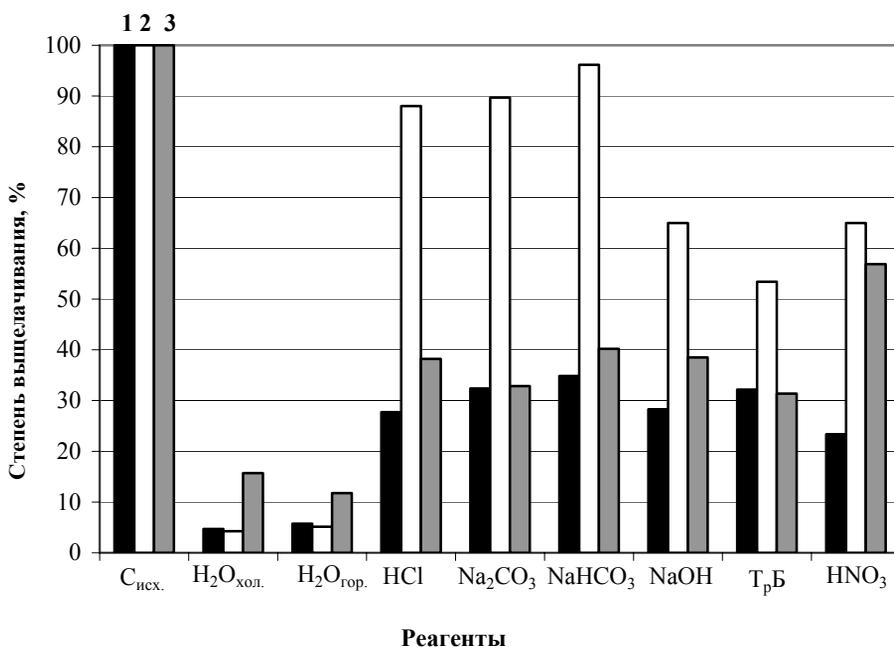


Рис.3. Десорбция урана 0,1 М растворами реагентов с: 1 – образца М1; 2 – биомассы микроводорослей; 3 – монтмориллонита
($C_{\text{исх. урана}} = 500 \text{ мкмоль/дм}^3$, $V_{\text{р-ра}} = 0,05 \text{ дм}^3$)

Таким образом, в работе были рассмотрены процессы накопления естественных радионуклидов биомассой микроводорослей *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus*, монтмориллонитом и иммобилизованными микроводорослями. Показано, что микроводоросли *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus* эффективно сорбируют уран и могут быть использованы для оценки экологического состояния природных водоемов. Микроводоросли в процессе жизнедеятельности сорбируются на глинистых частичках, переходят в донные отложения, надежно фиксируя ионы радиоактивных элементов, концентрируя их в достаточно больших количествах как на биомассе, так и на глинистых минералах. Результаты анализа микроводорослей и донных отложений водоемов на содержание радионуклидов

природного или техногенного происхождения могут служить показателями их экологического состояния.

Авторы благодарят директора Акционерной компании «САТЕР» (г. Бар, Украина) Дуду В.С. за предоставленные образцы микроводорослей *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* и *Microcoleus vaginatus*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нормы радиационной безопасности Украины (НРБУ-97)/ Государственные гигиенические нормативы. – К.: МОЗ України. – 1997. – 121 с.
2. Кинетические методы анализа природных вод / Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. – Киев: Наук. Думка. – 1981. – 140 с.
3. McLean R.J.C., Fortin D., Brown D.A. Microbial metal-binding mechanisms and their relation to nuclear waste disposal // *Canad. J. Microbiol.* – 42, №4. – 1996. – P. 392–400.
4. Саванина Я.В., Лебедева А.Ф., Гусев М.В. Способность цианобактерий и микроводорослей к накоплению тяжелых металлов и возможность их использования для очистки водной среды // *Вестн. Моск. ун-та. – Сер. 16, №3, биология.* – 1999. – С. 3–12.
5. Лазарев А.И. Органические реактивы в анализе металлов. – М.: Металлургия. – 1980. – 232 с.
6. Аналитическая химия элементов. Уран. – М.: Изд. АН СССР. – 1962. – 430 с.
7. Корнилович Б.Ю., Боголепов А.А., Пшинко Г.Н. Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки урансодержащих вод // *Химия и технология воды.* – т. 28, №4. – 2006. – С. 350–362.