

Квасюта

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Ужгородський національний університет

НАУКОВИЙ ВІСНИК

Ужгородського національного університету

**Серія
БІОЛОГІЯ
№ 13**

**Ужгород
2003**

THE SITUATION OF SOIL, FLORE AND FAUNE HEAVY METAL POLLUTION IN THE OF TISSA RIVER-BED SOIL STRIPS IN THE KHUST DISTRICT OF TRANSCARPATIAN REGION

Torokhtin M.A., Roshko V.G.

Uzhgorod National University, Biological Faculty, Department of Entomology,
54, A. Voloshyna Str. Uzhgorod, 88000, Ukraine

The article with heavy metal (Cu, Pb, Zn, Mn) pollution of soils, flore, faune and nourishment products of the of Tisa river-bed soil strips in Khust district of Transcarpatian region. The heavy metal pollution is result of 2000 year spring flood end disaster on Daja Borsa mine works (Romania)

УДК 541.183

БІОЛОГІЧНЕ ЗНАЧЕННЯ ТА МОЖЛИВІСТЬ СОРБЦІЇ ЙОНІВ CO^{2+} ЦЕОЛІТАМИ

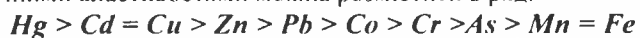
Дзямко В.М., Староста В.І., Шмаргович В.В.

Ужгородський національний університет, хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000 Україна

Стан природного середовища є одною з найважливіших характеристик якості життя, соціально-економічного та науково-технічного розвитку суспільства. Надмірна концентрація екологічно небезпечних виробництв, застаріле обладнання, нерациональне використання природних ресурсів призводить до екологічних катастроф.

За останні 2-3 десятиліття екологія сформувалася як самостійна наука. Рациональне використання природних ресурсів, охорона навколишнього середовища від промислових, побутово-комунальних хімічних та біологічних забрудників, теплових, звукових і електромагнітних негативних впливів – далеко не повний перелік сучасних екологічних проблем.

Однією з найважливіших невирішених задач нашої цивілізації є антропогенне забруднення повітря та води. Домінуючими забруднювачами природних та стічних вод вважаються хімічні та біологічні речовини. Серед хімічних забруднювачів навколишнього середовища істотне місце посідають важкі метали (ВМ). Джерелом ВМ є стічні води хімічних підприємств, особливо підприємств кольорової металургії. ВМ за токсичними властивостями можна розмістити в ряд:



У природі знаходиться близько 90 елементів періодичної системи в різних кількостях та концентраціях. До біосистем з цього числа за сучасними літературними даними входить лише 25-30 елементів [10-13]. Шість елементів С, Н, N, O, P, S відіграють важливу роль в живих організмах, оскільки входять до складу білків, жирів, цукрів, а також нуклеїнових кислот. Вони є макроелементами. Наступні 10 елементів суттєво впливають на життєдіяльність організмів. До них відносять Na, K, Ca, Mg, Fe, Co, Cu, Mn, Zn, Mo. Вони є мікроелементами і так звані біометалами. Серед цих біометалів ряд елементів (Fe, Co, Cu, Mn, Zn, Mo) є ВМ. Тому важливим є забезпечення сталого вмісту біометалів в організмі. Їх недостача як і надлишкові кількості призводять до виникнення важких захворювань в результаті порушення функцій систем, що регулюють їх концентрацію.

Наприклад, кобальт накопичується в організмі людини в печінці, нирках, підшлунковій залозі. Добова потреба в кобальті – 0,05-0,1 мг. Кобальт входить до складу ферментів, вітаміну B_{12} , гормонів; впливає на білковий, жировий, вуглеводневий обмін, а також функції розмноження і росту; приймає участь в процесах кровотворення, збільшує кількість еритроцитів у крові, сприяючи засвоєнню заліза. Однак, надлишок кобальту зменшує імунологічну реактивність організму, пошкоджує кровотворні органи, підвищує вміст цукру в крові, послаблює збудливість центральної нервової системи, порушує рефлекторну діяльність і може спричинити гіперглікемію [7]. Вміст кобальту в різних об'єктах приведений в табл. 1 [7].

Таблиця 1

Вміст Co^{2+} в різних об'єктах, %

Земна кора	Грунт	Морська вода	Рослини	Тварини	Людина
$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$

З другого боку, великі концентрації Co^{2+} у воді (понад 1мг/л) пригнічуюче впливають на ріст рослин та вміст хлорофілу в листках. Автори роботи [2] показали, що навіть концентрація 0,1 мг/л $CoSO_4$ у воді інгібує ріст лядвинцю рогатого, а при вмісті у воді 1мг/л $Co(CNS)_2$ рослина не росте зовсім. Найвищу токсичність

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати досліджень іонообмінної сорбції іонів кобальту з водних розчинів природними цеолітами Закарпаття (клинотиллоліт з родовища с.Сокірищина, морденіт з родовища с.Липча, їх модифіковані форми) та синтетичним цеолітом NaX представлені на рис.1,2 та табл.3.

Хімічний склад досліджуваних сорбентів та їх ідеалізована елементарна комірка [11]:

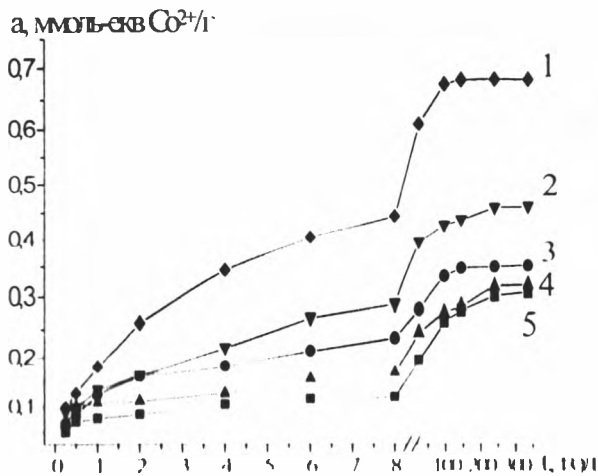


Рис. 1. Залежність величини сорбції Co^{2+} на цеоліті NaX (1), натрієвих формах природних морденіта (2) і клинотиллоліта (3), природних морденіта (4) і клинотиллоліта (5) від часу контактування зразків з розчином ($C_0(\text{Co}^{2+}) = 0,034$ ммоль-екв/л; $T = 20^\circ\text{C}$).

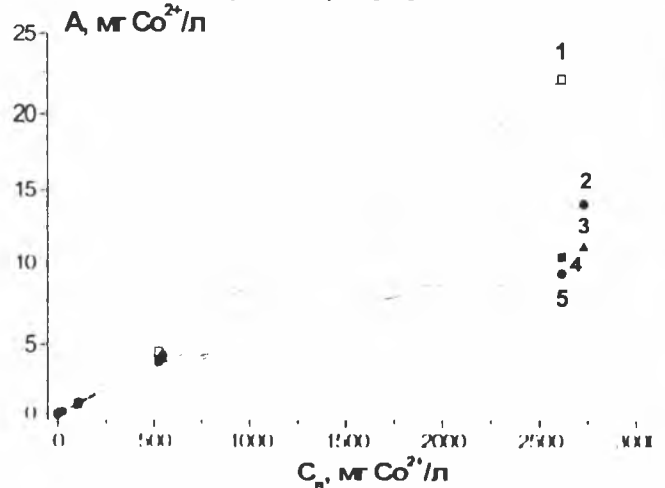


Рис. 2. Залежність сорбції іонів Co^{2+} на концентрацію Co^{2+} в розчині ($\tau = 2$ тижні, $T = 20^\circ\text{C}$): 1 – Na-X-синтетичний цеоліт, 2 – Na-морденіт, 3 – Na-клинотиллоліт, 4 – природний морденіт, 5 – природний клинотиллоліт.

Цеоліт: КЛИНОПТИЛОЛІТ

Хімічний склад:

Типова оксидна формула: $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Ідеалізований склад елементарної комірки: $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Межі зміни складу: $\text{Si}/\text{Al} = 4,25-5,25$; Наявні також Ca, K, Mg; $\text{Na}, \text{K} \gg \text{Ca}$

Цеоліт: МОРДЕНІТ

Хімічний склад:

Типова оксидна формула:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ідеалізований склад елементарної комірки: $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

Межі зміни складу: $\text{Si}/\text{Al} = 4,17-5,0$; $\text{Na}, \text{Ca} > \text{K}$.

Цеоліт: Na - X

Хімічний склад:

Типова оксидна формула:

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Ідеалізований склад елементарної комірки: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$

Межі зміни складу: $\text{Si}/\text{Al} = 1-1,5$

Оскільки цеоліти належать до мікропористих сорбентів і характеризуються особливо малими розмірами пор, йонний обмін проходить з незначною швидкістю. Тому час встановлення іонообмінної рівноваги є важливою характеристикою сорбенту.

Таблиця 3

Повільна сорбція Co^{2+} на деяких цеолітах

C_0 (вихідна концентрація)		C_e (рівноважна концентрація)		A, Величина сорбції	
ммоль-екв/л	мг/л	ммоль-екв/л	мг/л	ммоль-екв/л	мг/л
Кліноптилоліт					
0,0284	0,84	0,01102	0,325	1,73831E-4	0,00513
0,142	4,2	0,0678	2	7,42034E-4	0,02189
0,71	21	0,21695	6,4	0,00493	0,14545
3,544	104,5	0,95932	28,3	0,02585	0,76248
17,72	522,74	4,67797	138	0,13042	3,8474
88,6	2613,7	57,38983	1693	0,3121	9,207
Na - Кліноптилоліт					
0,0296	0,87	0,01085	0,32	1,87525E-4	0,00553
0,149	4,4	0,0661	1,95	8,28983E-4	0,02446
0,74	21,8	0,19661	5,8	0,00543	0,1603
3,7	109	0,77966	23	0,0292	0,8615
18,5	546	4,81356	142	0,13686	4,0375
50	1475	18	531	0,32	9,44
92,5	2729	55,01695	1623	0,37483	11,0575
Морденіт					
0,0284	0,84	0,00847	0,25	1,99254E-4	0,00588
0,142	4,2	0,04407	1,3	9,79322E-4	0,02889
0,71	21	0,24068	7,1	0,00469	0,13845
3,544	104,5	1,35593	40	0,02188	0,64548
17,72	522,74	4,40678	130	0,13313	3,9274
88,6	2613,7	53,38983	1575	0,3521	10,387
Na - Морденіт					
0,0296	0,87	0,00661	0,195	2,29898E-4	0,00678
0,149	4,4	0,01729	0,51	0,00132	0,03885
0,74	21,8	0,25085	7,4	0,00489	0,1443
3,7	109	0,66102	19,5	0,03039	0,8965
18,5	546	4,0678	120	0,14432	4,2575
92,5	2729	44,96	1326	0,4754	14,0243
Na - X					
0,0284	0,84	0,0061	0,18	2,22983E-4	0,00658
0,142	4,2	0,01254	0,37	0,00129	0,03819
0,71	21	0,1322	3,9	0,00578	0,17045
3,544	104,5	0,475	14	0,03069	0,90535
17,72	522,74	2,3051	68	0,1541	4,5474
88,6	2613,7	13,89831	410	0,74702	22,037

В роботі [5] була встановлена залежність величини сорбції Co^{2+} від часу його контактування з сорбентом в межах 0-400 год., причому початковий етап сорбції Co^{2+} на цеолітах в межах 0-10 год. з інтервалом в 1 годину не був досліджений. Цей недолік був усунутий в роботі [9], але лише стосовно сорбції іону Co^{2+} кліноптилолітом.

На рис. 1 показана залежність величини сорбції Co^{2+} від часу контактування з різними природними цеолітами. Як видно з рис. 1, повільною сорбційною здатністю володіє синтетичний цеоліт NaX. Це пов'язано з особливостями його пористої структури, так як він має найбільш реактивні пори порівняно з іншими досліджуваними сорбентами [1]. Приріст величини сорбції припиняється для Na-форм природних цеолітів після 240 годин контактування, а для цеоліту NaX – після 144 годин. У випадку вихідних форм природних цеолітів незначне збільшення сорбції спостерігається аж до 340 годин контактування. Виходячи з отриманих результатів (рис. 1) у подальших дослідках час контактування цеолітів з розчинами становив не менше 340 годин (близько 2-х тижнів).

В таблиці 3 та на рис. 2 показана залежність величини сорбції іону Co^{2+} від його концентрації у вихідному розчині.

З даних табл. 3 видно, що при підвищенні концентрації вихідного розчину зростає величина сорбції. За сорбційною здатністю по відношенню до іону Co^{2+} досліджувані цеоліти можна розмістити в ряд:



Проте, досить близькі значення величин сорбції катіонів кобальту з низькоконцентрованих розчинів (0,8-500 мг Co^{2+} /л, рис.2) високо-кремнеземистими (морденіт, клиноптилоліт) та низькокремнеземним Na-X цеолітами свідчать, що сорбція в основному проходить на зовнішній поверхні цеолітів, яка становить 25 м²/г для клиноптилоліту, 42 м²/г для морденіту, 3-5 м²/г для Na-X. Відповідно, розмір кристалів йонообмінників, які впливають на швидкість іонного обміну [1], більший у випадку синтетичних цеолітів. Модифікація сорбентів (натрієві форми) дає змогу підвищити їх сорбційну здатність.

ВИСНОВКИ

Показано біологічне значення іону Co^{2+} для живих організмів. Досліджена кінетика сорбції вказаного іону на п'яти зразках цеолітів: NaX, клиноптилоліт природний, Na-форма клиноптилоліту, морденіт природний, Na-форма морденіту. Встановлено, що найбільшою сорбційною здатністю по відношенню до іону Co^{2+} володіє цеоліт NaX, а також модифіковані (натрієві) форми природних клиноптилоліту та морденіту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976.-781 с.
2. Гливляс Н.В., Ніколайчук В.І. Вплив важких металів на ріст рослин та вміст хлорофілу в листках *Lotus corniculatus L.* // Науковий вісник Ужгородського університету, серія "Біологія".- 2001.- №9.- С. 311-313.
3. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод.- М.: Химия, 1974.- 336 с.
4. Марченко В.Л. Фотометрическое определение элементов.- М.: Мир, 1974.- С. 499.
5. Староста В.І., Ершов Б.М., Балог Й.С., Дзямко В.М. Дослідження кінетики сорбції кобальту (II) на деяких цеолітах //Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія.- 2000.- Вип.5.- С. 127-129.
6. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды.- К.: Наукова думка, 1981.- 208 с.
7. Хухрянский В.Г., Цыганенко А.Я., Павленко Н.В. Химия биогенных элементов.- Київ, 1984.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексоно-метрическое титрование.- М.: Химия, 1970.- С. 359.
9. Dzyamko V., Starosta V., Yershov B. Ion-exchange sorption of cobalt on clinoptilolite of transcarpathia // VII vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou pri príležitosti 25. výročia založenia Stavebnej fakulty a 50 výročia založenia Technickej univerzity v Košiciach (Košice 22.-24. Mája 2002).-Zbónik prednášok. 5. sekcia: Environmentálne inžinierstvo. - P. 122-123.
10. Hay R.W.. Bio-inorganic chemistry.- New York: John-Wiley and Sons, 1989.
11. Kaim W., Schwederski B.. Bioanorganic chemistry. Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley Sons, Chichester, 1994.
12. Reháková M.. Bioanorganická chémia.- Košice: UPJŠ, 1992.
13. Wilkins P.C., Wilkins R.G. Inorganic Chemistry in Biology.- Oxford: Oxford University Press, 1997.

THE BIOLOGICAL SIGNIFICANCE AND POSSIBILITY OF CO^{2+} SORPTION ON ZEOLITES

Dzyamko V.M., Starosta V.I., Shmargovits V.V.

*Chemical Faculty, Uzhgorod National University,
46, Pidgirna Str., Uzhgorod, 88000, Ukraine*

The biological significance of Co^{2+} for living organisms was mentioned. The kinetic ion exchange Cobalt (II)'s sorption from water solutions on some zeolits (nature klinoptilolite, nature mordenite, Na forms of klinoptilolite and mordenite and synthetic zeolite NaX) was shown.