



УДК 639.371.5; 507:504.4.054

Вплив цеолітів на вміст плумбуму та кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроекосистем

Н.І. Градович¹, Р.П. Параняк¹, Ю.М. Забитівський²
ninagrado3@gmail.com

¹Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького, вул. Пекарська, 50, м. Львів, 79010, Україна;

²Львівська дослідна станція Інституту рибного господарства НААН, вул. Львівська, 11, смт Великий Любін, Городоцький р-н., Львівська обл., 81555, Україна

У статті наведені дані про вплив використання цеоліту у якості адсорбенту з метою зниження концентрацій Плумбуму та Кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроекосистеми, а саме у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині товстолоба. У якості сорбенту було використано цеоліт Сокирницького родовища (с. Сокирниця, Хустського району Закарпатської обл.) фракції 1,0 – 4,0 мм. Дослідження були проведені на базі Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (смт Великий Любін, Городоцького р-ну, Львівської обл.). Вивчено динаміку вмісту Плумбуму та Кадмію у фітопланктоні та у м'язовій тканині товстолоба. Встановлено статистично значуще зниження рівня вмісту іонів обох металів у воді. Більш виразно проявлялось зниження вмісту Кадмію у м'язовій тканині товстолоба, вміст Плумбуму суттєво не змінювався. Результати таких досліджень дозволяють знизити вміст окремих токсикантів у водному середовищі. Покращення стану водних екосистем в результаті застосування природних сорбентів забезпечує отримання екологічно безпечної продукції рибництва та підвищить продуктивність галузі народного господарства.

Ключові слова: важкі метали, Кадмій, Плумбум, цеоліт, адсорбція, сорбенти, білий товстолоб, фітопланктон, гідроекосистема.

Влияние цеолитов на содержание свинца и кадмия в отдельных звеньях трофической цепи гидроекосистем

Н.И. Градович¹, Р.П. Параняк¹, Ю.М. Забытивский²
ninagrado3@gmail.com

¹Львовский национальный университет ветеринарной медицины и биотехнологий имени С.З. Гжицкого, ул. Пекарская, 50, г. Львов, 79010, Украина;

²Львовская исследовательская станция Института рыбного хозяйства НААН, ул. Львовская, 11, пгт Великий Любін, Городоцкий р-н., Львовская обл., 81555, Украина

В статье наведены данные о влиянии использования цеолита в качестве адсорбента для снижения концентраций Плумбума и Кадмия в отдельных ланках трофической цепи гидроекосистемы, а именно в воде, фитопланктоне и мышечной ткани толстолобика. В качестве сорбента было использовано цеолит Сокирницького месторождения (с. Сокирниця, Хустского района Закарпатской обл.) фракции 1,0 как трофічного ланцюга гідроекосистеми, а саме у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині товстолоба. У якості сорбенту було використано цеоліт Сокирницького родовища (с. Сокирниця, Хустського району Закарпатської обл.) фракції 1,0 – 4,0 мм. Исследования были проведены на базе Львовской опытной станции Института рыбного хозяйства УААН (пгт Великий Любін, Городоцкого района, Львовской обл.). Изучена динамика содержания Плумбума и Кадмия в фитопланктоне и мышечной ткани толстолобика. Установлено статистически значимое снижение уровня содержания ионов обоих металлов в воде. Более отчетливо проявлялось снижение содержа-

Citation:

Hradovych, N.I., Paranyak, R.P., Zabytivskiy, Yu.M. (2016). Influence of zeolites on lead and cadmium content in separate links of trophic chain in hydroecosystems. *Scientific Messenger LNUVMBT named after S.Z. Gzhytskyj*, 18, 2(67), 61–65.

ния Кадмия в мышечной ткани толстолобика, содержание Плюмбума существенно не изменялось. Результаты таких исследований разрешают уменьшить содержание отдельных токсикантов в водной среде. Улучшение состояния водных экосистем в результате применения естественных сорбентов обеспечивает получение экологически безопасной продукции рыбоводства и повышает продуктивность отрасли народного хозяйства.

Ключевые слова: тяжелые металлы, Кадмий, Плюмбум, цеолит, адсорбция, сорбент, белый толстолобик, фитопланктон, гидроэкосистема.

Influence of zeolites on lead and cadmium content in separate links of trophic chain in hydroecosystems

N.I. Hradovych, R.P. Paranyak, Yu.M. Zabytivskyi
ninagrado3@gmail.com

Lviv National University of Veterinary Medicine and Biotechnologies named after S.Z. Gzhytskyi,
Pekarska Str., 50, Lviv, 79010, Ukraine;
Lviv research station of Institute of fisheries NAAS,
Lvivska Str., 11, Velykyi Lyubin, Horodok region, 81555, Ukraine

Information about the influence of zeolite used as adsorbent to reduce the concentration of Lead and Cadmium in separate links of trophic chain of hydroecosystem namely in water, phytoplankton and muscular tissue of Silver carp is given in the article. As a sorbent we used zeolite of Sokirnitsa deposit (village Sokirnitsa, Khust district Transcarpathian region) of fraction 1.0 – 4.0 mm. Investigations were made at the Lviv research station of Institute of fisheries NAAS (Lviv oblast, Horodok region, Velykyi Lyubin). The sorption properties of natural Transcarpathian clinoptilolite towards Lead and Cadmium at dynamic conditions have been studied. The paper represents research results aimed at estimating effectiveness of removing of Lead and Cadmium ions from hydroecosystems using natural mineral-zeolite. The dynamics of heavy metals content at phytoplankton and muscular tissue of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix Valenciennes, 1844*) was studied. Measurements were performed in pond № 24 (12) area 0.14 hectares which is fed by waters of the river Vereshchytia. The pond depth is 1 – 1.5 meters. Results of investigations worked out statistically combining the groups. Considerable lowering of ions content of both metals in water was determined. The lowering of cadmium content in muscular tissue of Silver carp was much noticeable than the content of Lead. Results of such investigations are rather actual and perspective and will help to reduce the content of some toxicants in water medium. Improvement of water ecosystems after use of natural sorbents will guarantee ecologically safe products of fish culture and will increase the efficiency of the branch.

Keywords: heavy metals, Cadmium, Lead, zeolite, adsorption, sorbent, silver carp, phytoplankton, hydroecosystems

Вступ

Плюмбум і Кадмій, належачи до класу високотоксичних речовин, становлять значну загрозу екологічній безпеці гідроекосистем. Важкі метали (ВМ) можуть нагромаджуватись у водних системах, перерозподіляючись під впливом гідрохімічних чинників між різними компонентами таких систем. Тому визначення вмісту цих компонентів є важливим завданням, оскільки риба є ланкою міграції токсичних речовин трофічного ланцюга (Paranyak et al., 2007).

Сполуки Плюмбуму та Кадмію викликають ураження нервової та серцево-судинної систем, шлунка людини. Хронічна дія цих важких металів негативно впливає і на кровотворну систему організму (Mel'nuchuk and Trakhtenberh, 2002).

До традиційних методів вилучення важких металів із водних розчинів належать хімічне осадження, зворотній осмос, адсорбція, іонний обмін, електродіаліз, коагуляція, цементация, електроліз, електрокоагуляція тощо (Wang and Peng, 2010; Petrus et al., 2012).

Використання порошкоподібного активованого вугілля у лабораторних умовах дозволяло видаляти 95 – 98% Плюмбуму, ультрафільтрація на $ZnAl_2O_4 - TiO_2$ мембранах дозволяла видаляти до 93% кадмію. Більшість з цих методів має ряд недоліків, таких як високі капітальні та експлуатаційні витрати. Іншим важливим недоліком багатьох традиційних технологій об-

робки води є отримання токсичного мулу, утилізація якого сама становить екологічну проблему. Виникає потреба розробки економічно ефективних альтернативних технологій та сорбентів для обробки вод, забруднених ВМ. Багато дослідників звертають увагу на використання природних матеріалів, які недорогі та доступні у великих кількостях, або матеріалів, що отримані як відходи у інших виробництвах. Розглянуто перспективи використання торфу для очищення стічних вод, зокрема для видалення ВМ (Brown et al., 2010; Aman et al., 2015). Для очищення від токсичних важких металів Hg(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) і Cu(II) стічних вод промислових підприємств використовують активоване вугілля, приготоване із твердих відходів сільського господарства (Pandey et al., 2009), біомаси рослинного походження тощо. Є дані про використання мушель, риб'ячої луски, хітину, відходів листя чаю, стружки, морських водоростей (Petrus et al., 2003). До адсорбентів, здатних адсорбувати значні об'єми ВМ відносять хітозан (815, 273, 250 мг/г Hg²⁺, Cr⁶⁺ і Cd²⁺, відповідно), суспензії відходів (1030, 560, 540 мг/г Pb²⁺, Hg²⁺ та Cr⁶⁺ відповідно) і лігнін (1865 мг/г Pb²⁺), цеоліти (175 і 137 мг/г Pb²⁺ і Cd²⁺ відповідно) (Mel'nuchuk and Trakhtenberh, 2002).

Цеоліт – мінерал, який часто використовують як фільтр для очищення води в штучних озерах, ставках, акваріумах. Природні цеоліти є кристалічними гідратованими алюмосилікатами з пористою каркасною структурою, що містить воду, лужні та лужноземельні

катіони. Завдяки своїм особливостям добре поглинають аміак. Цеоліт стабілізує рН води, зв'язує феноли і важкі метали, запобігає появі водоростей. Одним із найбільших є Сокирницьке родовище природних цеолітів на Закарпатті. В результаті детальної розвідки на площі 161 га розвідані і затверджені балансові запаси в кількості 126,1 млн т. Мінеральний склад цеолітової породи представлений кліноптилолітом 60 – 90%, кварцом і польовим шпатом 6 – 7%, глинистими мінералами – 2 – 6%, плагіоклазом – до 2% (Mel'nuchuk and Trakhtenberh, 2002).

Кліноптилоліт – алюмосилікат, належить до групи цеолітів із скелетною структурою, що переважно використовуються як адсорбенти. У них містяться лужні та лужно-земельні катіони (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), що компенсують негативний заряд каркасу цеоліта, а також молекули води у вільному і зв'язаному стані (Chuyka, 2001). У процесі обробки цеоліта кислотою ці катіони заміщуються йонами гідрогену, що покращує його сорбційні властивості і змінює розміри вхідних каналів у пори сорбента (Vasylechko et al., 2003; Korkuna and Vrublevska, 2004).

Дослідження відзначають, що популярність використання цеолітів у якості адсорбентів обумовлена їх низькою вартістю та відсутністю складної підготовки до використання. Вивчено використання цеоліту для очищення води рибницьких ставів від неорганічних та мінеральних забруднювачів, у тому числі Плюмбуму та Кадмію, а також вивчено вплив використання цеоліту на розвиток природної кормової бази ставів та визначена адсорбційна здатність цеоліту як фільтра у емкостях порівняно з його розсіпом у районі водонапуску ставів із розрахунку кількості цеоліту 150 кг/га. Встановлено зниження середнього вмісту Плюмбуму від 1,0 до 2,8, а Кадмію від 1,0 до 1,6 разів у залежності від умов досліду, тривалість якого 90 днів (Mel'nyk et al., 2009). У лабораторних умовах вивчено вплив цеоліту на зменшення токсичності Кадмію у початковій концентрації 6 ppm (1,2 ГДК_{р.г.}) протягом 45 днів, зокрема вивчено динаміку гематологічних параметрів. Встановлено, що час експерименту виявився недостатнім для повного видалення Кадмію з води та усунення наслідків його дії на організм риби (Kadirvelu et al., 2001). Разом із тим вказано, що за умов належного контакту час, за який відсоток адсорбованого металу із води сягає 90 – 95% можливого максимуму, сягає кількох годин (James et al., 2000; Pitcher, 2004). Очевидним є, що механізми розподілу ВМ у водних системах із компонентами трофічного ланцюга за присутності цеоліту є досить складними і потребують подальшого вивчення.

Мета роботи: вивчити вплив використання цеолітів Сокирницького родовища на вміст Плюмбуму та Кадмію у окремих ланках трофічного ланцюга гідроєкосистем.

Матеріал і методи дослідження

Дослідження були проведені у червні–вересні на базі Львівської дослідної станції Інституту рибного господарства НААН (сmt Великий Любін, Городоцького р-ну, Львівської обл.). Заміри виконано у ставі № 24 (12) площею 0,14 га, який живиться водою річки Верещиці. Глибина ставу становить 1 – 1,5 м. Протягом місяця щотижня проводили забори зразків води, фітопланктону та цьогорічок товстолаба. Після останнього забору по поверхні води було внесено цеоліт у розрахунку 281,7 кг/га. Було використано цеоліт, що постачається ТзОВ «Сокирницький цеолітовий завод» фракції 1,0 – 4,0 мм. Протягом наступних двох місяців щотижня повторювали забір зразків. Під час кожного забору відбирали по 4 зразка.

У ході досліджень проводився контроль вмісту Свинцю й Кадмію у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині риби. Вміст ВМ визначали методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії після сухого озолення на спектрофотометрі С-115М1. Результати опрацьовували статистично, об'єднавши у групи по тричотири заміри ($n = 12 - 16$): група I – чотири заміри у період 02 – 23.06.2015 до внесення цеоліту, група II – три наступні заміри (30.06 – 14.07), група III – три подальші заміри (21.07 – 04.08), група IV – чотири останні заміри (11.08 – 01.09).

Вивчали динаміку вмісту ВМ у воді, фітопланктоні та м'язовій тканині риби; проводили також порівняння вмісту металів у воді та м'язовій тканині риб із ГДК цих металів. Для статистичної обробки даних використовували t -критерій Стюдента для порівняння середнього значення вибірки із значенням нормативного показника: вміст Плюмбуму та Кадмію у воді порівнювали із 0,1 та 0,005 мг/дм³, а вміст цих металів у рибі – із показниками 1,0 та 0,2 мг/кг сирової ваги.

Результати та їх обговорення

Середні значення вмісту ВМ у воді знаходяться в межах норми хоча окремі заміри фіксували незначне перевищення ГДК Плюмбуму. При внесенні цеоліту відмічено зменшення в середньому концентрації ВМ. При цьому вміст у воді свинцю зменшується у 1,9 раз у групі II порівняно із групою I, а в подальшому зростає, повертаючись майже до попередніх значень (80% у групах III та IV щодо початкових значень). Вміст Кадмію продовжує зменшуватись протягом тривалого часу: спершу у 1,39 разів, у групі III – у 2,14 рази і у кінці періоду спостережень – у 2,81 рази (табл.1, рис.1а).

У випадку фітопланктону вміст металів падає (рис. 1б), причому у випадку Кадмію маємо послідовне і більш суттєве зниження вмісту цього металу. Так, якщо порівнювати із групою I, у групах II – IV за Плюмбумом маємо зниження середніх величин групи на 11%, 38% та 18% відповідно, а за Кадмієм – на 20%, 42% та 55%. Таке зниження є більш суттєвим, аніж зниження вмісту металів у воді і може бути обумовлене дією інших факторів, аніж дією адсорбенту, наприклад значним приростом біомаси фітопланктону.

Динаміка вмісту ВМ у компонентах гідроекосистеми, мг/кг

Вміст металу		I	II	III	IV
Pb	у воді	0,092 ± 0,014 ^a	0,048 ± 0,012 ^c	0,075 ± 0,011 ^c	0,073 ± 0,027 ^b
	у фітопланктоні	21,1 ± 5,5	18,7 ± 3,3	13,2 ± 4,5	17,3 ± 7,3
	у м'язовій тканині товстолаба	0,711 ± 0,352 ^b	0,769 ± 0,183 ^b	0,674 ± 0,153 ^c	0,452 ± 0,13 ^c
Cd	у воді	0,0041 ± 0,0011 ^b	0,003 ± 0,0017 ^b	0,0019 ± 0,0007 ^c	0,0015 ± 0,0003 ^c
	у фітопланктоні	0,359 ± 0,091	0,288 ± 0,071	0,209 ± 0,082	0,163 ± 0,044
	у м'язовій тканині товстолаба	0,122 ± 0,065 ^c	0,086 ± 0,045 ^c	0,071 ± 0,03 ^c	0,062 ± 0,021 ^c

Достовірна відмінність при: ^a – P = 0.05; ^b – P = 0.01; ^c – P = 0.001.

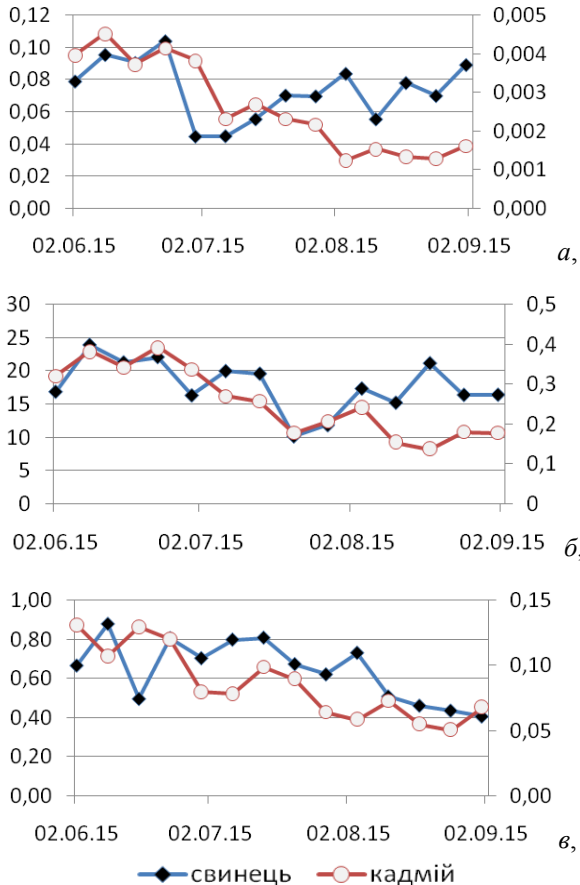


Рис.1. Вміст ВМ (Кадмію та Плюмбуму) у воді (а, мг/дм³), фітопланктоні (б, мг/кг с.в.), м'язах товстолаба (в, мг/кг) протягом періоду спостереження (цеоліт внесено після 4-го заміру). Плюмбум – ліва, Кадмій – права шкала

Вміст свинцю і кадмію у м'язах товстолаба зменшується (рис.1в), причому більш помітно у випадку Кадмію, досягаючи у останній групі зниження на 49,5% відносно середнього значення цього показника у першій групі. Помітне зниження є вмісту Плюмбуму спостерігається лише в останній групі і не перевищує 37%.

У випадку усіх груп середнє значення вмісту іонів ВМ у воді було нижчим за ГДК. Проведена статистична оцінка виявила, що ступінь значущості цієї відмінності відрізнявся: найнижчим він був для Плюмбуму у групі I (P = 0,05). Після внесення цеоліту вміст металу суттєво знижувався і його значення відрізнялось від ГДК із P = 0,001; у групі IV вірогідність

різниці зменшилась до 0,01. У випадку Кадмію у перших двох групах маємо вірогідність різниці при P = 0,01, з часом вміст металу знижується і у групах III, IV вміст іонів відрізняється із P = 0,001. Аналогічна ситуація спостерігається щодо значимості відмінності вмісту іонів свинцю у рибі від ГДК. Для вмісту іонів Кадмію у м'язовій тканині товстолаба в усіх чотирьох групах маємо відмінність від ГДК із P < 0,001 (значення критерію t_r = 4,44 та 4,07 для груп із 12 та 16 елементами); спостерігаючи ріст значимості критерію t_e від 4,82 до 26,02. Статистична оцінка змін вмісту ВМ у фітопланктоні не проводилась.

Висновки

Внесення цеоліту у розрахунку 281,7 кг/га дозволяє значимо знизити рівень іонів Плюмбуму та Кадмію у воді. При цьому вміст Кадмію знижується поступово протягом двох-місячного періоду, для Плюмбуму виявлено різке зниження із подальшим зростанням вмісту металу. Спостерігається певне зниження вмісту іонів ВМ у м'язовій тканині товстолаба, більш виражене у випадку Кадмію.

Зниження вмісту Плюмбуму у воді спостерігається безпосередньо після внесення цеоліту, згодом вміст цього металу зростає; вміст іонів Кадмію поступово знижувався протягом усього періоду спостереження. Помітне зниження вмісту Плюмбуму у м'язах товстолаба спостерігалось через 1,5 – 2 місяці після внесення цеоліту, зниження вмісту Кадмію відбувалось дещо швидше.

Перспективи. Вивчити вплив використання клиноптилоліту Сокирицького родовища різних за діаметром фракцій. За результатами застосування природних сорбентів можна буде зробити висновки щодо більш якісного очищення гідроекосистем. Це сприятиме екологічній безпеці та підвищенню рівня продуктивності галузі рибницького господарства.

Бібліографічні посилання

Paranyak, R.P., Vasylytseva, L.P., Makukh, Kh.I. (2007). Shlyakhy nadkhodzhennya vazhkykh metaliv v dovkilliya ta yikh vplyv na zhyvi orhanizmy. Biolohiya tvaryn. 9(1–2), 83–89 (in Ukrainian).
 Mel'nychuk, D., Trakhtenberh, I.M.(2002). Toksykologichnyy vplyv soley svyntsyu ta kadmiyu na biokhimichni pokaznyky u laboratornykh tvaryn. Naukovyy visnyk NAU. 55, 117–120 (in Ukrainian).
 Petrus, R., Mal'ovanyu, M., Sakalova, H., Bun'ko, V. (2012). Zastosuvannya pryrodnykh sorbentiv u pryro-

- dookhoronnykh tsilyakh. Naukovyy visnyk Na-tSIONal'noho universytetu bioresursiv i pryrodokorystuvannya Ukrainy. Ser.: Lisivnytstvo ta dekoratyvne sadivnytstvo. 171 (1), 139–144 (in Ukrainian).
- Wang, S., Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. Chem. Eng. J. 156, 11.
- Aman, A., Saraswathi, M., Viswanath, B. (2015). The trends in removal of heavy metal conaminantes from the waste water by using biomaterials. International Journal of Development Research, 5(06), 4660–4669.
- Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J. (2000). Metal removal from wastewater using peat. Water research. 34(16), 3907–3916.
- Pandey, P., Sambhi, S.S., Sharma, S.K., Singh, S. (2009). Batch adsorption studies for the removal of Cu (II) ions by zeolite NaX from aqueous stream. In Proceedings of the world congress on Engineering and computer science, 1.
- Chuyka, A.A. (2001). Khymyya poverkhnosty kremnezema. K.: Ukr YNTEY (in Russian).
- Vasylechko, V., Gryshouk, G., Kuz'ma, Yu. (2003). Adsorption of Cadmium on acid-modified Transcarpatian clinoptilolite. Micropor. Mesopor. Mater. 60, 183–196.
- Korkuna, O., Vrublevska, T. (2004). Static conditions of palladium (II) sorption by transcarpathian clinoptilolite. Book of abstracts VIII Polish–Ukrainian symposium theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological application: SCSRIO. Odessa, 138–142.
- Mel'nyk, A.P., Stetsyuk, Z.O., Khyzhnyak, M.I. (2009). Rezul'taty doslidu z ochyshchennya vody vyroshchuvал'nykh staviv za dopomohoyu tseolitu. Rybohospodars'ka nauka Ukrainy. 4, 28–32.
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K., Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. Bioresource technology, 76(1), 63–65.
- James, R., Slade, C.T., Ward, N.I. (2000). Effect of zeolite on reduction of cadmium level in water and improvement of haematological parameters in Oreochromis mossambicus (Peters). Indian Journal of Fisheries. 47(1), 29–35.
- Pitcher, S.K. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. Science of the Total Environment, 334, 161–166.

Стаття надійшла до редакції 30.09.2016