УДК 504.5 + 542.81

А. В. Савин, А. П. Денисова, Р. Х. Хузиахметов,
С. А. Неклюдов, В. А. Бреус

СОРБЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И УСЛОВНО ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОРБЕНТАМИ (НА ПРИМЕРЕ БЕНЗОЛА И *E. COLI*)

Ключевые слова: сточные воды, очистка, бензол, бактерии, сорбция.

Исследована возможность использования песка, силикагеля и цеолитсодержащей породы (ЦСП) для связывания бензола и бактерий Escherichia Coli (группы кишечной палочки) в водной среде. Установлено, что ЦСП и силикагель проявляют незначительную сорбционную активность в отношении бензола, но высокую – в отношении клеток E.Coli. Дополнительный вклад в сорбцию бензола ЦСП вносят сорбционные центры в межслойном пространстве смектитов. Сорбция клеток E.Coli и бензола в значительной степени определяется величиной удельной поверхности сорбентов. ЦСП и силикагель могут быть рекомендованы для дальнейших испытаний с целью очистки загрязненных водных сред в качестве сорбентов патогенных и условно патогенных микроорганизмов.

Keywords: wastewater, clean-up, benzene, bacteria, sorption.

The possibility of using sand, silicagel and zeolite-containing rock (ZCR) for sorption of benzene and bacteria Escherichia Coli in water environment was investigated. It was established that ZCR and silicagel show insignificant sorption activity to benzene, but high – to E.Coli. The additional contribution to benzene sorption on ZCR was brought by the sorption centers in the interlaminar space of smektites. Sorption of E.Coli and benzene is essentially determined by the size of specific surface of a sorbent. ZCR and silicagel can be recommended for further tests concerning clean-up of polluted water environments as sorbents of pathogenic and conditionally pathogenic microorganisms.

Введение

Очистка промышленных и бытовых стоков от техногенных загрязнителей и патогенных микроорганизмов является одной из наиболее актуальных экологических проблем, стоящих перед современным индустриальным обществом. Среди опасных органических токсикантов особое место занимает группа БТЕК – моноароматических углеводородов (УВ), включающая бензол, толуол, этилбензол и ксилолы. Из-за подвижности и относительно высокой растворимости в воде УВ представляют серьезную угрозу для окружающей среды как потенциальные источники длительного загрязнения надземных и грунтовых вод – природных источников питьевой воды. В ряду моноароматических УВ особенно опасен бензол, обладающий канцерогенными свойствами [1].

Наиболее эффективным и доступным физико-химическим методом быстрой очистки воды является сорбционный метод, предусматривающий использование различных сорбционно-активных материалов [2–4]. В основном для этой цели используют активированные угли – в связи с их способностью эффективно сорбировать органические соединения из водной фазы [5]. Однако их физико-химические и механические свойства не всегда удовлетворяют современным технологическим требованиям [2]. Кроме того, активированные угли имеют высокую стоимость и малорентабельны для применения в больших объемах, тем более в экологических целях [2]. При использовании сорбентов в промышленных объемах (десятки и сотни тонн) решающее значение имеет экономическая составляющая. В этой связи при выборе сорбентов важным фактором является его цена.

Сорбционная активность силикагелей и цеолитов в отношении паров органических соединений известна давно, однако экспериментальных данных по применению их для сорбции из жидкой фазы очень мало. Силикагели способны сорбировать органические соединения различных классов: алифатические УВ (гексан, октан и др.), ароматические УВ (бензол, гексан), спирты (метанол, этанол). При этом в зависимости от марки, размеров пор и площади поверхности сорбента величины сорбции могут различаться на порядок [6].

В качестве сорбентов давно изучаются и используются цеолиты, однако, интенсивность их исследований по-прежнему высокая [7,8]. В зависимости от типа и наличия сопутствующих минералов цеолиты имеют различную удельную микропористость (до 60%) и удельную поверхность – $S_{уд}$ (от 40 до 80 $м^2/г$) [9]. Благодаря наличию микропор они способны сорбировать пары ароматических и алифатических УВ. При этом величина сорбции УВ в зависимости от типа цеолита и природы сорбата варьирует от 40 до 120 мг/г [10].

Требования к сорбентам постоянно возрастают. В настоящее время наряду с эффективностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью возникает спрос на универсальность их действия. В частности, ведется поиск сорбентов, способных связывать не только экзогенные органические соединения, но и микроорганизмы, особенно, патогенные. Сорбция на минеральных частицах (определяемая также в литературе как адгезия или прикрепление) является одним из наиболее важных механизмов удаления многих бактерий из загрязненных сточных и грунтовых вод [11]. Однако факторы, влияющие на сорбцию бактерий, и механизмы их сорбционного связывания изучены явно недостаточно [12].

В связи с этим целью данной работы было изучение возможностей использования дешевых природных и синтетических сорбентов для связывания экзогенных органических соединений из водной среды, а также исследование сорбционного связывания микроорганизмов на этих материалах.

Экспериментальная часть

В исследованиях были использованы 3 различных неорганических сорбента: 1) гранулированный мелкопористый технический силикагель марки КСМГ (ГОСТ 3956-76); 2) строительный карьерный песок (ГОСТ 8736-93); 3) природная цеолитсодержащая порода (ЦСП) Татарско-Шатрашанского месторождения Татарстана (клиноптилолит – 12 %, полевой шпат – 2 %, кварц – 17,5 %, кристобалит – 28,5 %, кальцит – 18,1 %, смектит – 20,3 %, слюда – 3,9 %) [8]. По химическому составу и структуре они существенно отличаются друг от друга. Силикагель представляет собой мезопористый материал с большой удельной поверхностью, ЦСП – микропористую породу с малой поверхностью, а песок не имеет пор и обладает минимальной площадью поверхности (табл. 1).

Таблица 1 – Параметры структуры сорбентов и их сорбционная активность

	$S_{уд}$, $м^2/г$*	Размер пор, нм	Kd, $дм^3/кг$	
			бензол	*E.Coli*
ЦСП	42 [8]	0,5	0,89	168
Силикагель	480 [14]	6	0,34	234
Песок	0,7	–	0	20,9
Песок [10]	0,5	–	– –	14,5
Пемза [15]	5	–	–	64
Активный уголь [16]	1182	50	–	3,76
Почва, суглинок [10]	10	–	–	106
Цеолит St.Cloud [13]	40	0,6	0,16	–

* На основе данных по сорбции азота [10].

Перед применением силикагель растирали, просеивали через сито 0,5 мм и высушивали в сушильном шкафу для удаления адсорбированной влаги (180^0C, 4 час). Песок и ЦСП были предварительно очищены от крупных механических примесей и просеяны через сито 0,5 мм. Перед использованием их выдерживали в течение суток в 1М растворе HCl (для удаления нерастворимых карбонатов), промывали водой и высушивали (105^0C, 2 час).

При проведении экспериментов в качестве сорбата использовали моноароматический УВ (бензол марки «чда»). Для получения изотерм сорбции в виалы с равными навесками сорбентов наливали по 10 $см^3$ раствора бензола в воде различной концентрации и термостатировали их (25^0C, 2 сут) при постоянном перемешивании. Концентрацию бензола в воде определяли на хроматографе «Кристалллюкс-4000М» (Россия), затем по разности концентраций бензола (до и после термостатирования) рассчитывали величину сорбции.

Для изучения сорбции микроорганизмов была использована культура клеток бактерий *Escherichia Coli* (группа кишечной палочки, штамм К-17). Ночную культуру *E.Coli* выращивали в стандартом питательном бульоне, далее на центрифуге Rotina 38 (Hettich Zentrifugen) выделяли бактериальные клетки и ресуспендировали их в 10 $см^3$ фосфатного буферного раствора (pH=7). Путем последовательных разбавлений готовили суспензии различных концентраций и добавляли в них исследуемые сорбенты.

На всех материалах определяли величины сорбции микроорганизмов (Vs) – как количество жизнеспособных клеток микроорганизмов, иммобилизованных на 1 г адсорбента-носителя. Величины Vs определяли по разности концентраций клеточной суспензии до и после контакта с адсорбентом. Число клеток в суспензии определяли методом Коха по стандартной методике [13]. Посевы проводили на питательном агаре производства компании «Биотехновация» (г. Москва), время контакта клеток *E.Coli* с адсорбентом при этом было 3 час.

Предварительно была изучена кинетика сорбции клеток *E.Coli;* при этом было установлено, что все клетки находились в экспоненциальной фазе роста.

Обсуждение результатов

1. Сорбция бензола

Для определения времени достижения сорбционного равновесия была проведена серия экспериментов по изучению кинетики сорбции бензола на трех сорбентах из водной среды. Установлено, что независимо от типа сорбента, во всех случаях равновесие достигалось за 10-12 час. Это свидетельствует о быстром протекании процесса адсорбции молекул бензола из жидкой фазы на границе раздела фаз *сорбент-вода*.

Изотермы сорбции бензола на исследуемых сорбентах из водной фазы представлены на рис.1.

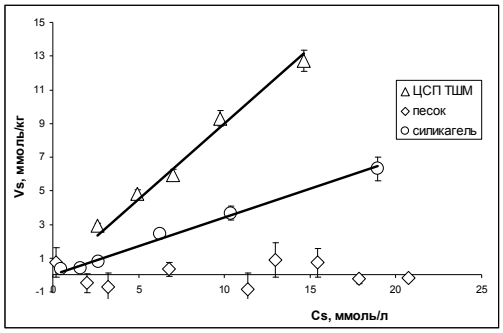

Рис. 1 – Сорбция бензола на исследованных сорбентах из водной фазы

Основным показателем эффективности жидкофазной сорбции является коэффициент распределения сорбата (Kd) между жидкой средой (V_{sol}, ммоль/$дм^3$) и твердой фазой сорбента (V_{sorb}, ммоль/кг). Соответствующие данные для исследованных материалов приведены в табл.1. Среди них песок практически не проявлял сорбционных свойств в отношении бензола, что типично для непористых твердых веществ с незначительной площадью удельной поверхности (0,5-0,7 $м^2/г$, табл.1).

В отличие от песка силикагель вследствие высокой пористости имеет намного большую площадь поверхности. Наличие макро- и наноразмерных пор приводит к росту сорбции на нем

бензола, поскольку их стенки оказывают существенно большее воздействие на молекулы органического сорбата, чем внешняя поверхность непористых сорбентов. Кроме того, доля бензола, сорбированного на поверхности образующегося в водной фазе сорбционного слоя из молекул воды, увеличивается с ростом удельной поверхности сорбента. Благодаря указанным эффектам силикагель, являющийся чисто неорганическим сорбентом, проявляет, хотя и незначительную, сорбционную активность в отношении бензола (Kd = 0,34 дм^3/кг).

Общая удельная поверхность ЦСП существенно меньше, чем у силикагеля. Несмотря на это, его сорбционная активность в водной фазе по отношению к бензолу оказалась почти в 3 раза выше по сравнению с силикагелем. Причиной этого является наличие в составе ЦСП большого количества смектитов (20 %) [10]. Известно, что в водной среде молекулы бензола способны интеркалировать в межслоевое пространство набухающих глинистых минералов [14].

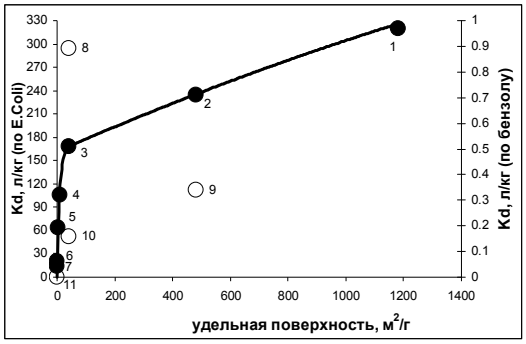

Рис. 2 – Зависимость Kd различных материалов от величины $S_{уд}$:
по *E.Coli*: 1 – уголь активированный.[17], 2 – силикагель, 3 – ЦСП, 4 – почва, суглинок [12], 5 – пемза [16], 6 – песок кварцевый, 7 – песок кварцевый [12];
по бензолу: 8 – ЦСП, 9 – силикагель, 10 – цеолит St.Cloud [15], 11 – песок кварцевый

В полном соответствии с этим заключением находятся также данные, опубликованные в работе [15]. Ее авторы изучали сорбцию бензола из воды на цеолитовой породе (месторождение St.Cloud, США) с низким содержанием смектитов (5%). Несмотря на то, что удельная поверхность цеолита была близкой с $S_{уд}$ исследуемого нами ЦСП (42 и 40 м^2/г соответственно), сорбционная активность цеолита была незначительной [15].

На рис. 2 сопоставлена сорбционная активность трех исследованных нами материалов, а также цеолита месторождения St.Cloud (по бензолу) в зависимости от их удельной поверхности. Анализ данных показывает отсутствие четкой корреляции между ними, при этом максимальная активность наблюдается у ЦСП, обладающей высоким содержанием смектитов в своем составе.

2. Сорбция *E.Coli*

Адсорбция микроорганизмов на твердых поверхностях является одним из наиболее важных механизмов удаления из загрязненных вод многих бактерий, в первую очередь патогенных [11].

Сорбционное удерживание микроорганизмов зависит от многих факторов, связанных как с природой бактерий, так и со свойствами поверхности адсорбента. В последнем случае наиболее важными для сорбции характеристиками являются удельная поверхность сорбента и ее текстура: пористость и наличие неровностей.

На рис. 3 представлены полученные нами изотермы сорбции бактерий *E.Coli* на песке, силикагеле и ЦСП.

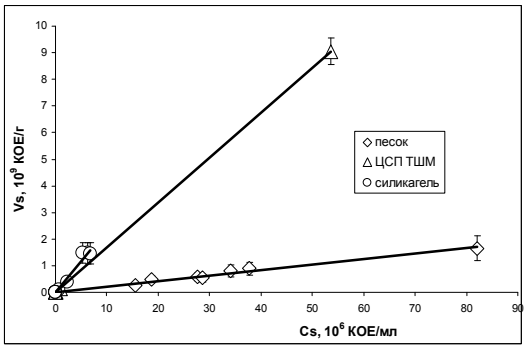

Рис. 3 – Сорбция *E.Coli* на исследованных сорбентах из водной фазы

Установлено, что изученные сорбенты образовывают следующий ряд активности в отношении *E.Coli*:

песок кварцевый << ЦСП < силикагель.

Сопоставление значений Kd с величинами их удельной поверхности сорбентов показало, что эти параметры изменяются симбатно: чем больше $S_{уд}$, тем выше сорбционная активность. На рис.2 эти результаты представлены совместно с немногочисленными данными, имеющимися в литературе по изотермам сорбции *E.Coli.* Представленные сорбенты обладают различной текстурой, площадью и физико-химической природой поверхности. Так, их удельная поверхность сорбентов изменяется в широких пределах от 0,5 м^2/г (песок) до 1182 м^2/г (активированный уголь). Физико-химическая природа варьируется от гидрофильной (песок, пемза, цеолиты, силикагель) до амфифильной (почва) и далее – до полностью гидрофобной (активированный уголь).

Результаты показывают, что сорбционная активность всех материалов возрастает с увеличением их $S_{уд}$, однако, чувствительность процесса связывания микроорганизмов к ее величине сильно зависит от области изменения поверхностной характеристики. В интервале от 0,5 м^2/г (песок) до 42 м^2/г (ЦСП) чувствительность максимальна и резко снижается при переходе к сорбентам с сильно развитой поверхностью – силикагелю и активированному углю. Показательным является то, что вторая ветвь зависимости имеет линейный вид и включает как гидрофильные сорбенты (ЦСП и силикагель), так и гидрофобный активированный уголь.

Полученные данные однозначно свидетельствуют в пользу площади поверхности сорбентов, как фактора, определяющего их сорбционную активность в отношении *E.Coli*.

Выводы

1. ЦСП и силикагель проявляют незначительную сорбционную активность при связывании моноароматического бензола из воды, но высокую – в отношении клеток *E.Coli*.
2. В случае ЦСП дополнительный вклад в сорбцию моноароматического УВ вносят сорбционные центры, расположенные в межслойном пространстве смектитов.
3. Сорбционые данные позволяют рекомендовать ЦСП и силикагель для очистки загрязненных водных сред в качестве сорбентов патогенных и условно патогенных микроорганизмов.
4. Сорбция клеток *E.Coli* и бензола в значительной степени определяется величиной удельной поверхности сорбентов.
5. Максимальная чувствительность сорбции клеток *E.Coli* отмечается в области малых значений удельной поверхности сорбентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-04-01330-а

Литература

1. А.В. Савин, М.Л. Бондырев, А.П. Денисова, С.А. Неклюдов, И.П. Бреус, *Современная химия: интеграция химической науки и экологии. Регион. научно-метод. конф., посвящ. 75-летию каф. химии Татарского гос. гуман.-пед. ун-та* (Казань, 2009). Тезисы. Казань, изд-во ТГГПУ, 2009. С. 43-48.
2. Е.И. Богомольный, Ф.А. Каменщиков. *Нефтяные сорбенты*. НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, Москва-Ижевск, 2005. 268 с.
3. A. Torabian, H. Kazemian, L. Seifi, G.N. Bidhendi, A.A.Azimi, S.K. Ghadiri, *Clean-Soil, Air, Water*, 38, 77-83 (2010).
4 С.В. Анаников, *Вестник Казан технол. ун-та*, **15**, 8, 26-29 (2012).
5. A. Meenakshi, I. Snape, G.W. Stevens. *Cold Regions Science and Technology*. 30, 66, 12–16 (2011).
6. С.В. Бойченко, О.В. Швец, С.В. Иванов, *Химия и технология топлив и масел*, 2, 30-32 (2006).
7. V. Campos, *Environmental Earth Sciences*, 59, 737-744 (2009).
8. В.А. Васильев, Э.А. Каралин, А.Г. Абрамов, Д.В. Ксенофонтов, Х.Э. Харлампиди, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **14**, 13, 55-59 (2011).
9. А.В. Савин, Г.С. Морозов, М.Л. Бондырев, В.А. Бреус, С.А. Неклюдов, И.П. Бреус, *Технологии нефти и газа*, **27**, 3, 46-49 (2011).
10. A. Denisova, S. Nekljudov, ·V. Breus, *Adsorption*, 14, 509–523 (2008).
11. R.M. Maier, I.L. Pepper, C.P. Gerba, Eds. San Diego, *Cal.:Academic Press*, 7, 147-175 (2000).
12. K. R. Mankin, L. Wang, S. L. Hutchinson, G. L. Marchin, *American Society of Agricultural and Biological Engineers,* **4**, 50, 1159-1165 (2010).
13. В.В. Самонин, Е.Е. Еликова, *Микробиология*, 6, 810-816 (2004).
14. Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко, *Адсорбция на глинистых минералах.* Наукова Думка, Киев, 1975. 351 с.
15. Z. Li, T. Burt, R.S. Bowman, *Environmental Science and Technology,* 34, 3756-3760 (2000).
16. L. Pang, L. Sinton, M. Close, *Water Air Soil Pollut*. 188, 213 – 224 (2008).
17. J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-Garcıa, C. Moreno-Castilla, *J. Chem Technol Biotechnol*, 76, 1209-1215 (2001).

© **А. В. Савин** – инж. отдела химии окружающей среды К(П)ФУ; **А. П. Денисова** – науч. сотр. того же отдела; **Р. Х. Хузиахметов** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии неорганических веществ и материалов КНИТУ; **С. А. Неклюдов** – ст. науч. сотр. НИЛ структуры и реакционной способности орг. соединений К(П)ФУ; **В. А. Бреус** – ст. науч. сотр. той же лаборатории, ibreus@ksu.ru.