II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola

Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II

PROCEEDINGS

The 6th International Conference on Carpathian Euroregion

ECOLOGY

C E R E C O – 2017

Organized by the Ferenc Rákóczi II. Transcarpathian Hungarian Institute,
Berehove, Transcarpathia, Ukraine,
in collaboration with the Institute of Chemistry of the
University of Miskolc, Hungary
and the O. Chuiko Institute of Surface Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine

Berehove, Transcarpathia, Ukraine
30 March – 1 April, 2017

УДК 061.3:574
ББК К20.1 (4Укр)
С 57

A kötet a 2017. március 30–április 1 között Beregszászban megtartott CERECO-2017 nemzetközi konferencia előadásainak anyagát tartalmazza.
Збірник включає в себе матеріали доповідей міжнародної конференції CERECO-2017, що відбулася 30 березня – 1 квітня 2017 р. у м. Берегове
The volume containts the presentation materials of the internetional conference CERECO-2017, held on 30 March – 1 April, 2017 in Berehove (Beregszász)

A kiadásért felel: Dr. Orosz Ildikó
Відповідальний за випуск: Доктор Орос І. І.
Resonsible for the editon: Dr. Ildikó Orosz

Szerkesztőbizottság: Prof. Bárány Sándor, Dr. Buczkó István, Dr. Kohut Erzsébet, Dr. Csoma Zoltán, Dr. Komonyi Éva, Dr. Szabó Marján, Dr. Filep Mihály
Редакційна колегія: професор Барань О., доктор Буцко С., доктор Когут Е., доктор Чома З., доктор Комоні Є., доктор Сабов М., доктор Філеп М.
Editorial board: Prof. Sándor Bárány, Dr. István Buczkó, Dr. Erzsébet Kohut, Dr. Zoltán Csoma, Dr. Éva Komonyi, Dr. Marján Szabó, Dr. Mihály Filep

A közölt cikkek tartalmáért a szerzők viselnek felelősséget.
За зміст статей відповідальність несуть автори.
For the contents of the studies published the responsibility lies with the authors.

A kiadvány megjelenését támogatta:

BETHLEN GÁBOR
Alap

ISBN 978-617-7404-28-5

© a szerzők, 2017
© автори, 2017
© the authors, 2017

The Main Patron of the conference is
MR. JÁNOS ÁDER, PRESIDENT OF HUNGARY

International Scientific Committee:

Prof. Bárány Sándor (Ukraine/Hungary)
Prof. Borhidi Attila, member of Hungarian Academy of Science (Hungary)
Prof. Buczkó István (Ukraine)
Prof. Gregory John (United Kingdom)
Prof. Kartel Mykola, member of the National Academy of Science (Ukraine)
Prof. Kozáková Lubica (Slovakia)
Prof. Kolodynska, Dorota (Poland)
Prof. Lupascu Tudor, member of Moldovan Academy of Science (Moldova)
Prof. Majdik Kornélia (Romania)
Prof. Mikhailescu Ion (România)
Dr. Orosz Ildikó (Ukraine)
Dr. Tonk Szende (Romania)
Prof. Viskolcz Béla (Hungary)

Organizing Committee:

Prof. Bárány Sándor (Chairman, Ukraine/Hungary)
Dr. Orosz Ildikó (Co-Chairwoman, Ukraine)
Dr. Kohut Erzsébet (Ukraine)
Dr. Manilo Maryna (Ukraine)
Ms. Vass Ilona (Ukraine)
Dr. Szabó Marján (Ukraine)
Dr. Komonyi Éva (Ukraine)
Dr. Csoma Zoltán (Ukraine)
Dr. Filep Mihály (Ukraine)
Ms. Bak Éva (Ukraine)
Mrs. Csoma Zsuzsanna (Ukraine)
Dr. Fiser Béla (Hungary)

CONTENT

PREFACE. 9

ELŐSZÓ. 11

ВСТУП. 13

PLENARY SESSION

John Gregory FORMATION, BREAKAGE AND RE-GROWTH OF PARTICLE AGGREGATES. 15

Mykola Kartel, Vita Galysh LIGNOCELLULOSE-INORGANIC BIOSORBENTS FOR ^{137}CS AND ^{90}SR SORPTION. 24

Наталія Аркадіївна Клименко ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД НА ОСНОВІ ПОЄДНАННЯ СОРБЦІЇ ТА БІОДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН. 33

Kornélia Tekes, Huba Kalász FATE OF DRUGS IN THE BODY AND IN THE ENVIRONMENT. 41

DISPOSAL AND TREATMENT OF MUNICIPAL AND HAZARDOUS WASTES

E.M. Kovács, S. Harangi, E. Kuzmann, J. Kónya, N.M. Nagy ENVIRONMENTAL IMPORTANCE OF PREPARATION AND STRUCTURE'S ANALYZES OF TRIVALENT CLAYS. 45

Dr. Habil. Ivan Raisz, Ivan Raisz, Dr. Sándorné Dr. Ildikó Raisz ECONOMICAL AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RECYCLING PROCESS OF COMMUNAL WASTE WATER SLUDGE.. 58

G. Starukh, N. Smirnova SIMULTANEOUS CATIONIC AND ANIONIC DYES REMOVAL WITH CALCINED ZnAl LAYERED DOUBLE HYDROXIDES. 64

Monika Wawrzkiewicz, Zbigniew Hubicki COMPARATIVE STUDIES ON HAZARDOUS DYES REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND WASTEWATERS ONTO ANION EXCHANGE RESINS. 70

Anna Wołowicz, Monika Wawrzkiewicz, Zbigniew Hubicki DOWEX PSR 2 AS ADSORBENT FOR COBALT(II) IONS AND C.I. ACID ORANGE 7 REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS. 77

Monika Wawrzkiewicz, Sylwia Nowak ANIONIC DYE SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING POLYACRYLIC ANION EXCHANGR. 82

D. Buzetzky, N.Cs. Tóth, N.M. Nagy, J. Kónya SORPTION OF PHOSPHATE AND ARSENITE IONS ON MODIFIED BENTONITES. 87

О. Дударко, В. Слєсаренко, Ю. Зуб СИНТЕЗ БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МЕЗОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В СОРБЦІЇ. 96

Sándor Fórián, Andrea Izbékiné Szabolcsik, Dénes Kocsis, Ildikó Bodnár EXPLORATION AND EXPEDIENCY OF ALTERNATIVE WATER SOURCES IN HOUSEHOLDS. 104

Andrea Izbékiné Szabolcsik, Ildikó Bodnár COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT METHODS FOR THE ARTIFICIAL GREYWATER SAMPLES. 109

Maria Kanuchova, Lubica Kozakova, Jozef Bocan, Martin Sisol REMOVING POLLUTANTS FROM THE WATER BY HUMIC SUBSTANCES. 118

Dorota Kołodyńska: ZEOLITE BASED COMPOSITE MATERIALS WITH CHITOSAN FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL. 122

O. Linnik, N. Chorna, N. Smirnova ANTROPOGENIC ANTIBIOTICS TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE REMOVAL BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS OVER IRON AND NITROGEN-IRON DOPED TITANIA FILMS.....130

M. Manilo, N. Lebovka and S. Barany REMOVAL OF CARBON NANOTUBES FROM WATER USING ELECTROLYTES, CATIONIC SURFACTANT AND POLYELECTROLYTES. 137

I.V. Melnyk, N.V. Stolyarchuk, M. Vaclavikova REMOVAL OF METAL IONS FROM WASTEWATER USING AMINO- AND MERCAPTO-CONTAINING SILICA SPHERES. 146

О.А. Никитюк, С.Т. Омельчук, К.Ю. Загороднюк ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА НОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ТА ПОБУТОВИХ СТОКІВ НА БАЗІ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ З ПОДАЛЬШОЮ УТИЛІЗАЦІЄЮ ОТРИМАНОГО ОСАДУ.....152

І. Петрик, Н. Смірнова, А. Єременко МЕЗОПОРИСТІ Mn/TiO_2 ТА Cu/TiO_2 ПЛІВКИ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ФОТОКАТАЛІЗУ.....159

BIOTECHNOLOGY IN THE ENVIRONMENTAL PROTECTION

L. Bokányi and T. Varga BIOLEACHING OF VULCANISATION SULPHUR. 167

K.V. Kalinichenko, G.M. Nikovskaya COLLOIDAL AND CHEMICAL ASPECTS OF SLUDGE WASTE UTILIZATION. 173

Éva Komonyi A REZISZTENS ALMAFAJTÁK SZEREPE A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN. 181

В.А. Нестеровский, В.А. Богатыренко, И.И. Бойко КИСЛОТНО АКТИВИРОВАННЫЕ СМЕКТИТЫ ХМЕЛЬНИЦКОЙ ОБЛАСТИ КАК ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ. 189

Tamás I. Török, Shaymaa Abbas Abdulsada, Ali I. Al-Mosawi FIGHTING WITH GREEN INHIBITORS AGAINST RED RUST IN STEEL REINFORCED CONCRETES. 198

MONITORING OF THE ENVIRONMENT

Ю.Ю. Бандурович, А.В. Фандалюк, О.О. Гливка, В.С. Полічко ВМІСТ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТАХ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ. 203

M. Ignatovych, M. Borysenko, L. Davydenko, M. Veres, L. Himics, M. Koos, A. Kelemen Ce-Eu AND Cu-Eu DOPED GUARTS GLASSES AS MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL MONITORING. 211

Dénes Kocsis ROAD TRAFFIC NOISE CHANGES ALONG THE MAIN ROAD NUMBER 4 IN THE CITY OF DEBRECEN. 220

István Kolozsvári, József Molnár, György Dévai A TISZA TISZAÚJLAK (ВИЛОК) ÉS TISZASÁSVÁR (ТРОСНИК) KÖZÖTTI SZAKASZÁNAK JELENKORI MEDERVÁLTOZÁSI TENDENCIÁI ÉS TÉNYEZŐI. 226

І.Є. Кульчицький-Жигайло, Н.І. Козій ПИТАННЯ ГІДРОЛОГІЧНОЇ ФУНКЦІЇ ЛІСІВ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ В УКРАЇНСЬКИХ НОРМАТИВНО-ПРАВОВИХ АКТАХ ЯК ЧИННИК ЗМЕНШЕННЯ РИЗИКУ ВИНИКНЕННЯ ПОВЕНЕЙ. 231

Ferenc Molnár, Zoltán Csoma, Zsuzsanna Csoma A TALAJOK FELVEHETŐ MIKROELEM-TARTALMA ÉS A FÖLDHASZNÁLAT KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK A SZERNYE-MOCSÁR TERÜLETÉN. 238

Л.С. Рєзніченко, С.М. Дибкова, Т.Г. Грузіна МІКРОБНІ БІОСЕНСОРИ ЯК ЕФЕКТИВНИЙ ІНСТРУМЕНТ ДЛЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЕКСПРЕСНОГО МОНІТОРИНГУ РІВНЯ ЗАБРУДНЕНОСТІ ДОВКІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ І НЕОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ. 247

О.І. Савіна, К.А. Шейдик, І. Кардковач, Р. Брилінський ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ СУЧАСНОГО ВИНОГРАДАРСТВА ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ. 255

О.І. Савіна, К.А. Шейдик, О.М. Ковалюк ЧИ ТАК ШКІДЛИВА РОСЛИНА ТЮТЮНУ?. 264

О.П. Ткач ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ДЕРНОВО-БУРОЗЕМНИХ ГРУНТАХ ПОЛОНИН ЗАКАРПАТТЯ. 274

ENVIRONMENTAL BIOLOGY, MEDICINE AND EDUCATION

Béla Fiser, Imre G. Csizmadia, Béla Viskolcz ANTIOXIDANTS AND ENVIRONMENTAL STRESS. 281

Y.O. Grechukha, O.I. Tkachuk, O.V. Vygovska, M.Y. Linnyk ANTIBIOTIC SENSITIVITY PATTERN OF CLINICAL ISOLATES BACTERIA IN THE CHILDREN IN THE KYIV PEDIATRIC INFECTIOUS DISEASES HOSPITAL..... 285

O.V. Goncharuk, M.L. Malysheva, E.M. Pakhlov IMPACT OF SILICA MODIFICATION WITH WATER-SOLUBLE POLYMERS ON THE INTERACTION WITH WATER AND N-DECANE. 294

С.В. Качан ХЕМОЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ ТОКСИЧНОСТІ БІОЕЛЕМЕНТІВ. 301

О.М. Ковтун ЕКОЛОГІЧНА СКЛАДОВА У ЗМІСТІ ПІДГОТОВКИ ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ. 306

І.В. Лагута, О.М. Ставинська, Р.В. Іванніков, Т.М. Черевченко, Л.І. Буюн, О.І. Дзюба ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИН *ORCHIDACEAE* JUSS., КУЛЬТИВОВАНИХ *EX SITU* ТА *IN VITRO*. 312

В.М. Мінарченко, І.А. Тимченко, І. Повлін РІЗНОМАНІТТЯ, ПОШИРЕННЯ ТА РЕСУРСНА ЗНАЧУЩІСТЬ ВИДІВ РОДУ *THYMUS* L. (*LAMIACEAE* LINDL.) В УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТАХ. 320

В.В. Порубльова, М.Л. Малишева, Ю.П. Муха, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко ФОТОСТИМУЛЬОВАНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ РЕАГЕНТІВ У СИСТЕМІ Au-ТРИПТОФАН В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА. 327

Н.А. Прибора, О.А. Дударко ЕКОЛОГІЧНА ОСВІТА В СИСТЕМІ ХІМІЧНОЇ: ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ. 332

AUTHOR INDEX 338

PREFACE

This volume contains selected papers presented at the 6th International Conference on Carpathian Euroregion Ecology (CERECO-17). The CERECO-17 is organised by Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute, Berehove, Ukraine, in collaboration with the Institute of Chemistry of the University of Miskolc, Hungary and the O. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv. The Conference is to be held March 30–April 1, 2017, in Berehove, Transcarpathia, Ukraine as part of „Rákóczi Days" commemorating the beginning of Rákóczi's War of Independence in Hungary. The uprising started in this region under the leadership of Prince Ferenc Rákóczi II in the early 18th century.

CERECO-17 is the sixth meeting of the series of CERECO conferences which started in Uzhhorod, Ukraine, in 1994, and continued in Miskolc, Hungary in 1997, 2000 and 2004. These conference series were renewed in 2014 in Beregovo, Transcarpathia, Ukraine by Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute. The aim of the CERECO conferences is to facilitate the solution of environmental problems of the Carpathian Euroregion, to bring together scientists, professionals, law-makers and politicians from different countries and to establish trans-border cooperation in the field of environmental monitoring and protection.

The Carpathian Euroregion Organisation was established in February 1993 by an agreement signed in Debrecen (Hungary) by regional government bodies of border areas of Poland, Hungary, Slovakia and Ukraine. In 1997 Romania joined the organisation. At present it includes 14 neighbouring provinces of these countries, with a territory of 150,000 sq.km and population of 15 million. The aim of the Organisation is to facilitate cross-border cooperation among its members and to coordinate activities in economics, sport, environmental protection, science, tourism and education. The first four successful CERECO conferences, with 80-120 participants were supported by the former Ministries of Environmental Protection of Hungary and Ukraine, and they were considered as important events of the Carpathian Euroregion Organisation.

The present Conference gathers almost 60 active participants from Ukraine, Hungary, Romania, Slovakia, Poland and the United Kingdom, thus providing a broad and full representation of the Carpathian Euroregion countries. A number of internationally recognised scientists such as

Academician, Prof. Nikolai Kartel (Head of the Chemistry Section of the National Academy of Sciences of Ukraine), Prof. John Gregory (University College London, UK), Prof. Ion Mihailescu (Romania), Prof. Tudor Lupascu (Moldova), Prof. Natalia Klymenko (Kiev, Ukraine), Prof. Oksana Vygovska (Kiev, Ukraine), Prof. Kornélia Tekes (Budapest, Hungary), Prof. József Kónya (Debrecen, Hungary) and other members are participants of the conference.

The CERECO-17 conference is devoted to general and regional problems of the environmental protection with the following focal themes:

- Disposal and treatment of municipal and hazardous wastes,
- Modern water and soil treatment and remediation methods,
- Biotechnology in the environmental protection,
- Monitoring of the environment,
- Environmental biology, medicine and education.

We cordially welcome the participants of the CERECO-17 international ecological conference in this beautiful region of the Carpathians having over 1100-year long history of national, linguistic, cultural and religious diversity and showing a tolerant attitude among different ethnic groups in the course of history as part of Hungary (between 895-1871 and 1938-1945), the Austro-Hungarian Empire (1871-1920), Czechoslovakia (1920-1945), the Soviet Union (1945-1991) and Ukraine (since 1991). We wish success to the participants in establishing new scientific and human contacts, discussion of actual environmental problems and fruitful cooperation.

Berehove, March 2017.

Dr. Ildikó Orosz,
Chairperson of the CERECO-17 Conference
Prof. Sándor Bárány,
Chairperson of the CERECO-17 Conference

ELŐSZÓ

Az olvasó figyelmébe ajánlott jelen kötet a 6. *Kárpátok Eurorégió Környezetvédelmi Nemzetközi Konferencia – CERECO-2017* – előadásait tartalmazza. A CERECO-konferenciák célja a Kárpátok Eurorégió környezetvédelmi problémáinak feltárása, megvitatása, megoldásuk elősegítése, valamint a határokon átnyúló együttműködést elősegítő találkozók biztosítása a környező országok kutatói, szakemberei, politikusai számára.

A CERECO-2017 konferenciát ezúttal is a II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola szervezi a Miskolci Egyetem Kémiai Intézete és az Ukrán Tudományos Akadémia Chuiko O. Felületek Kémiája Kutatóintézet közreműködésével. A rendezvényre 2017. március 30. és április 1. között kerül sor Beregszászban a Rákóczi-főiskolán az immár hagyományossá vált Rákóczi Napok keretében, melyekkel tisztelgünk és emlékezünk a XVIII. század elején ezen a vidéken kirobbant felkelés és magyar szabadságharc kezdetére.

Az első CERECO-konferenciát 1994-ben szervezték az ukrajnai Ungváron, majd 1997-ben, 2000-ben és 2003-ban a magyarországi Miskolc adott otthont a konferenciasorozatnak. Ezek után egy nagyobb szünet következett, s csak 2014-ben élesztette újjá a rendezvényt a II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola.

A Kárpátok Eurorégiót 1993 februárjában Debrecenben hozták létre Lengyelország, Magyarország, Szlovákia és Ukrajna határ menti megyéinek képviselői, aláírva egy egyezményt, melyhez 1997-ben Románia is csatlakozott. Ma a Kárpátok Eurorégió az említett országok 14 megyéjét egyesíti 150 ezer négyzetkilométer területtel és 15 millió lakossal. Az egyesülés célja a határon átnyúló együttműködés, kooperáció elősegítése és támogatása a gazdaság, környezetvédelem, sport, tudomány, oktatás és turizmus területén. Az első négy CERECO-konferencia – átlagosan 80–120 résztvevővel – sikerességéhez hozzájárultak Magyarország és Ukrajna akkori Környezetvédelmi Minisztériumai is.

A jelenlegi, hatodik CERECO-konferencián csaknem 60 tudós és szakember vesz részt Ukrajnából, Szlovákiából, Magyarországról, Lengyelországból és Romániából, valamint az Egyesült Királyságból, vagyis a Kárpátok Eurorégió országai széleskörűen és teljes mértékben képviseltetik magukat. Számos nemzetközileg ismert és elismert tudós szerepel előadóként a konferencián, többek között prof. Nikolai Kartel akadémikus, az Ukrán TA Kémiai Osztályának elnöke, intézetigazgató, prof. John Gregory

(Londoni Egyetem, Anglia), prof. Ion Mihailescu (Románia), prof. Tudor Lupascu, akadémikus (Moldvai Köztársaság), prof. Natalia Klymenko (Ukrán TA, Kijev, Ukrajna), prof. Oksana Vygovska (Kijevi Orvostudományi Egyetem, Ukrajna), prof. Tekes Kornélia (Semmelweis Egyetem, Megyarország), prof. Kónya József (Debreceni Egyetem, Magyarország), prof. Dorota Kolodynska (Lublini Egyetem, Lengyelország) és mások.

A CERECO-2017 konferencia témaköre felöleli a környezetvédelem általános és regionális problémáit, többek között:

- lakossági és veszélyes hulladékok elhelyezése és kezelése, ártalmatlanítása;
- modern víz- és talajtisztítási eljárások, talajok rekultiválása;
- biotechnológiai eljárások a környezetvédelemben,
- a környezeti állapot felmérése, monitoringja;
- környezetvédelmi biológia, orvostudomány és oktatás.

Szeretettel üdvözöljük és köszöntjük a CERECO-2017 nemzetközi környezetvédelmi konferencia résztvevőit a Kárpátok eme szép sarkában, amelynek 1100 éves történelmére a nemzetek, nyelvek, vallások, kultúrák sokszínűsége és a különböző etnikumok közötti tolerancia volt jellemző mind a Magyar Királyság (895–871, 1938–1945), mind az Osztrák–Magyar Monarchia (1871–1920), mind Csehszlovákia (1920–1938), mind a Szovjetunió (1945–1991) és 1991-től a független Ukrajna részeként is. A résztvevőknek gyümölcsöző szakmai és emberi kapcsolatok, együttműködések kialakítását és építését, valamint sikeres munkát kívánunk.

Beregszász, 2017. március

Dr. Orosz Ildikó és Prof. Bárány Sándor
a CERECO-2017 konferencia társelnökei

ВСТУП

Пропонуємо увазі читачів збірник, що містить матеріали VI Міжнародної наукової конференції з екології Карпатського Єврорегіону (CERECO-2017), організованої Закарпатським угорським інститутом ім. Ференца Ракоці II (м. Берегове, Закарпаття, Україна) спільно з Інститутом хімії Мішкольцського університету (Угорщина) та Інститутом хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України (Київ).

Конференція проходитиме з 30 березня по 1 квітня 2017 року в м. Берегове (Закарпатська область, Україна) в рамках низки заходів під назвою "Дні Ракоці", які щороку організовуються для вшанування початку повстання та визвольної війни під проводом князя Ференца Ракоці II в Угорщині на початку XVIII століття.

Перша конференція «CERECO» проходила ще далекого 1994 року в Ужгороді (Україна), згодом місцем її проведення стало місто Мішкольц (Угорщина) в 1997, 2000 і 2004 роках. Згодом після тривалої перерви конференція «CERECO» була організована у 2014 році в м Берегово Закарпатським угорським інститутом ім. Ференца Ракоці II. Метою конференцій «CERECO» є сприяння вирішенню екологічних проблем Карпатського Єврорегіону, надання можливості для зустрічі зацікавленим вченим, фахівцям і політикам з різних країн та формування транскордонного співробітництва в галузі екологічного моніторингу й охорони навколишнього середовища.

Асоціація «Карпатський Єврорегіон» створена 1993 року в м. Дебрецен представниками прикордонних областей Польщі, Угорщини, Словаччини та України. У 1997 році до неї приєдналася і Румунія. На сьогодні вона об`єднує 14 областей цих країн, територія яких складає 150 тисяч квадратних кілометрів, а населення – 15 мільйонів осіб. Метою Асоціації є налагодження та підтримка транскордонного співробітництва у сфері економіки, спорту, охорони довкілля, освіти, наукових досліджень і туризму.

Перші чотири конференції «CERECO», в яких брало участь по 80-120 осіб, були підтримані міністерствами охорони навколишнього середовища Угорщини та України.

У цьогорічній, шостій, конференції візьме участь майже 60 науковців і фахівців з України, Угорщини, Румунії, Словаччини, Польщі та Великобританії, забезпечуючи тим самим широке і повне представництво країн Карпатського Єврорегіону. Серед учасників наукового

форуму визнані в Україні та за кордоном науковці, зокрема академік, директор Інституту хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України, професор Микола Картель, професор Джон Грегорі (Лондонсьий університет, Великобританія), професор Іон Міхеілеску (Румунія), академік, професор Тудор Лупаску (Молдова), професор Наталія Клименко (Київ, Україна), професор Оксана Виговська (Київ, Україна), професор Корнелія Текеш (Будапешт, Угорщина), професор Йожеф Коньо (Дебрецен, Угорщина), професор Дорота Колодінська (Люблін, Польща) та інші.

Конференція «CERECO-17» присвячена загальним і регіональним проблемам охорони навколишнього середовища з такими тематичними секціями:

- зберігання та утилізація побутових та небезпечних відходів;
- сучасні методи очищення води та ґрунтів;
- використання біотехнологічних методів в охороні довкілля;
- моніторинг довкілля;
- екологічна біологія, медицина, виховання та освіта.

Ми сердечно вітаємо учасників міжнародної екологічної конференції «CERECO-17» в цьому прекрасному регіоні Карпат, що має понад 1100-літню історію і для якого характерні національна, мовна, культурна та релігійна різноманітність і толерантне ставлення один до одного різних етнічних груп протягом усієї історії – і в складі Угорщини (895-1871 і 1938-1945 роки), і Австро-Угорської імперії (1871-1920 роки), і Чехословаччини (1920-1945 роки), і Радянського Союзу (1945-1991 роки) і України (з 1991 року). Учасникам конференції бажаємо успішної та плідної роботи в обговоренні актуальних екологічних проблем, нових наукових контактів і цікавих знайомств.

Берегове, березень 2017.

др. Ілдіко Орос, співголова конференції «CERECO-17»
проф. Шандор Барань, співголова конференції «CERECO-17»

FORMATION, BREAKAGE AND RE-GROWTH OF PARTICLE AGGREGATES

John Gregory

Department of Civil, Environmental and Geomatic Engineering
University College London, Gower Street, LondonWC1E 6BT, UK
e-mail: j.gregory@ucl.ac.uk

INTRODUCTION

Aggregation of fine particles in water is a crucial step in most treatment processes and can be very important in the aquatic environment. The emphasis in this paper will be on aggregation in water treatment, where the process is commonly known as *coagulation* or *flocculation*.

For effective aggregation, two steps are necessary:

a) Particle collision, and

b) Attachment between particles

Many particles in water are *colloidally stable*, which means that there is significant repulsion between them. This repulsion usually arises from the surface charge carried by most particles and can significantly reduce the chance of attachment and hence the rate of aggregation. In order to overcome this problem, it is necessary to *destabilize* particles and this can be achieved by adding a suitable *coagulant.* Typical coagulants act by reducing the surface charge of particles, which allows attachment to occur. These concepts are illustrated schematically in Figure 1.

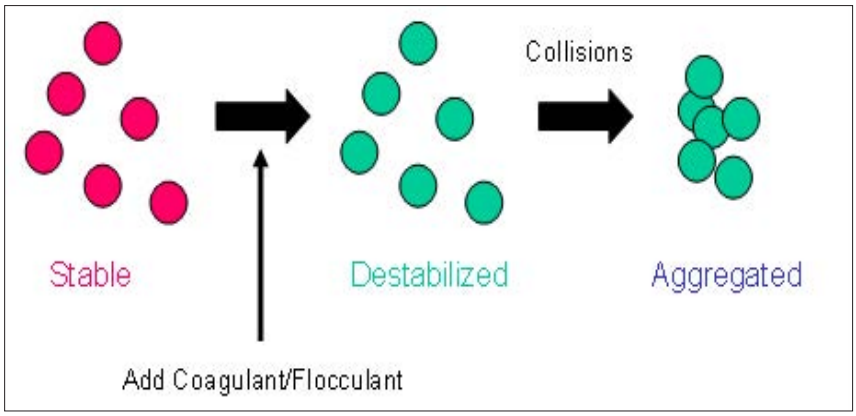


Figure 1. ***Particle collisions and aggregation***

Collisions of particles can occur as a result of Brownian diffusion, but in practice it is usually necessary to apply some form of fluid motion (e.g. by

stirring). Aggregate size depends greatly on the effective *shear rate* induced by fluid motion. High shear rates limit aggregate growth and can cause breakage of pre-formed aggregates (flocs). When the shear rate is lowered, flocs do not always grow back to their original size. In other words, floc breakage may be *irreversible* to some extent.

EFFECT OF SHEAR RATE ON AGGREGATE GROWTH

Figure 2 shows the experimental procedure used to generate the results presented in this paper. Suspension is stirred at a variable speed in a 1-L beaker and sample is continuously passed through transparent tubing to a monitor, which gives a measure based on aggregate size, and then returned to the beaker. The monitor is based on the *Turbidity Fluctuation* technique[1] and provides a very convenient, semi-empirical method for flowing the formation and breakage of flocs. The results of such tests are presented in terms of a *Flocculation Index (FI)*, which is closely correlated with mean floc size.

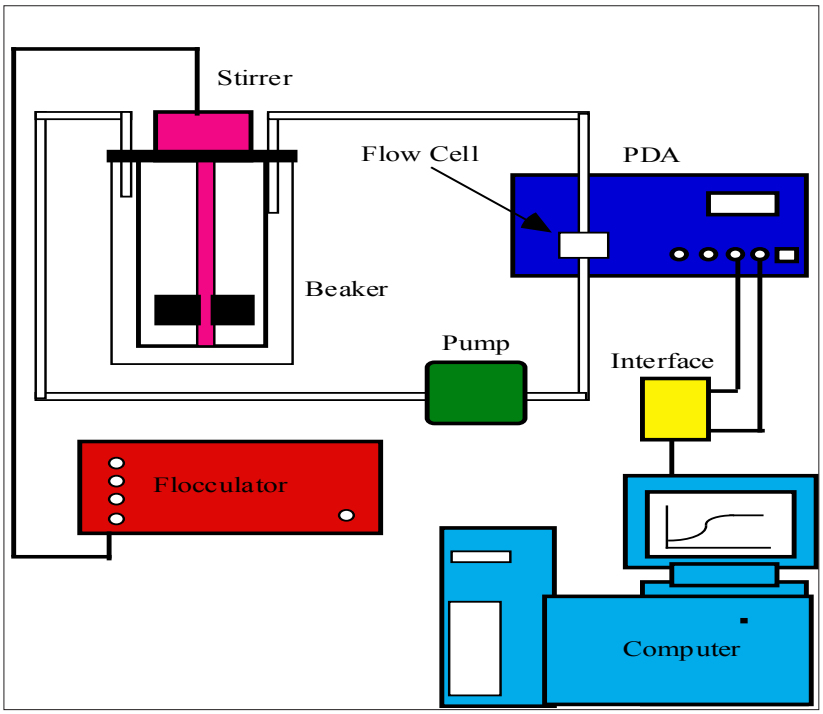


Figure 2. ***Flocculation monitoring***

It is convenient to start by considering the growth of flocs in a stirred vessel. At a fixed stirring speed, flocs grow to a certain limiting size, and then the size either remains constant or shows a slow decline, depending on the nature of the flocs and the stirring conditions. As an example, some experimental results

are shown in Figure 3. These data are for kaolin clay suspensions (100 mg/L), fully destabilized by 10 mM calcium chloride. The flocs were formed at different stirring speeds (30–100 rpm). After a steady floc size (or FI value) was reached, the stirring speed was increased to 400 rpm, which resulted in a very rapid and large reduction in FI, because of floc breakage. It is clear that at the lower speeds, initial floc growth is slower, but the FI value eventually reaches higher values than for the faster speeds. At 100 rpm, the limiting FI value is only about 25% of the value at 30 rpm. The maximum floc size is thought to represent a balance between floc growth and breakage.

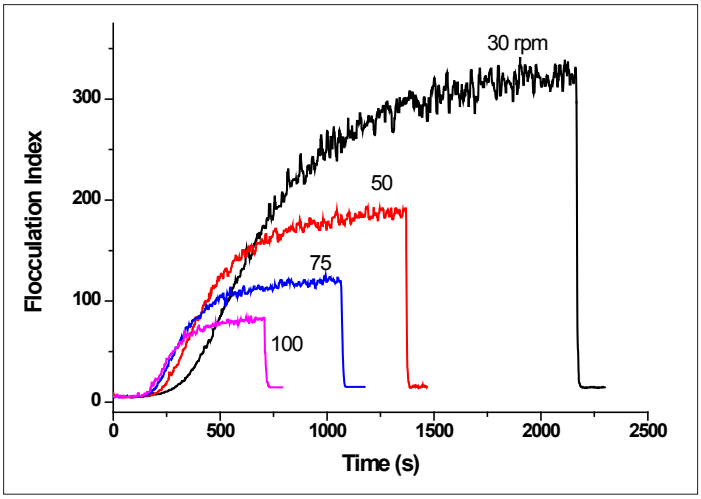


Figure 3. ***Coagulation of kaolin suspension by 10 mM calcium chloride: effect of stirring rate***

The maximum floc size at a given shear rate is greatly dependent on the strength of flocs, which is determined by the nature of the additive. Polymeric flocculants can give very strong and hence much larger flocs. Figure 4 shows the effect of a cationic polyelectrolyte on a kaolin suspension, in comparison with the effect of a simple salt ($CaCl_2$). Conditions are like those for Figure 3, with stirring rate 100 rpm, 10 mM Ca^{2+} and polymer concentration 0.2 mg/L. There is a dramatic difference between the two additives. With the polymer, the maximum FI value is about 8 times that for calcium, corresponding to at least 50 times larger floc mass.

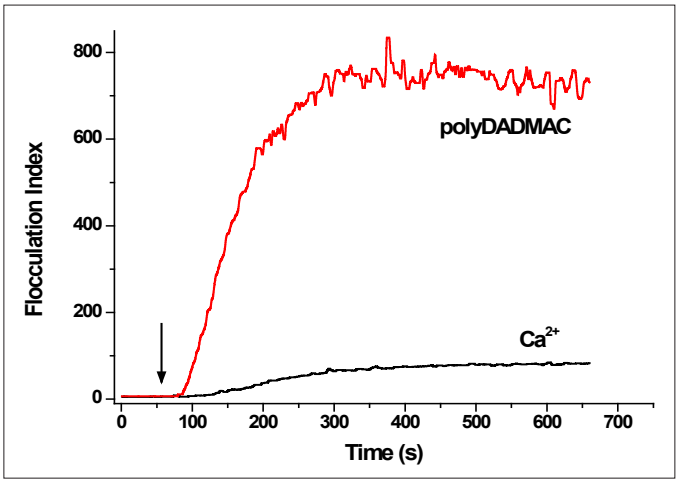


Figure 4. ***Coagulation of kaolin suspension by cationic polymer and calcium chloride***

HYDROLYZING COAGULANTS

In water treatment applications, the most widely used coagulants are salts of aluminum or iron. In water, these salts hydrolyze to give various soluble Al or Fe species and under most conditions an amorphous precipitate of the metal hydroxide is formed, e.g. $Al(OH)_3$. This precipitate plays a very important part in the coagulation process. Particles in water become enmeshed in the growing precipitate – a process known as *'sweep coagulation'* - and can then be removed by physical processes such as sedimentation and filtration. Soluble impurities, such as dissolved organics adsorb on the hydroxide surface and can be effectively removed.

Flocs formed with hydrolysing coagulants can be quite strong, but it is well known that, after breakage, the flocs may not fully re-grow[2].

RE-GROWTH OF BROKEN FLOCS

A few examples will be given to show the formation, breakage and re-growth of hydroxide flocs, formed from hydrolysing coagulants.

Figure 5 shows results for flocculation of kaolin suspensions (50 mg/L) in London tap water, with aluminum sulphate ('alum') at a dosage of about 3 mg/L Al. After dosing the suspension was stirred for 10 s at 400 rpm (rapid mix) and then stirred more slowly (50 rpm) for 10 min to allow flocs to form. After that, the stirring rate was increased to 400 rpm for different times (5, 30, 60 and 300 s). The stirring speed was then restored to 50 rpm for a further period of several minutes. During the whole time, the flocculation index (FI) was monitored with a PDA2000 instrument (Rank Brothers Ltd, Cambridge UK).

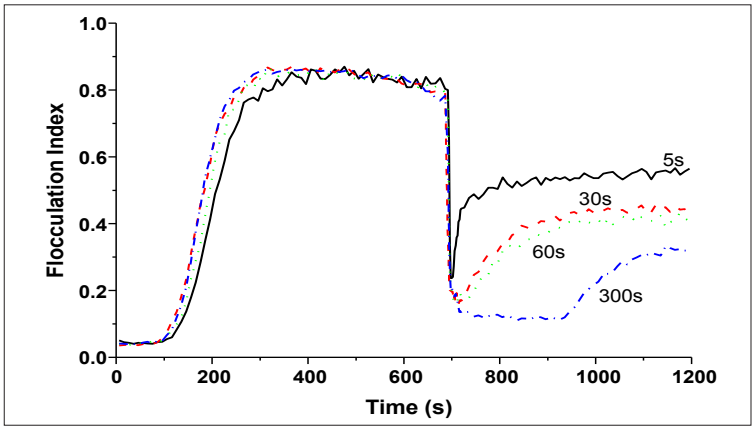


Figure 5. ***Floc formation, breakage and re-growth: kaolin suspension with alum. Effect of different breakage times at 400 rpm***

In all cases, increasing the stirring rate to 400 rpm gives a very rapid decrease in FI, indicating floc breakage. For the shortest breakage time the breakage is not complete, but for the longer times, the FI reaches about the same value. When the stirring speed is reduced to 50 rpm re-growth of flocs occurs, but not to the size before breakage. For the longest breakage time (300 s) the re-growth is significantly less than in the other cases. Similar results have been obtained with ferric salts and commercial Al coagulants, such as polyaluminum chloride.

With several floc breakage and re-growth cycles, there is a progressive reduction in the size of re-grown flocs, as shown in Figure 6.

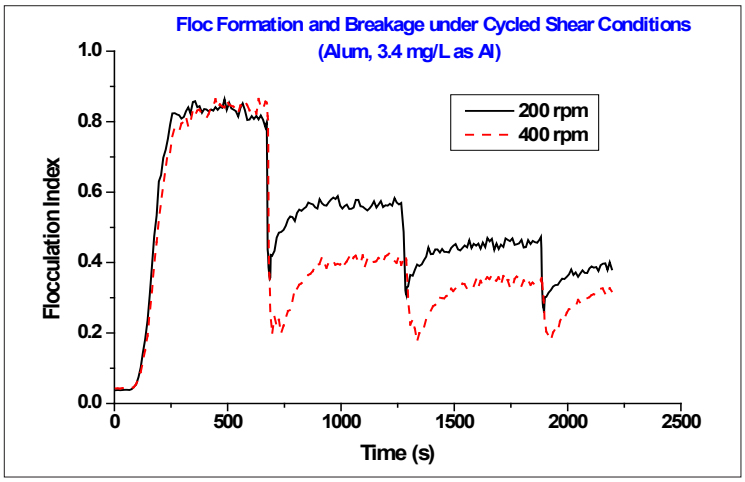


Figure 6. ***Effect of several floc breakage cycles on re-growth***

The irreversible nature of floc breakage seems to be a characteristic phenomenon with all hydroxide precipitates. Floc breakage is very likely to occur during conventional water treatment processes and incomplete floc re-growth could be a significant practical problem. The reason for this behaviour is not fully understood, but it seems that newly-formed hydroxide precipitate particles form aggregates that are stronger than those formed after breakage.

Floc re-growth can be improved if a small dosage of fresh coagulant is added during the breakage process[3]. This effect is illustrated in Figure 7, showing flocculation of kaolin suspensions with alum, at an initial dosage of 0.1 mM Al. The method shown in Figure 2 was used, with 10 minutes of stirring at 50 rpm and then 1 minute at 200 rpm to cause floc breakage and finally stirring at 50 rpm to allow floc re-growth. With no additional dosage, only limited floc re-growth occurs. With additional dosages of alum (0.01 and 0.03 mM) during the breakage period, more re-growth was found. The effect was quite small at the lower dosage, but with 0.03 mM Al the final FI value is even higher than that before breakage. This effect is only found if the second dosage is added shortly before the re-growth period begins. Figure 8 shows the effect of a much longer breakage period (10 minutes at 200 rpm). The second dosage (0.03 mM) was added at either 0.5 0r 9.5 minutes during the breakage period. There is a very great difference between these two cases. With the early addition of the second dosage, the breakage period continued for a further 9.5 minutes and very little extra re-growth occurred. However, with the second dosage at 9.5 minutes, complete re-growth was found. From these results, it can be concluded that freshly-precipitated Al hydroxide can give good floc re-growth, but this effect is lost after several minutes of high-speed stirring.

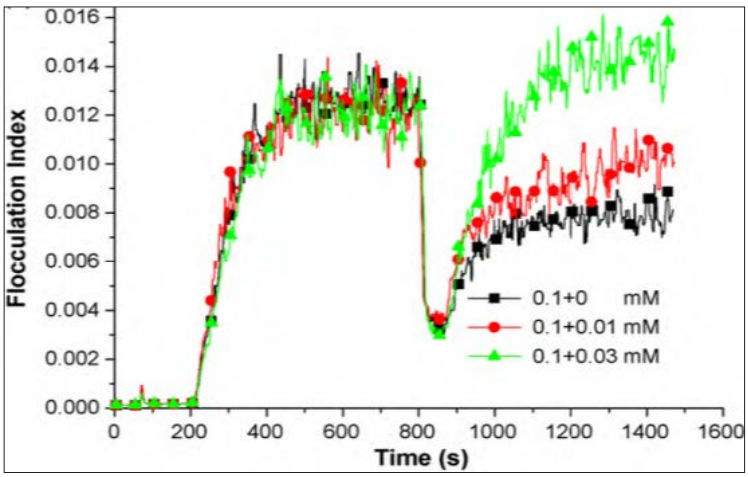


Figure 7. ***Effect of a second alum dosage on floc re-growth***

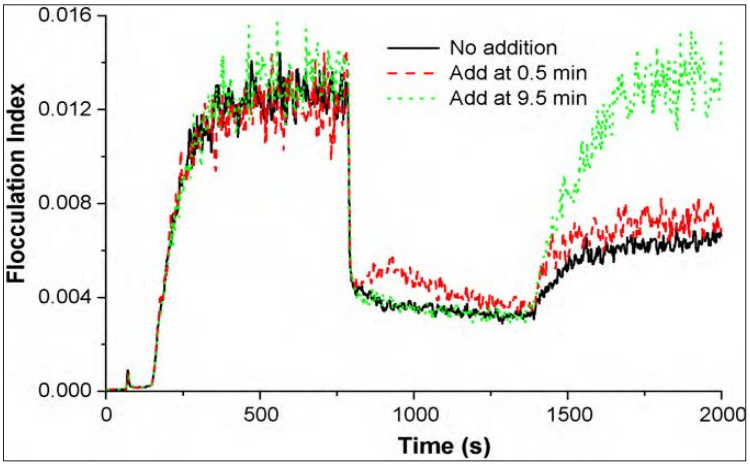


Figure 8. ***Second alum dosage at different times during breakage***

Recently[4] it has been shown that small additions of fluoride added during floc breakage can significantly enhance floc re-growth. This is probably due to the formation of soluble Al-F complexes and the exposure of fresh hydroxide surface. As with additional coagulant dosage, fluoride is only effective if added near the end of the breakage process.

POSSIBLE EXPLANATION OF IRREVERSIBLE HYDROXIDE FLOC BREAKAGE

The irreversible nature of floc breakage suggests that binding between particles is not simply due to physical interactions (e.g. van der Waals forces), but that some form of specific chemical bonding is involved. If these bonds do not easily re-form after breakage, that could explain why broken floc do not fully re-grow.

When hydrolyzed metals in solution form precipitates, the initial step should be binding between individual metal ions and it is thought that bonds are formed between OH_2 and OH ligands in the inner coordination spheres of the metal ions. These groups form hydroxyl bridges between M(III) sites[5].

$$\equiv M\text{-}OH + \equiv M\text{-}OH_2 \rightarrow \equiv M\text{-}(OH)\text{-}M\equiv + H_2O \qquad (1)$$

Since precipitated hydroxide particles have surface -OH and $-OH_2$ groups, it is likely that these could form hydroxyl bridges between particles in a similar manner.

According to the CD-MUSIC model, charging of oxide surfaces can be represented by the following equilibrium reaction[6], assuming singly-coordinated oxygens:

$$\equiv MOH^{-1/2} + H^+ \leftrightarrow \equiv MOH_2^{+1/2} \qquad (2)$$

The fractional charges arise from Pauling's concept of bond valence, and it is assumed that the charge on a metal ion such as Al^{3+} is equally distributed between

all of its six ligands. According to this model, only two types of surface group contribute to the surface charge and the net charge depends on the relative proportions of these groups. Around neutral pH there are significant numbers of both OH and OH_2 groups on Al and Fe (hydr)oxide surfaces and, since these groups are oppositely charged, formation of hydroxyl bridges between different particles, by a mechanism like that in eq (1), would be likely. This form of specific, chemical, binding between precipitate particles would give enhanced floc strength, but may also be responsible for the irreversible nature of floc breakage.

Floc breakage involves rupture of inter-particle bonds and, in the case of hydroxyl bridges, this would leave one surface OH group and a metal site on the other surface that is not fully coordinated. The latter would very rapidly react with water to give an OH_2 surface group. Thus, the breakage process could be written:

$$\equiv M\text{-}OH\text{-}M\equiv + H_2O \rightarrow \equiv M\text{-}OH^{-1/2} + \equiv MOH_2^{+1/2} \qquad (3)$$

In this case, the surface groups remaining after breakage would be just the same as those present before formation of the hydroxyl bridge and there would no reason why another bridge could not be formed. However, both of the surface groups created by breakage are subject to pH-dependent acid-base reactions according to eq (2). For instance, the MOH_2 group could lose a proton:

$$\equiv MOH_2^{+1/2} + OH^- \rightarrow \equiv MOH^{-1/2} + H_2O \qquad (4)$$

The overall effect of bond breakage would then be to leave two surface OH groups, which could not form a hydroxyl bridge according to eq (1). Depending on pH, protonation of the M-OH group might occur giving $M\text{-}OH_2$. In this case, the effect of bond breakage would be to leave two $M\text{-}OH_2$ groups and again no hydroxyl bridge formation would be possible. So, floc breakage could give a change in the relative numbers of OH and OH_2 groups, making hydroxyl bridge formation less likely.

This is a possible explanation for irreversible floc breakage. Fewer hydroxyl bridges between broken floc fragments would mean weaker and hence smaller regrown flocs, as is usually observed.

CONCLUSIONS

The formation of particle aggregates is greatly dependent on the applied shear rate and the nature of coagulant or flocculant. Aggregates (flocs) can be readily broken by the application of high shear. In the case of hydrolysing coagulants, commonly used in water treatment, broken hydroxide flocs do not fully re-grow when low shear conditions are restored. This can be a significant practical problem and it is still not fully understood. Addition of a small second dosage of coagulant can significantly enhance floc re-growth, when added towards the end of the breakage period, suggesting that freshly-precipitated hydroxide is important in floc growth.

A possible explanation of these effects has been proposed, in terms of binding between particles by hydroxyl bridges.

REFERENCES

1. Gregory, J., Turbidity fluctuations in flowing suspensions. Journal of Colloid and Interface Science 1985, 105, (2), 357-371.
2. Yukselen, M. A.; Gregory, J., The reversibility of floc breakage. International Journal of Mineral Processing 2004, 73, (2), 251-259.
3. Yu, W.; Gregory, J.; Campos, L., The effect of additional coagulant on the re-growth of alum–kaolin flocs. Separation and Purification Technology 2010, 74, (3), 305-309.
4. Yu, W.-Z.; Gregory, J.; Graham, N., Regrowth of Broken Hydroxide Flocs: Effect of Added Fluoride. Environmental Science & Technology 2016, 50, (4), 1828-1833.
5. Rustad, J. R.; Casey, W. H., A molecular dynamics investigation of hydrolytic polymerization in a metal-hydroxide gel. Journal of Physical Chemistry B 2006, 110, (14), 7107-7112.
6. Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H., A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. Geochimica et Cosmochimica Acta 2009, 73, (15), 4423-4436.

LIGNOCELLULOSE-INORGANIC BIOSORBENTS FOR ^{137}Cs AND ^{90}Sr SORPTION

Mykola Kartel, Vita Galysh

O.Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov street 17, 03164 Kyiv, Ukraine
e-mail: nikar@kartel.kiev.ua

ABSTRACT

In this study, lignocellulose-inorganic biosorbents derived from apricot seed shells and modified with ferrocyanide of different d-metals and hydrated antimony pentoxide were prepared and used for caesium and strontium ions sorption from simulated aqueous solutions. The adsorption was determined by the radiotracer method using radioisotopes. IR spectroscopy and differential thermal analysis were used to determine the structural properties of the obtained composite sorbents. It has been confirmed that the sorbents obtained at approximately the same content of the inorganic component are characterized by different values of the recovery rate and ^{137}Cs distribution coefficient. The sorption behaviour of initial materials and lignocellulose-inorganic samples towards heavy metals ions, methylene blue, gelatine, vitamin B_{12} was also studied. Obtained results allow stating that new biosorbents are universal materials for adsorption of radionuclides, heavy metals and organic pollutants from water solutions and can be used in radiochemistry, analytical chemistry, industry, medicine and veterinary.

Keywords: *lignocellulose-inorganic sorbents; ferrocyanide; hydrated antimony pentoxide; distribution coefficient; recovery rate.*

INTRODUCTION

Disposal of liquid radioactive waste is connected with selective removal of long-lived radionuclides, such as ^{137}Cs and ^{90}Sr, which is characterized by a long half-life of about 30 and 29 years respectively, also by the high toxicity and migration capability [1 – 2]. Nowadays, such methods as coagulation, extraction, precipitation, membrane filtration, etc. are widely used in order to purify contaminated water from radioactive compounds [3]. Among all methods, the simplest, available and effective method is sorption purification technique.

Different types of sorbents have been proposed for the removal or concentration radionuclides from water solutions. These are zeolites [4], clays [5], activated carbons [6], hydrous metal oxides [7] or titanates and silicotitanates [8 – 9] and others. To increase selectivity of natural minerals towards radionuclides it has been proposed to impregnate the carriers with specific compounds which show selectivity for certain ions.

It is known that ferrocyanides of d-metals ([FC]M, where M - metal cations) are characterized by high selectivity with the respect to caesium [10] and hydrated antimony pentoxide (HAP) is characterized by high sorption capacity with the respect to strontium [11]. In order to improve the operational performance of such

highly dispersed substances as [FC]M and HAP, their immobilization of on porous media can take place.

To produce selective sorbents based on [FC]M and HAP it is appropriate to use plants materials, for example wastes of agriculture or food industry, as a carrier-matrix. Another advantage of using plant materials as sorbents is the possibility of their utilization by the thermal degradation that can reduce the volume of solid wastes by a thousand times with the formation of ash residue [12].

The aim of this study is to prepare lignocellulose-inorganic sorbents, to study structural characteristics and sorption of caesium and strontium ions from aqueous solutions.

EXPERIMENTAL

The apricot seed shells obtained from the Kherson region of Ukraine were used as a raw material. The content of the main chemical components is as follows: hollocellulose – 40 %; lignin – 50 %; ash – 2 %: ethanol-benzene extractives – 7. The shells were ground and the fraction with a diameter of 0.12 mm was used for further processing. The lignocellulose (LC) matrix was obtained from the apricot seed shells using an acid-alkaline treatment with a 3.0 N solution of hydrochloric acid and the subsequent partial delignification of the obtained product with a 0.3 N solution of sodium carbonate. Both steps were carried out for 60 min at 90 ^{o}C, and the ratio of solids to liquids was 5:1. The LC-product was then separated from the solution by filtration, washed with distilled water at 80 °C to achieve a neutral medium, dehydrated and dried at 50 ^{o}C to a constant moisture content of 5 – 7 %.

The preparation of the LC-inorganic sorbents was made by impregnation of LC matrix with colloid solutions of [FC]M and HAP during 120 and 10 min respectively at 100 ^{o}C. At the end of modification process the liquid phase was removed by filtration; modified LC were washed with distilled water to achieve neutral medium and dried at 50 ^{o}C to constant moisture of 5 – 7%.

The Infrared Spectroscopy (IR) spectra of the samples were recorded on a Specord M80 (Carl Zeiss, Germany) spectrophotometer in the range of 4000 – 300 cm^{-1}. The preparation of the LC-samples for testing consisted of rubbing the materials with KBr (the ratio was 1:9) and then pressing into tablets.

The pore volume of the materials was determined by adsorption of benzene vapors in the desiccator [13].

The sorption of ^{137}Cs and ^{90}Sr on obtained materials was studied under static conditions. The adsorption of caesium and strontium ions was determined by the radiotracer method using radioisotopes. The initial concentration of the caesium and strontium ions was 10^{-9} and 10^{-6} mol/l respectively, sodium nitrate and sodium chloride solutions of the concentrations 1.0 and 0.001 mol/l ware used as a background one. The removal efficiency S (%), the distribution coefficient K_d

(ml/g), the specific distribution coefficient SK_d (ml/g) were calculated based on the changes of radioactivity before and after adsorption:

$$S = [(C_0 - C_e)/C_0] \cdot 100, \quad (1)$$

$$K_d = [(C_0 - C_e)/C_e](V_s/m_s), \quad (2)$$

$$SK_d = [(C_0 - C_e)/C_e](V_s/m_m), \quad (3)$$

where C_o, C_e – the initial and equilibrium concentrations respectively, mol/l;

V – the solution volume, l;

m_s and m_m – the weight of sorbent and modifier in the obtained LC-inorganic sorbents respectively, g.

Methylene blue adsorption was carried out at the concentration 100 mg/l. Dye solutions were prepared in 0.15 M phosphate buffer with pH 6.0. Sorbent sample was 0.20 g, the volume of solution – 25 ml. The sorption of metals ions were done in static conditions using model solutions with the concentration 50 mg/l. The mass sorbent – 0.2 g, the volume of the solution – 50 ml, pH 6.0, time – 24 h at the constant stirring. Vitamin B_{12} and gelatine sorption performed from the model solutions with pH 2.0 and 7.5 according to the procedure described in [14].

Differential thermal analysis (DTA) of the initial and modified samples was carried out under air atmosphere using a Q-1500D device with digital recording of the thermography data. The samples were heated to a temperature of 950 °C with a linear increase of 10 °C/min. LC and LC-inorganic samples of 30 mg were used for the analysis.

RESULTS AND DISCUSSION

modification of the LC with [FC]M colloid solutions under heating leads to the immobilization of inorganic phase on the organic surface with the formation of composite LC-[FC]M sorbents. During treatment of the LC in water solution with $SbCl_5$ the hydrolysis of antimony (V) chloride with the formation of Sb_2O_5*nH_2O and its sedimentation on the carrier bulk took place and LC-HAP sorbent is formed.

The IR spectra of the initial LC-matrix and LC-inorganic sorbents are shown on Fig. 1. The broad peaks in the region 3000 – 3700 cm^{-1} indicate the presence of O–H stretching in the hydrogen bonds. Absorbed water is present in both samples, as can be seen from the peak at 1640 cm^{-1}, which is characteristic for the bending vibration of water molecules. Absorption bands in the range of 2800 – 3000 cm^{-1} correspond to asymmetric and symmetric valence vibrations of C–H in the methyl ($–CH_3$) and methylene ($–CH_2–$) groups of lignin in both samples. An absorption band at 1215 cm^{-1} indicates the presence of C–C and C–O bonds in the lignin. The IR spectra of the modified LC-[FC]M materials indicate the appearance of an absorption band of C≡N groups in the range 2085 – 2100 cm^{-1} after immobilization

of the [FC]-salts. Analysis of the IR spectra of modified organic carrier with the HAP does not point out to the difference between the spectra because of the low modifier content as shown on Fig. 2.

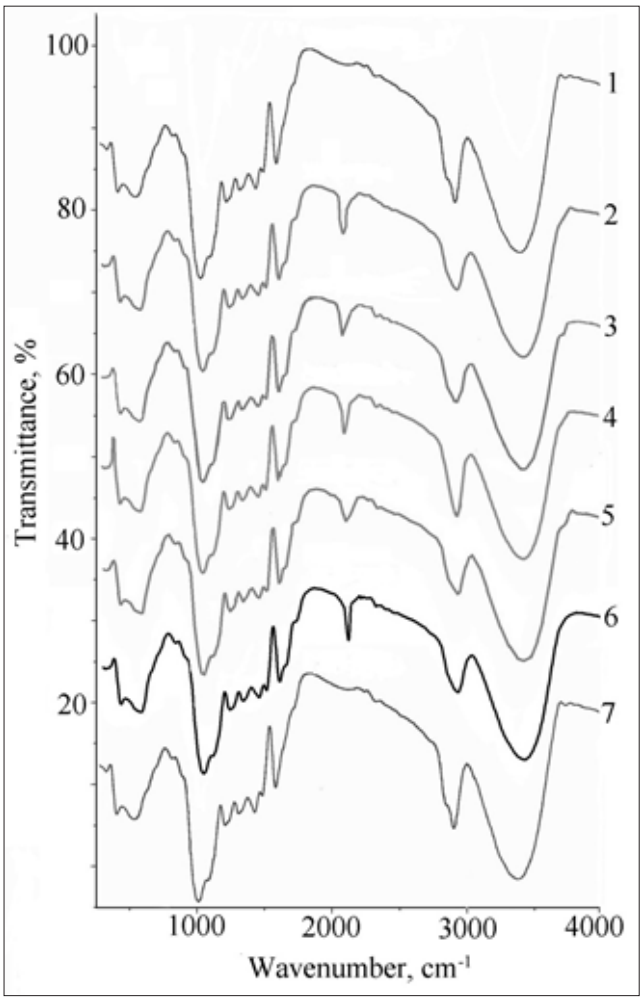


Figure 1. ***IR spectra of initial LC-matrix*** **(1)** ***and LC-inorganic sorbents modified with:***
2 – ***[FC]Fe;*** **3 –** ***[FC]K-Ni;*** **4 –** ***[FC]K-Co;*** **5 –** ***[FC]Cu;*** **6 –** ***[FC]Zn;*** **7 –** ***HAP***

The modifiers content of the resulting composite LC-inorganic sorbents are shown in Fig. 2.

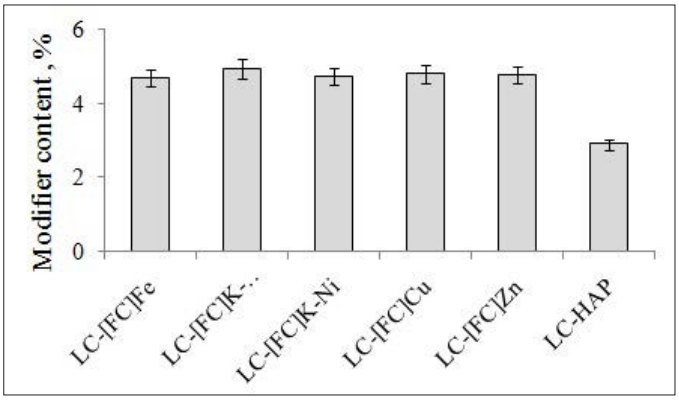


Figure 2. ***[FC]M and HAP content in LC-inorganic sorbents***

Obtained LC-[FC]M sorbents contain a similar quantity of modifiers in the bulk of the LC-matrix and LC-HAP characterized by modifier content 2.8 %. Results of the benzene vapour sorption show that the modification process leads to a reduction of the total pore volume of the obtained sorbents from 0.19 to 0.14 cm^3/g. This indicates the immobilization of the modifiers in the pores of the LC-matrix.

The LC-[FC]M and LC-HAP sorbents were used for ^{137}Cs and ^{90}Sr sorption respectively. Comparison of the efficiency of the caesium sorption on LC-[FC]M shows that at approximately the same content of the inorganic component, the sorbents are characterized by different absorption properties (Table 1). The maximum value of S and K_d on LC-[FC]M correspond to the sorption materials based on [FC]Ni and [FC]Co. The same sequence in the sorption properties of different [FC]M toward ^{137}Cs is observed [10] during the co-precipitation of caesium ions with [FC]M salts without carrier. The presented results show that the sorption properties of the sorbents with towards caesium ions correspond to the following progression:

LC-[FC]Ni ≈ LC-[FC]Co > LC-[FC]Fe ≈ LC-[FC]Cu > LC-[FC]Zn.

The S of strontium ions from solution and K_d on LC-HAP are 97.3 % and $1.2 \cdot 10^3$ ml/g respectively.

Table 1. ***Sorption properties of LC-inorganic sorbents towards radionuclides***

LC-inorganic sorbent	Removal efficiency, %	Distribution coefficient, ml/g	Specific distribution coefficient, ml/g
LC-[FC]Fe	36,9	$2.3 \cdot 10^3$	$4.9 \cdot 10^4$
LC-[FC]K-Co	96,2	$1.0 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5$
LC-[FC]K-Ni	98,0	$2.1 \cdot 10^4$	$4.4 \cdot 10^5$
LC-[FC]Cu	94,6	$7.0 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^5$
LC-[FC]Zn	30,9	$0.7 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^4$
LC-HAP	97,3	$1.2 \cdot 10^3$	$4.3 \cdot 10^4$

According to the literature date the K_d of strontium on bentonite is $1.4 \cdot 10^3$ ml/g [15], clinoptilolite – $0.8 \cdot 10^3$ ml/g, synthetic zeolites such as erionite, NaA, NaY and NaX are $0.2 \cdot 10^3$, $0.4 \cdot 10^3$, $0.2 \cdot 10^3$ and $0.5 \cdot 10^3$ ml/g respectively [16]. Comparing the values of the K_d of strontium ions on LC-HAP with the literature data, it is possible to argue about high effectiveness of the obtained sorbents. It is known that pure lignocellulosic materials do not show affinity for radionuclides so the values of K_d of radionuclides can be recalculated on the mass of modifier in LC-inorganic sorbents [17], so the SK_d was calculated. As can be seen, the value of SK_d of caesium and strontium ions on modifiers in the bulk of LC-inorganic sorbents reaches 10^4 – 10^5 ml/g.

The sorption properties of obtained materials towards organic and inorganic toxicants are shown in Table 2. It was found out that modification of LC-matrix with [FC]M and HAP in all cases causes a decrease of the total volume of pores and adsorption capacity for methylene blue is also decreases.

Table 2. ***Sorption properties of obtained materials towards organic toxicants***

Materials	Sorption capacity, mg/g						
	Methylene blue	Vitamin B_{12}		Gelatine		Metal ions	
		pH 2.0	pH 7.5	pH 2.0	pH 7.5	Pb^{2+}	Cd^{2+}
LC-matrix	48	1.9	2.6	0	19.7	33	14
LC-inorganic	39 – 40	1.2 – 1.5	2.0 – 2.3	0	19.6	27 – 29	11 – 12

Results also demonstrate that the most affinity to vitamin B_{12} LC-materials show in a slightly alkaline solution. Overall, obtained data indicates low absorptive capacity of sorbents towards toxicants with middle molecular weight.

Gelatine was used as a marker for the determination of sorption activity of obtained materials towards toxins and pathogens of protein nature. It was found out that sorbents derived from plant materials do not show sorption activity for compounds of protein nature in acidic solutions. The proteins belong to macromolecular amphoteric polyelectrolyte, which isoelectric point is observed at pH 4.8 – 5.0, i.e. at pH 2 protein is positively charged and therefore at a pH of 7.5 – negatively, that causes its adsorption on charged surfaces. Sorption capacity of obtained materials towards toxin of protein nature in alkaline medium is 20 mg/g, which is 40% less than for sorbents based on hydrolytic lignin. And this difference can be explained by the content of polysaccharide component. LC-materials, which contain 28 % of cellulose, have a partial negative charge in alkaline solution as the protein, so electrostatic repulsion occurs. In this case, sorption of gelatine on biosorbents takes place due to the presence active functional groups of different nature ($–NH_2$, –COOH, $–CONH_2$ etc.) in the structure of the peptide chain. Such groups have affinity for oxygen-containing functional groups of lignin.

The investigation of sorption capacity of sorbents towards cadmium and lead ions that characterized by toxic effects on human body also was studied. Obtained results show that immobilization of modifiers on a LC-carrier lead to slight decrease of sorption capacity towards metal ions.

The LC-matrix, LC-[FC]K-Ni and LC-HAP samples were subjected to the DTA analysis and the results are illustrated in Fig. 3.

Based on the obtained results, the TG curve for the LC-matrix and sorbents samples can be divided into two main parts representing the loss of water and thermal decomposition. During the heating from 90 to 176 °C, the LC-matrix and LC-inorganic materials demonstrate 15 % mass loss due to desorption of physically and chemically bounded water, resulting in the dehydration of the samples. A further increase in the temperature leads to a degradation of the biopolymer complexes, with a significant mass loss. In the temperature range from 176 to 400°C, mainly thermal destruction of components of a polysaccharide nature (hemicelluloses and cellulose) occurs, while above 400 °C the intense degradation of compounds of an aromatic nature take place. Oxidative thermal decomposition to CO and CO_2 as well as and formation of carbonaceous char take place. A thermolysed LC-matrix leaves a small portion of the ash residue at 900 °C.

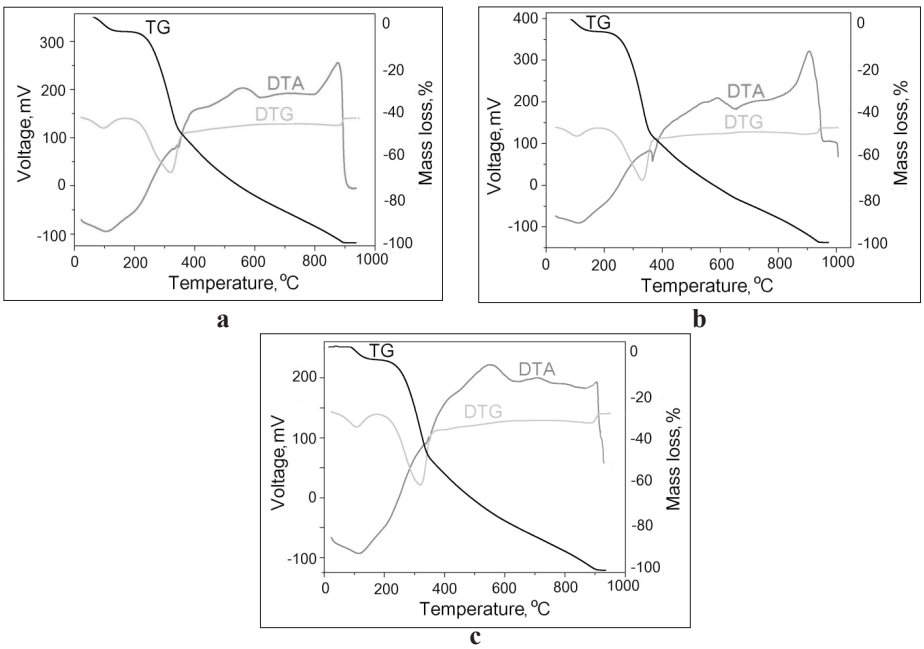


Figure 3. ***DTA results:*** **1 –** ***LC-matrix;*** **2 –** ***LC-[FC]K-Ni;*** **3 –** ***LC-HAP***

The thermal destruction of LC-inorganic sorbents can be used for the effective disposal of spent materials. This process results in the formation of only inorganic (ash) residue and will reduce the mass of spent sorbent by an average of 98 %.

CONCLUSIONS

The lignocellulose-inorganic biosorbents based on lignocellulose wastes of food industry modified with ferrocyanides of d-metals and hydrated antimony pentoxide were prepared. The study on caesium and strontium ions sorption on LC-[FC]M and LC-HAP was done. The efficiency of ^{137}Cs removal from the model solutions with the composite sorbents decreases as follows: LC-[FC]Ni ≈ LC-[FC]Co > LC-[FC]Cu ≈ LC-[FC]Fe > LC-[FC]Zn. Obtained modified materials characterized by height sorption properties towards radionuclides.

The sorption of metal cations, dye, gelatine and vitamin B_{12} from aqueous solutions with biosorbents were investigated. Sorption properties towards different ecotoxicants slightly decrease after modifier immobilization in comparison with the LC-matrix.

The thermal destruction of such sorbents can be used for the effective disposal of spent materials. This process results in the formation of only inorganic (ash) residue and will reduce the mass of spent sorbent by an average of 98 %.

Obtained biosorbents can be used as materials of multifunctional purposes: as sorbents in radiochemistry and analytical chemistry for the concentration of cesium radionuclides for further research as well as in ecology – for effective removal of radionuclides from low-level radioactive solutions and water treatment; as enterosorbents with sorption, radioprotective and antioxidant properties for the application in medicine for the radionuclide injuries treatment; in veterinary as a feed additive that will reduce the adsorption of radionuclides in the gastrointestinal tract of animals with the aim to obtain normative pure products (meat, milk, etc.).

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the “Fine Chemicals” Programme of the National Academy of Sciences of Ukraine (No. 0114u003532).

REFERENCES

1. Pinder III J.E., Hinton T.G., Taylor B.E., Whicker F.W. Cesium accumulation by aquatic organisms at different trophic levels following an experimental release into a small reservoir. J. Environ. Radioact. 02 (2011) 283–293.
2. Racine R., Grandcolas L., Grison S., Gourmelon P., Veyssiere G., Souidi M. Molecular modifications of cholesterol metabolism in the liver and the brain after chronic contamination with cesium 137. Food Chem. Toxicol. 47(7) (2009) 1642–1647.
3. Kuznetsov Y.V., Shebetkovskii V.N., Trusov A.G. Fundamentals of Water Purification from Radioactive Contamination. Atomisdat, Moscow (1974) (in Russian).
4. Merceille A., Weinzaepfel E., Barré Y., Grandjean A. The sorption behavior of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes, Sep. Purif. Technol. 96 (2012) 81–88.

5. Faghihian H., Ghannadi Marageh M., Kazemian H. The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+} from municipal wastewater, Appl. Radiat. Isot. 50 (1999) 655–660.
6. Caccin M., Giacobbo F., Da Ros M., Besozzi L., Mariani M. Adsorption of uranium, cesium and strontium onto coconut shell activated carbon, J. Radioanal. Nucl. Chem. 297 (2013) 9–18.
7. Zhang L., Wei J., Zhao X., Li F., Jiang F., Zhang M. Strontium (II) adsorption on Sb(III)/Sb_2O_5, Chemical Engineering Journal. 267 (2015) 245–252.
8. Shabana E.I., El-Dessouky M.I. Sorption of cesium and strontium ions on hydrous titanium dioxide from chloride medium, J. Radioanal. Nucl. Chem. 253 (2002) 281–284.
9. Yavari R., Huang Y.D., Ahmadi S.J., Bagheri G. Uptake behavior of titanium molybdophosphate for cesium and strontium, J. Radioanal. Nucl. Chem. 286 (2010) 223–229.
10. Milyutin V.V., Gelis V.M., Klindukhov V.G., Obruchikov A.V. Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals, Radiochemistry 46(5) (2004) 444–445.
11. Shavinsky B.M., Levchenko L.M., Mitkin V.N. Obtaining hydrated antimony pentoxide for the sorption of cesium and strontium ions, Chemistry for Sustainable Development. 18 (2010) 663–667.
12. Galysh V., Sevastyanova O., Kartel M., Lindström M., Gornikov Yu. Impact of ferrocyanide salts on the thermo-oxidative degradation of lignocellulosic sorbents, J. Therm. Anal. Calorim. (2016) DOI:10.1007/s10973-016-5984-7.
13. Keltsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. Chimia, Moscow (1991) (in Russian).
14. Markelov D.A., Nitsak O.V., Gerashenko I.I. A comparative study of the adsorption activity of medical sorbents, Pharmaceutical Chemistry Journal, 42(7) (2008) 30–33.
15. Khan S.A., Riaz-ur-Rehman, Khan M.A. Sorption of strontium on bentonite, Waste. Manage. 15 (1995) 641–650.
16. Lonin A.Yu., Krasnopyorova A.P. Influence of different factors on sorption of ^{90}Sr by natural and synthetic zeolites, Problems of Atomic Science and Technology. 6 (2005) 130–132.
17. Galysh V.V., Kartel M.T. Modification of cellulose and lignocellulose materials with nanoclusters of copper ferrocyanides, Chemistry, Physics and Technology of Surface. 4 (2014) 438–444.

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД НА ОСНОВІ ПОЄДНАННЯ СОРБЦІЇ ТА БІОДЕСТРУКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Наталія Аркадіївна Клименко

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН
e-mail: nklymenkoOO@gmail.com

Для глибокого очищення і повторного використання води в технологічних процесах необхідно суттєво зменшити питомі витрати адсорбенту на очищення води.

Головний недолік використання АВ – це його відносно висока вартість і обмежена ємкість , яка швидко вичерпується. Необхідно час від часу замінювати сорбент на новий або регенерувати відпрацьований. Це обумовлює необхідність створення нових екологічно толерантних технологій на основі АВ, які дозволять максимально подовжити тривалість ефективної експлуатації адсорбційних фільтрів без заміни чи термічної регенерації. Відомо, що комбінування адсорбції на активованому вугіллі і біологічної активності мікроорганізмів або біосорбції є перспективним шляхом для глибокого вилучення з води токсичних органічних речовин і суттєвого подовження ресурсу роботи адсорбційних фільтрів. У випадку досягнення синергізму двох процесів, що відбуваються на АВ, процес очистки стає надзвичайно привабливим не тільки екологічно, але і економічно.[1,2]

В процесі біосорбції важливим кроком є іммобілізація мікроорганізмів на твердій поверхні. Іммобілізовані мікроорганізми більш стійкі до токсикантів і мають більшу швидкість репродукування. Як результат цього, метаболічна активність значно зростає, що підвищує ресурс роботи адсорбційних фільтрів (час захисної дії фільтра) при досягненні необхідного ступеня вилучення органічних речовин. [2]

Нами були розвинуті нові підходи до розгляду явища адсорбційно-біоцосорбційного фільтрування [3]. Запропоновано гіпотезу перебігу біосорбції на АВ, що базується на засадах термодинаміки і кінетики процесу. Гіпотеза приймає до уваги ефективну роль активованого вугілля не тільки як носія біоплівки, а розглядає процес як послідовну комбінацію наступних стадій:

- первинна фізична адсорбція молекул в пористій структурі АВ;
- певна частина адсорбованих на АВ молекул (субстрату) під час дифузії через біоплівку зазнала модифікації; в результаті чого стала слабкішим конкурентом в змаганні за адсорбційні місця порівняно з повноцінними молекулами; модифікований субстрат в більшій

степені витісняється з АВ при виникненні найменшого зворотного градієнта концентрацій;

- десорбовані молекули субстрату, дифундуючи у зворотному напрямку через біоплівку у воду, зазнають там повної або часткової мінералізації;
- нова порція молекул адсорбтиву, маючи можливість зайняти вивільнені адсорбційні місця, проходить через біоплівку в пористу структуру АВ з водного розчину і частина з низ теж зазнає змін (або модифікації).

Таким чином, при наявності біологічних процесів певна частина молекул субстрату частково або повністю мінералізується, а кількість вилучених АВ з води молекул в одиницю часу більше ніж десорбованих.

Відповідно до нашої гіпотези рушійними силами процесу є концентраційний градієнт і різниця в зміні вільної енергії адсорбції Гіббса між повноцінними молекулами адсорбата ($-\Delta G^0_{ads}$) і модифікованими молекулами адсорбата в пористій структурі АВ ($-\Delta G^0_{mod}$). Підтвердження цієї гіпотези було одержано при вивченні процесів біосорбції на АВ органічних речовин різної хімічної природи: поверхнево-активних речовин, токсичних ароматичних сполук, суміші природних органічних речовин (переважно фульвокислот) [4,5].

Критерієм величини внеску біодеструкційних процесів в загальний ефект вилучення органічних речовин з води було запропоновано порівняння величин рівноважної і динамічної адсорбційних ємностей АВ. В класичному адсорбційному процесі динамічна ємність активного вугілля завжди нижча за рівноважну, яка не враховує кінетичних факторів, і є фактично максимальною роботою адсорбційної системи. Але при наявності в шарі адсорбенту продуктивних біодеструкційних процесів динамічна ємність може перевищувати рівноважну адсорбційну. Згідно гіпотези про рушійну силу процесу біосорбції очікується, що чим вище величина зміни вільної мольної енергії Гібса ($-\Delta G^0_{ads}$), тим ймовірно меншою буде ефективність процесу біосорбції і навпаки. Це обумовлено тим, що ($-\Delta G^0_{ads}$) характеризує сумарну енергію, яка необхідна для переведення адсорбованої молекули з її середнього вібраційного стану на поверхні АВ в рідку об'ємну фазу . Чим менша величина ($-\Delta G^0_{ads}$), тим легше і частіше відбувається її перехід з адсорбованої фази в об'ємну, тим частіше можлива її дифузія в біоплівку і зворотно, і відповідно, зростає ймовірність зазнати деструкції. В таблиці 1 наведено приклад порівняння рівноважної та динамічної адсорбційних ємностей АВ для органічних речовин різної хімічної природи.

Таблиця 1. ***Рівноважна та динамічна адсорбційна ємності АВ в залежності від величини зміни вільної енергії адсорбції (-ΔG^0_{ads})***

№ пп	Адсорбат	(-ΔG^0_{ads}), кДж/моль	Відношення ДАЄ*/РАЄ**
1	Суміш фульвокислот	19,1	2,46
2	Фенол	21,0	2,01
3	о-Амінофенол	21,6	1,80
4	Анілін	22,0	1,34
5	Антранілова кислота	23,7	1,29
6	о-Нітрофенол	24,3	1,24
7	Неіоногенна ПАР (ОП-10)	27,0	1,21
8	Аніонна ПАР (АБС)	48,8	1,15

*Примітка. *-динамічна ємність; ** - рівноважна адсорбційна ємність*

Доказом часткової або повної біодеградації при проходженні через шар адсорбенту є величин (-ΔG^0_{ads}) розчину нонілфенолетоксилату (ОП-10) до і після шару АВ довжиною 90 см. В першому випадку ця величина дорівнювала 27, а в другому – 16 кДж/моль. Збільшення довжини шару АВ призведе до більшої ефективності процесу очищення. Причини зміни величини (-ΔG^0_{ads}) пов'язані з частковою мікробною деструкцією молекул нонілфенолетоксилату під час проходження через шар БАВ, що, як було встановлено методом тонкошарової хроматографії, призводить до зменшення вмісту гомологів з низьким ступенем оксиетилювання, які є більш біорезистентними [6].

Таким чином, було встановлено, що за допомогою зміни термодинамічної характеристики, а саме (-ΔG^0_{ads}) можна апріорі оцінювати ефективність процесу біодеструкції. Чим вище величина (-ΔG^0_{ads}), тим нижче ймовірність ефективного процесу біосорбції, а весь ефект очищення слід пов'язувати з адсорбційною динамічною ємністю шару активного вугілля. Утворені продукти біодеструкції органічних речовин розподіляються по довжині шару адсорбенту, призводячи до перерозподілу внеску фізичної адсорбції і біодеградації в загальний ефект.

Відомо, що для підвищення ефективності біосорбції токсичних і біорезистентних органічних речовин на БАВ застосовують попереднє оброблення стічних вод сильними окислювачами з метою деструкції органічних сполук. В циклі досліджень, які присвячені цьому питанню, ми вперше виявили як позитивний вплив попереднього окиснення, так і його негативну роль. В якості позитивного впливу попереднього озонування розглянемо біосорбцію на АВ з розчинів алкілбензолсульфонату і фульвокислот [7,8].

Ефективність роботи фільтра з біологічно активним вугіллям може бути представлена величиною коефіцієнта швидкості очищення або трофічною функцією, аналогічною коефіцієнту масообміну (k,·хвил$^{-1}$). На етапі стабілізації роботи фільтра з БАВ величина k для озонованого і не озонованого

розчинів алкілбензолсульфонату складала відповідно 0,023 і 0,015 хвил$^{-1}$ (по ХСК). Ці дані вказують на те, що ефективність біосорбційного вилучення органічних речовин в шарі БАВ з озонованого розчину в 1,5 – 2 рази вище, ніж з неозонованого. При окислювальному обробленні розчинів алкілбензолсульфонату утворюється багатокомпонентна суміш органічних речовин, вільна енергія адсорбції котрих суттєво менше вихідної АПАР. Склад і величини зміни ($-\Delta G^0_{ads}$) наведені в таблиці 2. Внаслідок окиснення (озоном з ультрафіолетом) доля і кількість речовин, які легко біохімічно окислюються зросли. Чим вище ступінь хімічного окиснення АБС, тим вище швидкість вилучення органічної речовини БАВ. Застосування запропонованого нами термодинамічного критерію ($-\Delta G^0_{ads}$) оцінювання ефективності біосорбції на БАВ дозволило встановити раціональну ступінь попередньої хімічної деструкції АБС:зниження ступеню деструкції АБС більше 40% недоцільно.

Таблиця 2. ***Величини зміни вільної енергії адсорбції Гіббса ($-\Delta G^0_{ads}$) для різних продуктів деградації алкілбензолсульфонату натрію (АБС)***

Сполука	$-\Delta G^0_{ads}$ кДж/моль
$C_{11(12)}H_{23}C_6H_4SO_3$	48,8
$C_{11(12)}H_{23}C_6H_4OH$	47,7
$HOC_6H_4CH_2COOH$	25,2
$C_9H_{21}COOH$	22,3
CH_3CH_2COOH	6,2
CH_3COOH	3,9

Озонування розчинів фульвокислот (ФК) дозами озону, які є економічно та технологічно придатними (0,5-1,0 мг/мг ЗОВ), призводить до зростання ефективності процесу біосорбції на 56-62%. З даних дослідження встановлено, що це обумовлено зростанням долі біологічно доступного органічного вуглецю (БДОВ) в загальному вмісті органічних речовин (ЗОВ). Нами також було показано, що є деяка межа ступеня хімічної деструкції органічної речовини, вище якої окислення недоцільно. Це пов'язано з гальмуванням трансформації загального органічного вуглецю (ЗОВ) в біологічно доступний органічний вуглець (БДОВ) саме продуктами БДОВ, які утворюються в процесі озонування. Перевитрати озону не призводять до відповідного зростання БДОВ. При зростанні дози озону більше 1,2 мг/мг ЗОВ ефективність утворення БДОВ знижується, що корелює зі зміною величини ($-\Delta G^0_{ads}$). Таким чином, прогнозування ефективності озонування розчинів органічних речовин перед біофільтруванням доцільно здійснювати шляхом визначення

величини ($-\Delta G^0_{ads}$), що значно простіше, ніж довготривала процедура визначення БДОВ [8,9].

Нами було встановлено, що поєднання попереднього окиснення біорезистентних сполук з наступною біохімічною деградацією може мати і негативний ефект. Приклад такого негативного впливу озонування на біофільтрування водного розчину з застосуванням в якості органічної речовини неіоногенної поверхнево-активної речовини (ОП-10) наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. ***Ефективність біосорбційного фільтрування розчинів ОП-10 без (1) і з попереднім озонуванням (2)***

Параметр фільтрату	Навантаження в біосорбційній системі одиниці ХСК/г вугілля							
	282		564		752		950	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Об'єм фільтрату, дм^3	300	126	600	253	800	338	950	427
ХСК*, мгО/дм^3	5	5	10	11	14	28	32,2	50

**ХСК – хімічне споживання кисню*

З таблиці 3 видно, що для озонованої води об'єм розчину, який пройшов через шар вугілля до вичерпання його біосорбційної ємності, в 2-3 рази менше, ніж в неозонованій системі. Крім того, зростання концентрації ОП-10 в воді фільтрату по ХСК також відбувається в більшій мірі у випадку озонованої системи. У відповідності до нашої гіпотези, негативний вплив озонування на процес біодеструкції може бути пов'язаний з явищами катаболітної репресії та диауксії, які проявляється в затримуванні росту культури після вичерпання домінантного субстрату. Таким чином, ефект позитивного або негативного впливу попереднього окиснення органічних речовин на біодеструкційні процеси може бути обумовлений як зміною адсорбційних властивостей продуктів окиснення, так і складною системою функціонування мікроорганізмів.

Нами був проведений цикл досліджень з визначенням продуктів окиснення оксиетильованого алкілфенолу (ОП-10) та величини змін енергії адсорбції продуктів озонолізу та фільтрату($-\Delta G^0_{ads}$). Було встановлено, що озонування розчинів ОП-10 призводить до утворення суміші гомологів з переважанням молекул з меншою довжиною гідрофільного ланцюга (nEO=3-5), ніж у вхідному продукті (nEO=6-9). Це в свою чергу підвищує (на 10%) зміну вільної енергії адсорбції ($-\Delta G^0_{ads}$) і зменшує, відповідно до нашої гіпотези, ефективність біодеструкції озонованих продуктів ПАВ. Подальше зростання величини (ще на 15%) ($-\Delta G^0_{ads}$) при фільтруванні озонованого розчину через шар БАВ також обумовлено зростанням в розчині долі більш гідрофобних молекул. Як видно з таблиці 3. це обумовлює і

суттєве зниження ефективності біосорбції. Таким чином, запропонований нами спрощений узагальнюючий критерій ($-\Delta G^0_{ads}$) дозволяє апріорі визначати необхідність та ступінь попереднього окиснення органічних домішок в стічних водах до глибокого очищення на адсорбційних фільтрах.

Ефективність використання біосорбції з застосуванням БАВ для очищення стічних вод від органічних речовин в значній мірі визначається можливістю його біорегенерації. Найдоцільнішим, на наш погляд, є сумісна спонтанна біорегенерація, яка полягає в паралельному перебігу процесів адсорбції, десорбції і біологічної трансформації в одній системі [10].

При очищенні стічних вод від токсичних органічних речовин перемінного складу мікробіоценоз постійно пристосовуються до перемінних умов субстратного живлення, при цьому активізуються метаболічні системи, які здатні функціонувати в нових умовах. Метаболіти, які утворюються в цьому випадку, головним чином являють собою позаклітинні екзополісахариди. В умовах довготривалого біофільтрування час від часу порушується і встановлюється рівновага між кількістю вимитих потоком водорозчинних полімерів і тих, що залишаються в пористому просторі АВ, що в значній мірі впливає на ступінь саморегенерації БАВ внаслідок чого ресурс роботи фільтра суттєво підвищується.

Таким чином, довготривале фільтрування призводить до утворення на поверхні БАВ біоплівки, яка містить метаболіти життєдіяльності бактерій (екзополісахариди і інші позаклітинні полімерні речовини, мертву біомасу (детрит). Деякі з цих речовин є водорозчинними. Тому певний режим зворотного промивання шару БАВ в фільтрі призводить до вивільнення частини пористого простору БАВ і сприяє подальшій роботі БАВ за рахунок відновлення метаболічної активності.

Приймаючи до уваги, що не всі продукти мікробного метаболізму є водорозчинними, доцільно для підвищення ступеню регенерації застосувати окрім води інші розчинники. Для оцінювання ступеня спонтанної біорегенерації БАВ застосовували такі екстрагенти як гідроксид натрію, хлороформ, етанол, H_2O_2 і HCl. Було досліджено вугілля з нативною біоплівкою (КАУ I) і вугілля з іммобілізованими мікроорганізмами роду *Pseudomonas* (КАУ2), що протягом 12 місяців очищали воду від поверхнево-активної речовини ОП-10. Аналіз результатів свідчить, що на вугіллі КАУ I в більшій мірі присутні водорозчинні метаболіти, такі як моно- і дисахариди, глікоген і інші, а на вугіллі КАУ 2- більша частка нерозчинних полісахаридів. Попередня інокуляція мікроорганізмів на АВ (КАУ 2) збільшує ступінь спонтанної біорегенерації з 49 до 66 %. В обох випадках застосування органічних розчинників дозволяє вивільнити до 81-93 % поверхні АВ. Але їх застосування недоцільно з економічної і екологічної точок зору [11].

Нами встановлено, що фільтрування озонованої води призводить до значно більшого ефекту відновлення біосорбційної здатності, що обумовлено, по-перше, трансформацією органічних речовин; по-друге, збагаченням води киснем, що інтенсифікує процеси аеробного метаболізму, по-третє, хімічною взаємодією розчиненого озону з поверхнею АВ, що збільшує ступінь гідрофільності поверхні і, відповідно, зменшує величину вільної енергії адсорбції Гібса. Експериментально нами встановлено, що найбільша кількість органічних речовин мікробного походження змивається з БАВ послідовною промивкою лужних і кислих розчинів.

Нами одержано великий масив даних щодо вивільнення пористого і мікропористого простору БАВ внаслідок біорегенерації і додаткового промивання розчинниками. Ступінь звільнення об'єму адсорбційного простору V_a і об'єму мікропор $V_{мі}$ відрізняється як для різних марок вугілля, так і за висотою шару. Ступінь відновлення питомої поверхні мезопор Sme може досягати 83-90 %, звільнення пористого об'єму V_a – 51-59 %. Встановлено, що мікропори практично не піддаються дії спонтанної біорегенерації, не суттєве відновлення мікропор фіксували у верхній частині сорбційного фільтра при промивках.

Для посилення відновлення мікропористості БАВ було проведено дослідження ефективності м'яких термічних методів (водою при 95–100 ^{o}C; прогріванні до 190 ^{o}C). В таблиці 4 наведено приклади такого випробовування на АВ промислових фільтрів доочищення води від хлорорганічних сполук і продуктів деструкції фульвокислот.

Аналіз даних (табл. 4) вказує, що практично повне відновлення адсорбційних властивостей мезопор сорбента після тривалого фільтрування може бути здійснене шляхом поєднання низькотемпературної теплової обробки АВ із промиванням його розчином лугу. Така обробка АВ цілком відповідає умовам економічності та екологічності. Оскільки мікропористий простір АВ однаково заповнюється незворотно, при виборі типу вугілля для тривалого очищення води в режимі біофільтрування доцільно орієнтуватися на переважно мезопористі сорбенти.

Одержані дані дозволяють зробити висновок, що фільтри з АВ для доочистки води від органічних речовин можуть ефективно працювати більше ніж 4 роки.

Таблиця 4. ***Ступінь відновлення адсорбційних характеристик зразків вугілля КАУ, які відібрані з різних частин адсорбційного фільтру***

Тип обробки	$S_{ме}$		$V_а$		$V_{мі}$	
	$м^2/г$	% від вихідної	$см^3/г$	% від вихідного	$см^3/г$	% від вихідного
Кип'ятіння:						
верх	630	100,0	0,26	66,7	–	–
низ	170	27,0	0,07	17,9	–	–
Прогрівання:						
верх	603	95,9	0,33	84,6	0,01	8,3
низ	357	56,8	0,22	56,4	0,01	8,3
NaOH:						
верх	377	60,0	0,07	17,9	–	–
низ	609	96,8	0,25	64,1	–	–

ЛІТЕРАТУРА

1. Rattier M., Reungoat I., Keller I., Gerniac W. Water Res., 54 (2014),89-99/

Корж Е.А., Клименко Н.А., Смолин С.К., Решетняк Л.Р Химия и технология воды, 38, №5 (2016), 519-530.

2. Klimenko, M.Winter-Nielson, S.Smolin, L.Nevynna, J.Sydorenko. Water Res., 36, N20 (2002), 5132-5140.

3. Забнева О.В., Смолин С.К., Швиденко О.Г., Клименко Н.А. Химия и технология воды, 36, №2 (2014), 177-186.

4. О.В.Забнева,С.К.Смлин,Н.А.Клименко,О.Г.Швиденко,А.В.Синельникова, Л.В.Невинная. Химия и технология воды, 35, №1 (2013), 64-75.

5. N.A.Klimenko, L.V.Nevynna, Yu.V.Sydorenko, A.V.Synelnikova. Ozone: Science and Engineering, 28. N5 (2006), 295-302.

6. N.A.Klimenko, I.P.Kozyatnyk, L.A.Savchyna. water Res., 44, N18 (2010), 5316-5322.

7. Kozyatnyk I.P., Swietlik I., Raczyk-Stanislawiak, .Klimenko N., Nawrocki I. Water Sci. and Technology: Water Supply, (2014), 238-245.

8. Kozyatnyk I.P., Swietlik I., Raczyk-Stanislawiak, Dabrowska A., . Klimenko N., Nawrocki I. Chemosphere, 92 (2013), 1335-1342.

9. N.A.Kllimenko, S.Smolin, S.Grechanyk, V.Kofanov, L.Samoilenko. Colloids and Surfaces. A.: Physicochem. And Eng. Asp., 230. N 1-2 (2003), 141-158.

10. Н.А.Клименко, Е.А. Самсони-Тодорова, Л.А.Савчина, Л.К.Патюк. Химия и технология воды, 35, №4 (2013), 286-297.

FATE OF DRUGS IN THE BODY AND IN THE ENVIRONMENT

Kornélia Tekes[1], Huba Kalász[2]

[1]Department of Pharmacodynamics,
[2]Department of Pharmacology and Pharmacotherapy,
Semmelweis University, Budapest, Hungary
e-mail: drtekes@gmail.com

ABSTRACT

Drugs represent only a minor, however increasing amount of chemicals with potential adverse effects on the environment. Pharmaceutical (chemical) industry is strictly regulated by national and international acts and rules, so processes generating chemical wastes and/or hazards through industrial activities are under permanent and continous control limiting the release of chemicals into the environment.
Environmental toxicology is dealing with the fate and effects of chemicals in the environment on human health (environmental health toxicology), however ecotoxicology focuses on the effects of these compounds on ecosystems (wildlife, plants, natural watersystem). Compounds with environmental hazard have three common characteristics: they persist in the environment, have a tendency to accumulate in living organisms (bioaccumulation), and can significantly modify biochemical/metabolic processes in the cells.
Registered drug preparations on the market can be biologically active compounds of natural origin or xenobiotics. Their fate in the human body (metabolism) rarely can result in more active compound(prodrugs) and the metabolic product excreted is generally a compound with high hydrophilicity and without of biological activity.
Drugs applied by the people are available on medical prescription or can be freely bought (OTC) in pharmacies, moreover in some countries in many types of shops without medical advicing. Amounts of non-appropriately handled drugs in the waste shows that education of non- professional people should be necessary.
In the past environmental toxicology was characterized by retrospective hazard assessment. However nowadays prospective hazard assessment on the ecosystem seems to be an urgent global task of environmental toxicology.

In the broadest term the definition of „poison" denotes any substance that has the ability to impair normal physiological functions, can injure or kill living organisms. The process of „poisoning" has been long considered exclusively from the point of view of human beings and toxic exposures were categorized into „accidental", „unintentional" and „unaware" poisonings. Accordingly poisonings connoted clinical symptomatology. In a special branch of toxicology, namely „medical toxicology" the additional terms of „overdose" implies intentional toxic exposure (suicide or poisoners) and the term of „drug overdose" is used when a prescription drug or an OTC preparation is applied in a toxic dose or a combination of drugs become toxic in a drug-drug interaction process. Accidental poisonings are regrettably common in the households , e.g. when cleaners, polishes, drugs etc. are available for children (Domingos et al 2016, Kendrick et al, 2016). Nowadays it is a general obligation for chemical /pharmaceutical industry that a notice and the phrase „keep out of reach of children" must be written on the dangerous products, however proper education of the

family members should be more effective to avoid these accidents (Wynn et al 2016). The classical examples for „unintentional poisoning" are those cases, when elderly or children mix up e.g. candy with drug (Winston et al 2016, Pac-Kożuchowska et al 2016), so in the pharmaceutical industry safe packaging technology is an absolute requirement. The term „unaware poisoning" is an extremely complex group of poisonings involving all types of poisonings where the poisoned person(s) are lacking the proper information about the possibility of his/her endangering, are not informed about the dangerous situation, their education is insufficient on toxic compounds or on chemical or biological reactions that may impair normal physiological functions. Several of these infamous poisoning events („Minamata-bay disorder", „eosinophilia-myalgia syndrome", „gasping-baby syndrome" the Thalidomide disaster) are the classical cases.

The unfortunate story of the Minamata-bay disorder tragedy helped not only toxicologists, but industrial and political stakeholders as well as the general public to recognize that healthy surrounding of inhabitants is absolutely related to the chemical/biological reactions going on in the environment, there is a general interaction between the „players" in the living and the inanimate nature. From the beginning of the last century both „environmental health toxicology" (dealing with the adverse effects of environmental chemicals on human health) and „ecotoxicology" (focusing upon the effects of environmental contaminants upon ecosystems and constituents thereof) became branches of science advancing rapidly.

In the frame of „environmental toxicology" in the recent decade the quality of both the drinking water and natural waters became particularly important. In the European Community the Water Framework Directive (2000/60/EC) (WFD) played a crucial role in corroborate an integrated view on drinking water quality and it layed down essential quality standards at EU level, for which monitoring programmes have to be performed. The European Commission adopted in 2015 Comission Directive (EU) 2015/1787 amending Annexes II and III to the Drinking Water Directive. The amendments will give in the future an opportunity to monitor drinking water parameters at more appropriate frequencies. The Annex II provides an option to perform the drinking water monitoring in around 100,000 water supply zones in Europe in a more flexible way, provided a risk assessment is performed ensuring full protection of public health. It follows the principle of 'hazard analysis and critical control point' (HACCP) used already in food legislation, and the water safety plan approach laid down in the WHO Guidelines for Drinking Water Quality. These amendments will allow a better and more problem-oriented monitoring of small water supplies. The new monitoring and control system allows to reduce unnecessary analyses and to concentrate on those controls that matter. The European Commission published in December 2016 a Staff Working Document on the REFIT (Regulatory Fitness and Performance programme) Evaluation of the Drinking Water Directive 98/83/EC. The revision

of the overall Directive and the necessary Impact Assessment have been included in the Commission Work Programme 2017.

In many European countries as well as in the USA majority of drinking water is produced from groundwater sources. Groundwater supplies about one third of public water supply in the UK rising to about 80% of public supply in the south and south-east of England (Lapworth et al 2012), however in Hungary drinking water supply originates from more than 2-300 m deep soil layers (Záray Gy. 2016).These very deep and mostly artesian layer waters are free of contaminants including pharmaceuticals.

A permanent increase in sales of pharmaceuticals has been observed in all developed countries (in 2000, an average 9% increase was registered in European countries) that may result in an emerging organic groundwater contamination however emerging organic groundwater contamination can come from agricultural, urban and rural point sources. Such compounds have been found in groundwater(s) that were previously not detectable or known to be significant. It is obvious, that those pharmaceuticals can be easily detected in groundwaters that are OTC products, are used in huge amounts, their therapeutic dose is relatively high, show significant „first pass effect" and are relatively resistent chemical substances against degradation in the groundwater(s) (Bendz et al 2005).

Sensitivity of the analytical methods (GC–MS , HPLC–ESI–MS–MS , HPLC–MS–MS) determinig pharmaceuticals in environmental samples has been increased significantly in the recent decade enabling their analysis at trace levels (ng/l, µg/l) and investigation of their fate and transformation pathways, However not the concentration, but the therapeutic/toxic doses of the pharmaceuticals should be considered. Currently, analysis of the available data indicates that there is a substantial margin of safety between the very low concentrations of pharmaceuticals that would be consumed in drinking-water and the minimum therapeutic doses, which suggests a very low risk to human health. However environmental risk assessment studies must be performed for several pharmacologically active compounds and their metabolites and, especially, for mixtures of such compounds, because many pharmaceutical products are present in the environment simultaneously (Nikolaou et al 2007).

The primary sources of pharmaceuticals in the environment are human and animal excretion and disposal of unused products. The most appropriate approach to minimize the presence of pharmaceuticals in the environment and reduce human exposure is to prevent or reduce their entry into the environment. In the process of drinking water production from ground water(s) the three-step cleaning protocol (mechanical, biological and desinfection steps) is generally applied. Based on the recent data on the continously emerging amounts of organic groundwater contaminants in the groundwaters should be more than advantageous to determine biodegrability of pharmaceuticals (time to complete degradation by microorganisms used in treatment of groundwaters). Human metabolic pathways, metabolic transformations of a given pharmaceutical, fate of a drug in the human body is well documented before registration. However

information about the bioaccumulation of pharmaceuticals in biota or food webs is still limited (Oaks et al, 2004).

Significant decrease of pharmaceuticals into the environment can be achieved only through a combination of preventive measures, including enhanced communication to the public on rational drug use and disposal of pharmaceuticals , education for prescribers and systematic drug take-back programmes.

REFERENCES

1. Bendz D, Paxéus NA, Ginn TR, Loge FJ.Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden.J Hazard Mater. 2005 Jul 15;122(3):195-204
2. Boucher O, Muckle G, Ayotte P, Dewailly E, Jacobson SW, Jacobson JL. Altered fine motor function at school age in Inuit children exposed to PCBs, methylmercury, and lead.Environ Int. 2016 Oct;95:144-51.
3. Domingos SM, Borghesan NB, Merino MF, Higarashi IH.:[Poison-related hospitalizations of children aged 0-14 at a teaching hospital in Southern Brazil, 2006-2011]. Epidemiol Serv Saude. 2016 Apr-Jun;25(2):343-350
4. Kendrick D, Majsak-Newman G, Benford P, Coupland C, Timblin C, Hayes M, Goodenough T, Hawkins A, Reading R.: Poison prevention practices and medically attended poisoning in young children: multicentre case-control study. Inj Prev. 2016 Nov 4. pii: injuryprev-2015-041828. doi: 10.1136/injuryprev-2015-041828. [Epub ahead of print]
5. Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. Environ Pollut. 2012 Apr;163:287-303. Review
6. Nikolaou A, Meric S, Fatta D.Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal Bioanal Chem. 2007 Feb;387(4):1225-34
7. Oaks JL, Gilbert M, Virani MZ, Watson RT, Meteyer CU, Rideout BA, Shivaprasad HL, Ahmed S, Chaudhry MJ, Arshad M, Mahmood S, Ali A, Khan AA Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. Nature. 2004 Feb 12;427(6975):630-3.
8. Pac-Kożuchowska E, Krawiec P, Mroczkowska-Juchkiewicz A, Mełges B, Pawłowska-Kamieniak A, Kominek K, Gołyska D.Patterns of Poisoning in Urban and Rural Children: A Single-Center Study.Adv Clin Exp Med. 2016 Mar-Apr;25(2):335-40
9. Winston A B, Das Adhikari D, Das S, Vazhudhi K, Kumar A, Shanthi Fx M, Agarwal I. Drug poisoning in the community among children: a nine years' experience from a tertiary care center in south India.Hosp Pract (1995). 2016 Dec 27:1-7. doi: 10.1080/21548331.2017.1273734. [Epub ahead of print]
10. Wynn PM, Zou K, Young B, Majsak-Newman G, Hawkins A, Kay B, Mhizha-Murira J, Kendrick D. Prevention of childhood poisoning in the home: overview of systematic reviews and a systematic review of primary studies. Int J Inj Contr Saf Promot. 2016;23(1):3-28. Review
11. Záray Gy.: [Pharmaceutical contaminants in the drinking water] Élet és Tudomány 2016/01/27.

ENVIRONMENTAL IMPORTANCE OF PREPARATION AND STRUCTURE'S ANALYZES OF TRIVALENT CLAYS

E.M. Kovács[1]*, S. Harangi[2], E. Kuzmann[3], J. Kónya[1], N.M. Nagy[1]

[1]Imre Lajos Isotope Laboratory, Department of Physical Chemistry, University of Debrecen, Debrecen, 4010 P.O. Box 8, Hungary
[2]Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Agilent Atomic Spectroscopy Partner Laboratory, University of Debrecen, H-4032 Debrecen, Hungary
[3]Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, 1117 Budapest, Hungary
*e-mail: kovacs.eszter.maria@science.unideb.hu

ABSTRACT

REE-exchanged bentonites were prepared from Ca-bentonite (Istenmezeje, Hungary) by ion exchange in three consecutive washings with rare-earth solutions [1]. The structure of lanthanide-bentonites was primarily analyzed for environmental protection purpose. Scanning Eletronmicroscopy Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) studies showed even distribution of REEs and other components of bentonite. The natural bentonite and the rare earth exchanged bentonites were characterized by X-ray diffraction (XRD), which revealed the same mineral composition, and the increase of the basal spacing of montmorillonite from 1.465 (Ca^{2+}) to 1.577 nm (REE^{3+}). The d_{001} basal spacing of rare earth montmorillonite increases as the ion radius of the rare earth cation increases. The Fe^{3+}, and $REEs^{3+}$ amount on the bentonite were determined by X-ray-fluorescence spectrometry (XRF). The amount of exchanged REEs were determined by washing the REE-bentonite with 1M ammonium-acetate, and measuring the amount of REE released, using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). In most REE-bentonites, the quantity of the exchanged REE ions was about 80-90% of the cation exchange capacity (CEC) of the bentonite. In case of some rare earth bentonite (La^{3+}, Ce^{3+}, and Gd^{3+}), however, the sorbed quantity of lanthanum ions was higher that the cation exchange capacity. In case of lanthanum-bentonite, the rare earth quantity is as high as 136% of CEC. Moreover, the iron(III) content of lanthanum bentonite is less than that of the original Ca-bentonite.Mössbauer spectra of the La-, Ce-, and Gd-exchanged samples at 78 K revealed an unexpected magnetically split component that was absent from the Ca-bentonite [2]. This component may belong to interlayer Fe. We assume that the departure of positively charged iron ions from the lattice increases the negative layer charge and the cation exchange capacity. This can motivate the enhance sorption of lanthanum. This hypothesis is attempted to prove by molecular dynamic calculations.

INTRODUCTION

The important aspect of the interactions between rare earth elements (REEs) and clays in the environment is the storage or disposal of nuclear waste. Among clays, structure analyses of bentonites have high interest for industrial and environmental applications [3, 4, 5, 6, 7, 8]. The main mineral of the bentonite

is the layer silicate montmorillonite, which has a permanent negative charge because of isomorphic substitutions in the silicate lattice. The negative charge is neutralized by cations attracted to the interlayer space, which space becomes a "nano laboratory" where cation exchange takes place and sometimes modifies the properties of the bentonite.

The natural interlayer cations (mainly sodium and calcium) may be exchanged by rare earth ions. Rare earth ions, can be applied as geological indicators. They will indicate the origin of the rock, differentiation of the origin magma, extraction of certain minerals and the rate of the chemical weathering [9, 10]. Moreover, lanthanoid ions model interactions between soil and transuranium ions or lanthanide cations produced during the fission of ^{235}U in nuclear power plants [11].So the studies on REE-clay interactions may be eminently useful in evaluating the adequacy of proposed sites for the geologic disposal of nuclear waste.

In this work, the preparation and properties of all REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) modified bentonites (except the radioactive promethium) will be discussed. REEs are used in high concentration, and REE-bentonites are produced by three cation exchange processes. The structure of these REE-bentonites is studied by XRD, XRF, SEM-EDX, complexometric titration, ICP-OES and Mössbauer-spectroscopy. The results can prove the suggestion by Coppin et al. [12], Wu et al. [13], and Tertre et al. [14] on the intercalation of REE ions in the interlayer of smectite. In addition, information will be shown on the structural parameters of trivalent lanthanide cation exchanged bentonites. Furthermore, a surprising information studied about the structural Fe, which is oppose to the studies of Evgeny et al. [16], and Stefani et al. [15] that during cation exchange procedure no other crystalline phase formed but octahedral Fe may moves into interlayer phase.

Table 1. ***Comprehensive table of the last 10 years' literature on modified bentonites***

Who, When	Clay	Experimental	Methods	Conclusion
Coppin *et al*., 2002	Kaolinite, Na-montmorillonite	Lantanoids sorption	XRF- LOI[1], ICP-MS[2] , X-ray diffraction (XRD)	The HREEs[3] being more strongly sorbed than LREEs[3].
Tertre*et al*., 2006	Kaolinite, Na-montmorillonite	Eu^{3+} sorption	TRLFS[4], DLM (diffus layer modell)	An outer-sphere complex is dominant under acidic conditions-> be exchanged with the interlayer cations of the clay mineral. In the other hand an inner-sphere complex, is predominant at higher pH-> bound onto the edges of the particles.
Wu *et al*., 2012	Magnetic Gaomiaozi (GMZ)-Bentonite-> Na-montmorillonite	La^{3+}, Eu^{3+}, Yb^{3+} sorption	Complexometric titration, wide X-ray diffraction (WXRD), FTIR[5], scanning electron microscopy (SEM), zeta potential, N_2 adsorption–desorption isotherms, Magnetization measurement	The magnetic nanocomposite is less efficient than the original bentonite in removing lanthanide ions.
Evgeny*et al*., 2012	FEBEX and MX80 bentonites	Mixed La-Lu sorption	Batch sorption and desorption, XRD, SEM-EDX[6], ICP-OES[7], Langmuir- model	With higher Ln^{3+} concentration, the positive effect on the increase in the lanthanide sorption was overcome by the smectite degradation induced by the presence of Fe.
Stefani *et al*., 2014	Ca-montmorillonite-> La-montmorillonite	Stability on high pressure (HP) and on high temperature (HT)	XRD, SEM-EDX, FTIR	The La-smectite is stable at HPHT, and the structure becomes La-muscovite-like.

[1] *XRF-LOI: X-ray fluoresscense spectrometry with loss-on-ignition correction*
[2] *ICP-MS: Inductively coupled plasma-mass spectrometry*
[3] *HREE, LREE: Heavy-, low rare earth elements*
[4] *TRLFS: Time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy*
[5] *FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy*
[6] *SEM-EDX: Scanning electron microscopy - energy dispersiv ex-ray specroscopy*
[7] *ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*

EXPERIMENTAL

The Ca-bentonite starting material was obtained from Istenmezeje, Hungary, and was characterized with respect to its mineralogy and cation exchange capacity (CEC). Elementalanalysis of the original Ca-bentonite resulted in the following

composition: 73.29 % SiO_2, 18.71 % Al_2O_3, 2.98 % Fe-oxide, 1.54 % CaO and 3.48 % MgO. The mineral composition was determined by X-ray diffraction (intensity of the basal reflection) and thermoanalytical (based on mass loss upon heating) measurements, which show 71 % montmorillonite content. The other constituents were: 12 m/m% cristobalite, opal CT, 8 m/m% illite, 4 m/m% quartz, 3 m/m% kaolinite, and 2 m/m% calcite. The basal space d_{001} of montmorillonite was 1.465 nm showing the dioctahedral character of the smectites.The CEC, as determined by the ammonium acetate method [17], was 81 mmol/100 g for monovalent cations.

The REE-bentonites were prepared from the starting bentonite material described above and from REE-oxides as follows. The oxides of REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) were dissolved in concentrated HCl resulting REECls and the excess HCl was evaporated at 80°C for about 2 h 35 mins on a heating plate. The remained chlorides of REEs in the bottom of the beaker were dissolved in water. REEs were precipitated in their carbonate forms using ammonium carbonate. After filtering, the REE-carbonates were dissolved in a known amount of 0.1 mol dm^{-3} $HClO_4$ to produce a stock solution (~50 cm^3, pH=5-5.5, ~ 0.1 mol dm^{-3}) for use in the cation exchange procedure described below. This REE-perchlorate solution (~ 50 cm^3, pH=5-5.5, ~ 0.1 mol dm^{-3}) was used in the ion-exchange procedure. The REE concentration was measured by complexometric titration.

REE-bentonites were produced by suspending 2 g Ca-bentonite starting material in 20 cm^3 of the REE-perchlorate solution prepared above. The suspension was stirred for 5 h at room temperature (25°C), then the supernatant was decanted and saved for elemental analysis, and the cycle started again. Altogether, the ion exchange procedure was carried out 3 times. At the end of the preparation, the REE-bentonites were washed with tridistilled water, then air-dried.

To check some surprising results, lanthanum-bentonite was prepared at different concentration of the REE perchlorate solution (0.1-0.2 $moldm^{-3}$) and temperatures (0°, 10°, 25°, 30°, 40°C).

Supernatants collected during the cation exchange procedure above were analyzed for Ca and REE cations using complexometric titration. Briefly, these cations were titrated with ethylenediamintetraacetic acid (EDTA), using murexid and xilenolorange, respectively, as indicators [18].

XRD diffractograms were recorded using a Philips PW1710 powder diffractometer equipped with a CuK_α source and a graphite monochromator. XRF analyses were obtained with an energy dispersive X-ray fluorescence system. The parts of the system were: radioactive source (185MBq ^{241}Am), Si(Li)detector with 20mm^2surface, 3.5 mm evaporated layer, Canberra DSA 1000 digital spectrum analyzer, Canberra Genie 2000 3.0 spectroscopy software. SEM-EDX measurements were performed with a scanning electron microscope (Hitachi S4300

CFE). The oxidation state and coordination environment of Fe were determined by Mössbauer spectroscopy, as described by Kuzmann*et al.* [2]. The amount of exchanged REEs were determined by washing the REE-bentonite with 1M ammonium-acetate, and measuring the amount of REE released, using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (Agilent ICP-OES 5100 SVDV).

After the lanthanum cation exchange and measuring the modified samples, an interesting result were recorded: the modification of bentonite reduced the Fe content. A question arised, "where can Fe^{3+} be?". To answer this question, supernatants (solution phases) after the ion exchange processes were refilled in other sample holders then the original sample holders were washed by 20 cm^3 0.004 M HCl. The washing solution (HCl) was chosen to solve the Fe^{3+}, if it is in FeO-OH form on the wall of the sample holder. 1 cm^3 washing solutions were dried at room temperature (25°C) in a plastic sample holder with a thin plastic foil on the bottom. After a few days, the dried liquid phases were measured for Fe by XRF.

RESULTS AND DISCUSSION

The progress of ion exchange to produce REE-bentonites through three consecutive washing steps with 0.10 M REE^{3+} solution was monitored by complexometric titration of the supernatant liquid phase following each washing step. The concentration of Ca^{2+} in the supernatant solutions was high after the first and second washings, but was low after the third washing. From the concentration of the supernatant solutions, we calculated the calcium quantity leaving bentonite and at the same the calcium quantity of bentonite remaining after each exchange (Table 2). After the 1st exchange, 7.7% of the calcium content of the Ca-bentonite starting material remains on bentonite (a mean value for all prepared REE-bentonites which were very similar), this value is 0.6 and 0.05 %, respectively, are after the 2nd and 3rd exchanges. More washes were not needed because after the third wash as low as 0.05% of the Ca content remained on bentonite.

Table 2. ***Ca^{2+} ion concentration after ion exchange procedure in the solid phase***

Ca-bentonite (starting material of exchangeg)	8.10E-04	mol/2g	%, of Ca content of Ca-bentonite starting material
Ca^{2+} ion concentration after 1st exchange on bentonite	6.24E-05	mol/2g	7.7
Ca^{2+} ion concentration after 2nd exchange on bentonite	4.91E-06	mol/2g	0.6
Ca^{2+} ion concentration after 3rd exchange on bentonite	4.10E-07	mol/2g	0.05

The REE content of in the REE-exchanged bentonites measured by XRF (Table 3). Many (8) REE cations (Table 3) failed to saturate completely the cation exchange capacity of the bentonite, the lowest value is 77% of CEC for Er. The sorption of some light rare earth cations, such as La, Ce, and Gd, however, ex-

ceeded the CEC by as much as 136%. To check this high sorption, experiments were carried out with La^{3+}: the cation exchange process was repeated under seven different conditions where the temperature and the initial concentration of La^{3+}-ion differed. The results show that the sorbed lanthanum quantity increases as the initial lanthanum concentration of the solution and the temperature increases. At the highest concentration and temperature, as high as 136 % of CEC is obtained suggesting the formation of new sorbed species at elevated temperature (Table 3).

Table 3. ***REE^{3+}-ions concentration on bentonites***

REE^{3+}-ions	Initial $REEClO_4$ concentrations [mol/dm^3]	Temperature of preparations, (°C)	REE concentrations [mol/g]	REE content related to CEC, (%)
La	0.2	0	3.5E-04	131
	0.2	10	3.6E-04	133
	0.1	25	2.9E-04	107
	0.1		2.7E-04	100
	0.2		3.6E-04	134
	0.2	30	3.7E-04	135
	0.2	40	3.8E-04	136
Ce	0.1	25	2.9E-04	106
Pr	0.1	25	2.7E-04	101
	0.1		2.2E-04	81.5
	0.1		1.9E-04	68.9
Nd	0.1	25	2.8E-04	102
	0.1		2.5E-04	93
Sm	0.1	25	2.5E-04	93.7
Eu	0.1	25	2.9E-04	106
	0.2		3.4E-04	126
Gd	0.1	25	3.1E-04	115
	0.1		3.1E-04	116
	0.1		2.4E-04	87.4
Tb	0.1	25	2.2E-04	83
Dy	0.1	25	3.1E-04	113
	0.1		2.6E-04	94.8
Ho	0.1	25	2.8E-04	104
Er	0.1	25	2.1E-04	77.4
Tm	0.1	25	2.1E-04	79.3
Yb	0.1	25	2.9E-04	107
Lu	0.1	25	2.3E-04	83.7

At the same time, the iron content of lanthanum exchanged bentonites was determined by XRF (Table 4). We found that Fe concentration was decreased after the exchange with lanthanum ions compared to the Fe content of the Ca-bentonite starting material.

Table 4. ***The amount of La, and Fe concentration in case of 200 mg of raw, and modified materials***

	La	Fe
	mol/200mg	
Ca-bentonite (starting material)		8.1E-05
La exchanged bentonite (1) prepared with 0.2 M initial solution and at 25°C	7.2E-05	3.5E-05
La exchanged bentonite (2) prepared with 0.1 M initial solution and at 25°C	5.6E-05	1.6E-05

In the SEM-EDX spectrum of La-bentonite (Figure 1), the lack of peaks characteristic of Ca and the appearance of La peaks strongly indicate that all Ca has undergone exchange by La.

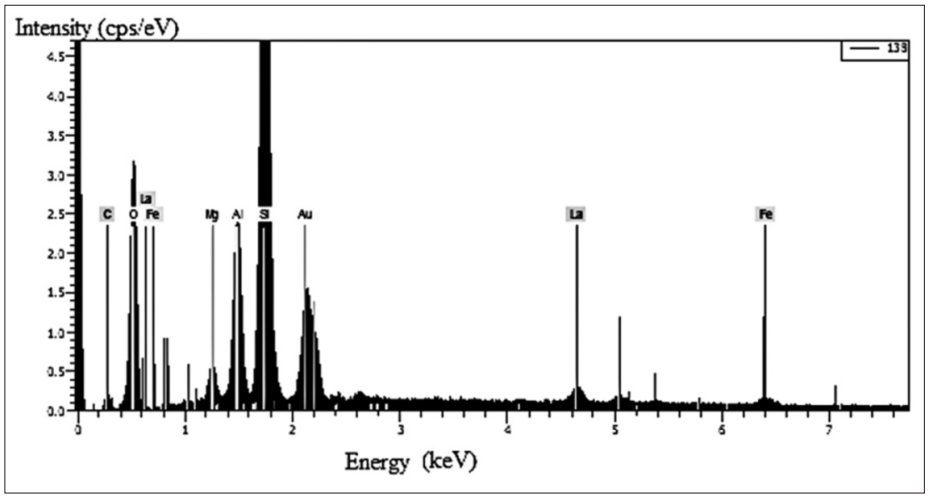


Figure 1. ***SEM-EDX spectrum of La-bentonite [2]***

Similar results were also obtained in case of Ce and Gd-bentonites, indicating successful cation exchange, but for the rest of REE bentonites 0.09 atomic% of Ca^{2+} have remained in the structure.

Elemental distribution maps obtained by SEM-EDX showed the homogeneous distribution of the rare earth ions in these bentonites (Figure 2). The detection limit of this method is about 1000 ppm, which is 0.1 wt%, and this is the minimum amount which is measurable. Standard deviations (RSD) were within acceptable limits for quantitative EDX analysis (< 12 %). The method was used to see the elemental distribution map only in case of REEs and Fe, but at the same time the method was able to analyze quantitatively also. In this way, we could compare the

results of both method (XRF and SEM) characterizing the REE and Fe concentration of bentonites.

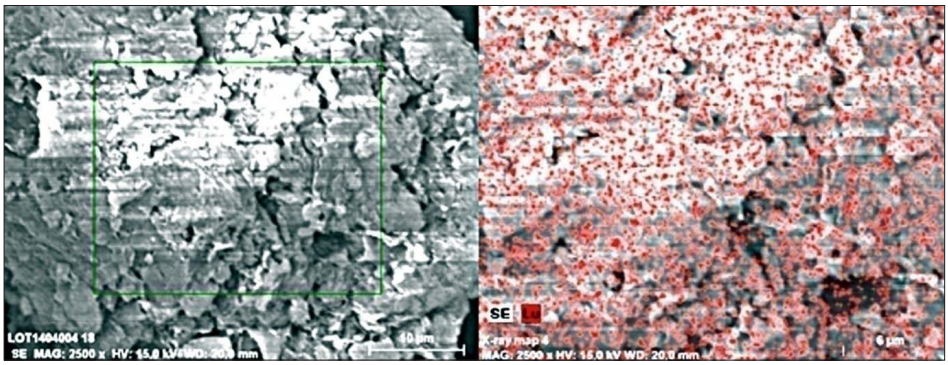


Figure 2. ***SEM-EDX distribution map of Lu-bentonite***

Rare-earth concentration values measured by SEM-EDX and XRF are compared for selected samples (Table 5). La-, Ce-, and Gd-bentonites were chosen for SEM measurement because of higher sorption than CEC, and Lu-bentonite because the quantity of the exchanged ions was similar to the other REE-bentonites.

Table 5. ***Rare earth concentration of bentonites, measured by SEM-EDX and XRF [2]***

	REE concentrations [mol/g]	
Rare earth-bentonite	XRF	SEM
La-bentonite	2.9×10^{-4}	3.0×10^{-4}
Ce-bentonite	2.8×10^{-4}	3.1×10^{-4}
Gd-bentonite	3.1×10^{-4}	2.7×10^{-4}
Lu-bentonite	2.2×10^{-4}	2.1×10^{-4}

The rare earth ion concentrations are near or sometimes higher than cation exchange capacity (2.7×10^{-4} mol/g for trivalent ion) except Lu exchange bentonite (see also Table 2). These two analytical methods gives similar quantitative information within the error limit (±2%).

The slight differences between the rare earth content measured by the two methods can be attributed that SEM-EDX studies the surface while XRF provides information on the bulk. The extreme high concentration data exceeding CEC indicate that rare earth cations can be also incorporated at sites different from those which are in the interlayer space (cation exchange sites).

XRD patterns of original Ca-bentonite and selected REE-bentonites are depicted (Figure 3). The diffraction patterns of all rare earth substituted bentonites are quite similar to each other, reflecting that no essential changes occur in the crystal structure and in mineral composition upon the rare earths incorporation in the bentonite. This result is consistent with that reported previously for the La-substitution [15].

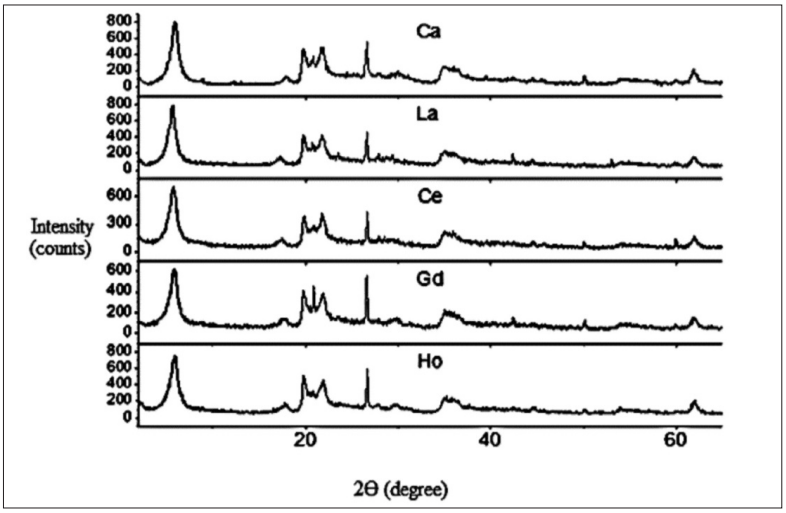


Figure 3. ***XRD patterns of original Ca-bentonite and some (La, Ce, Gd, Ho) rare earth bentonites [2]***

In the same time, the differences observed in the corresponding peak positions in the XRD patterns of REE-montmorillonites indicated a change in the d_{001} basal spacing with different rare earths (Figure 4). The difference in the basal spacing between La and Ca montmorillonites is similar to (even somewhat higher) that reported in Stefani *et al.* [15].

Trivalent rare earth ions' basal spacing d_{001} is bigger than with divalent calcium ion (Figure 4); the REE^{3+}-montmorillonite samples were measured three times within an acceptable error limit (±20%).

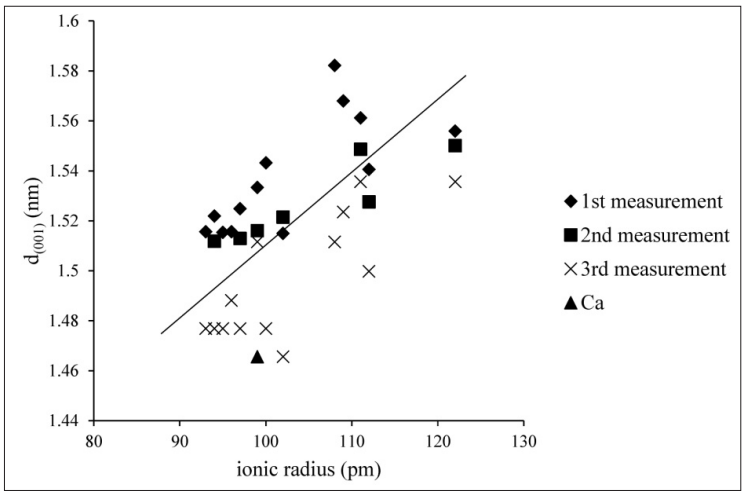


Figure 4. ***The increase of d_{001} basal spacing of rare earth montmorillonites compared to the Ca-montmorillonite***

The d_{001} basal spacing decreases from La (1.577 nm) to Lu (1.479 nm) (Figure 4). The increase of d_{001} basal spacing of rare earth montmorillonites compared to that of Ca-montmorillonite indicates the successful incorporation of rare earth cations into the interlayer space and confirm the successful cation exchange, but it does not say how complete it was.

As mentioned earlier there are some REE^{3+}-ions (La, Ce, Gd) which are sorbed in a higher degree than CEC (Table 3). This observation suggests that these rare earth ions may be also bounded in other sites than montmorillonites interlayer. The question arises: 'What kind of other sites can be present in bentonite?'. A possibility can be that the octahedral iron atoms move into the interlayer space, leaving place for the accommodation of rare earth ions. This idea is an agreement with our previous work [2, 19] where we observed that during the formation of lanthanide-bentonites some of the octahedral iron ions moves into the interlayer space, thus providing an empty spot in the crystal lattice which can accommodate rare earth ions.

Natural Ca-bentonite and La-bentonites were washed by ammonium acetate, and the supernatants were measures by ICP-OES for La and Fe. After the washing, solid phases were also measured by XRF for Fe, and La (Table 6).

Table 6. ***The amount of Fe and La concentration in solid and liquid phase after washing by ammonium acetate***

	Fe			La		
	solid	liquid	∑solid, liquid	solid	liquid	∑solid, liquid
	mol/200mg	mol/20ml		mol/200mg	mol/20ml	
Ca-bentonite (starting material)	7.4E-05	9.6E-07	7.5E-05	–	–	–
La exchanged bentonite (1) prepared with 0.2 M initial solution and at 25°C	3.5E-05	1.4E-08	3.5E-05	5.1E-07	7.6E-05	7.6E-05
La exchanged bentonite (2) prepared with 0.1 M initial solution and at 25°C	1.6E-05	<LOD	1.6E-05	5.2E-07	5.0E-05	5.0E-05

Ammonium acetate practically washes out the lanthanum from the bentonite. The mass balance shows 5%, and 11 % differences, respectively, for the two samples (7.2e-5 and 7.6e-5 mol, and 5.6e-5 and 5.0e-5 mols, respectively, (Tables 4 and 6).

Only 1.3 % of the total iron can be washed out by ammonium acetate from natural Ca-bentonite; this quantity can be present in other iron minerals or maybe in the interlayer space. The remaining 98.7 % iron are in the octahedral position of crystal lattice.

After lanthanum cation exchanged, the iron quantity of the solid phase decreased in a high degree (Table 6). At the same time, the iron quantity in the solution during the ammonium acetate washing is only very low (0.4 % of the total iron content or less than detection limit). For this reason, the missing iron had to look for.

The sample holder used for the lanthanum ion exchange was analysed and we found the missing iron in the HCl solution by which the sample holder was washed. As shown from the mass balance of iron (Table 7), the sum of the iron content in the lanthanum-bentonite, the liquid of ammonium acetate washing, and the HCl solution washed from the sample holders used for the cation exchange well agree with the total iron content of Ca-bentonite (8.0e-5 and 8.6e-5 mol for the two lanthanum-bentonites, respectively and 8.1e-5 mol for Ca-bentonite).

Table 7. ***The amount of Fe concentration, after washing the La-bentonite by ammonium acetate, insolid phase, liquid phase, and washed up from sample holders***

	Fe			
	solid	liquid	Washed up from sample holder	∑ solid, liquid, washed up from sample holder
	mol/200mg	mol/20ml	mol/20ml	mol/20ml
La exchanged bentonite (1) prepared with 0.2 M initial solution and at 25°C	3.5E-05	1.4E-08	4.6E-05	8.0E-05
La exchanged bentonite (2) prepared with 0.1 M initial solution and at 25°C	1.6E-05	<LOD	7.01E-05	8.6E-05

The differences are below 6 %. Considering the complicated chemical procedures, this error can be acceptable.

CONCLUSION

Rare earth bentonites were prepared from Ca-bentonite by three consecutive ion exchanges. The successful exchange was proved by complexometric titration, XRD, XRF, and SEM-EDX measurements.

The d_{001} basal spacing of montmorillonite changes during the exchange of divalent calcium ions to trivalent rare earth cations. The ion exchange of divalent cation to trivalent ones leads to an increase in the basal spacing, similarly to other trivalent cations. Thus, the growth of basal spacing confirms the ion-exchange.

Some of the REE ions (La, Ce, Gd) showed extreme values of sorption. For La-bentonite, Mössbauer spectroscopic studies [2] show that during the formation of lanthanide-bentonites a part of the octahedral iron atoms can move [19] into the interlayer space, leaving place for the accommodation of rare earth ions.

Iron quantiy of lanthanum-bentonite is less than that of Ca-bentonite. During the lanthanum cation exchange process, the missing iron was found on the wall of the supernatant holder.

The conclusion is that lanthanum ions can somehow supersede iron from the octahedral positions of crystal lattice. XRD patters, however, show the montmorillonite structure unchanged. We assume that the departure of positively charged iron ions from the lattice increases the negative layer charge and the cation exchange capacity. This can motivate the enhance sorption of lanthanum. This hypothesis is attempted to prove by molecular dynamic calculations.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank to P. Kovács-Pálffy, P. Kónya, F. Kristály and E.E. Baradács for contribution in this research.

We acknowledge the Agilent Technologies and the Novo-Lab Ltd. (Hungary) for providing the ICP-OES 5100.

This work was supported by the EU and co-financed by the European Regional Development [GINOP-2.3.2-15-2016-00008]; the Hungarian National Research, Development, and Innovation Office [NKFIH K 120265].

REFERENCES

1. N.M. Nagy, E.M. Kovács, J. Kónya: Ion exchange isotherms in solid - electrolyte solution systems, J RadioanalNuclChem308**:**(3) (2016) 1017-1026.
2. Kuzmann, E., Singh, L.H., Garg, V.K., Oliveira, de A.C., Kovács, E. M., Molnár, Á.M., Homonnay, Z., Kónya, P., Nagy, M. N., and Kónya, J., Mössbauer study of the effect of rare earth substitution into montmorillonite, Hyperfine Interact. 237:(1) (2016) 1-8.
3. Murray, H.H., Applied Clay Mineralgy - Occurrances, processing and application of kaolins, bentonites, plagyorskite-sepiolite, and common clays, 1st edition, Chapter 6: Bentonite Applications, Elsevier, 2, (2007), pp. 111-130.
4. Bhart, T.V. and Sridharan, A., Prediction of compressibility data for highly plastic clays using diffuse double-layer theory, Clays Clay Miner. 63 (2015) 30-42.
5. Vasilyeva, M.A., Gusev, Y.A., Shtyrlin, V.G., Greenbaum, A., Puzenko, A., Ben Ishai, P., and Feldman, Y., Dielectric relaxation of water in clay minerals, Clays Clay Miner. 62 (2014) 62-73.
6. Nagy, N.M., and Kónya, J., Interfacial Chemistry of rocks and soils, Chapter 2: Interfacial Processes in Geological Systems Studies on Montmorillonite Model Substance, CRC Press, (Taylor and Francis Group), New York, USA, 148, (2009), pp. 83-117.
7. Kaufhold, S., Grissemann, C., Dohrmann, R., Klinkenberg, M., and Decher, A., Comparison of three small-scale devices for the investigation of the electrical conductivity/resistivity of swelling and other clays, Clays Clay Miner. 62 (2014) 1-12.
8. Heuser, M., Weber, C., Stanjek, H., Chen, H., Jordan, G., Schmahl, W.W., and Natzeck, C., The interaction between bentonite and water vapor. I: examination of physical and chemical properties, Clays Clay Miner. 62 (2014) 188-202.

9. McDonough, W.F. and Sun, S.-s.,The composition of the Earth, Chem. Geol. 120(1995) 223-253.

10. Moyen, J.-F., High Sr/Y and La/Yb ratios: The meaning of the "adakitic signature", Lithos 112 (2009) 556–574.

11. Lesnov, F.P., Rare Earth Elements in Ultramafic and Mafic Rocks and their Minerals: main types of rocks. Rock-forming minerals. Chapter 6:Indicator properties of rare earth elements and their role in studies of genesis of rocks and minerals from mafic-ultramafic complexes, CRC Press, (Taylor and Francis Group), New York, USA, (2010), pp. 513-532.

12. Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., and Loubet, M., Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, Chem. Geol. 182(2002) 57–68.

13. Wu, D., Zhu, C., Chen, Y., Zhu, B., Yang, Y., Wang, O., and Ye, W., Preparation, characterization and adsorptive study of rare earth ions using magnetic GMZ bentonite, Appl. Clay Sci. 62–63(2012) 87–93.

14. Tertre, E., Berger, G., Simoni, E., Castet, S., Giffaut, E., Loubet, M., and Catalette, H., Europium retention onto clay minerals from 25° to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling, Geochim. Cosmochim. Acta 70(2006) 4563–4578.

15. Stefani, V.F., Conceicao, R.V., Camiel, L.C., and Balzaretti, M.L., Stability of lanthanum-saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions, Appl. Clay Sci. 102 (2014) 51–59.

16. Evgeny, G., Alba, M.D., Santos, M.J., and Vidal, M., Effects of the presence of Fe (0) on the sorption of lanthanum and lutetium mixtures in smectites, Appl. Clay Sci. 65–66(2012) 162–172.

17. Richards, L.A., Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. - U.S. Department of Agriculture, (Soil and Water Conservation Research Branch, Agricultural Research Service), Agricul. Handbook No 60, (1957).

18. Schwarzenbach, G., Complexometric titrations, Methuen and Co., UK, 45, (1957), pp. 10.

19. Kuzmann, E., Garg, V.K., Oliveira, de A.C., Singh, L.H., Pati, S.S., Kónya, P., Nagy, M.N., Kónya, J., Kovács, E.M., Molnár, A.M., and Homonnay, Z., Preliminary report on the Mössbauer study of pH dependence of iron-intercalation in montmorillonite in the frame of project on A127/2013, (2015).

ECONOMICAL AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY RECYCLING PROCESS OF COMMUNAL WASTE WATER SLUDGE

Dr. Habil. Ivan Raisz, Ivan Raisz, Dr. Sándorné Dr. Ildikó Raisz

ENVIRO-PHARM Ltd.
H-3561 Felsőzsolca Gózon Lajos u. 4.
e-mail: enviro-pharm@chello.hu

ABSTRACT

The communal waste water sludge cannotbe deposited by actual environmental law. Being burnt with fossils or biomass waste to get it harmless needs considerable fuel consumption and causes air pollution.We compare the environmental impacts of alternative treatment methods of sewage sludge. From these possibilities the best solution is the incineration with preliminary drying according to our LCA calculation.

INTRODUCTION

The sludge of communal waste water can be deposited in the fields only occasionally by actual law because of environmental load. Being burnt with fossils or biomass waste to get it harmless needs considerable fuel consumption and causes air pollution.

Waste-water, especially communal wastewater, contains pathogens which can cause disease spread when not managed properly. The primary objective of any wastewater project must therefore be to minimize or eliminate potential health risks. During any part of treatment, transport or application of sewage sludge, you can be exposed to materials that can cause diseases. Exposure to sewage involves potential intake of pathogens, toxins, pharmaceutical residuesand industrial wastes.

Waste-water workers may be exposed by inhalation of aerosol and gasses, by dermal contact and by ingestion.

We compare the environmental impacts of alternative treatment methods of sewage sludge. The main processes are the incineration, agricultural land application, or landfilling. From these possibilities the best solution isthe incineration with preliminary drying according to our LCA calculation.

We developed this process for 15-20 thousand population equivalent. The dry matter between 18-22% needs a complex treatment.

THEORETICAL BASIS

Main feature of our process is drying the sludge up to 95-99% dry material content in a new spiral significantly developed in heat and component transfer, after being centrifuged or dried else. The dry sludge made this way has a heat value of 16-19 MJ/kg.

Processes nowadays are partly made as a partial composting mixed with biomass, and as a lignite class fuel it can be used in power plants. As a result already during composting considerable CO_2 gets into the air and in case of soft stem biomass halogen combines with a huge amount of dioxin.In other processes it is dried through external heating using fossil fuel, and then it is used in cement or brick production or other places. Exhaust gas cleaning is also here restricted to removing ashes.

Point of our process is, we do not use added fuel to remove moisture (in starting period we use storaged dry matter), but we use the thermal energy of flue gas heat of dried sludge in our new dryer in order to remove moisture content from sludge.Basic technological part of ourboth processes is the special, new spiral signi-ficantly developed in heat and component transfer.Waste water sludge with high moisture content is transferred in a special spiral system in reverse-current, that has an outer covering (Figure 1).

Parallel to sludge movement direction we pump the air into the dryer, that will be even hotter thank to temperature gradient, and that is even wetter at balance temperature of sludge. The constantly disturbed surface helps achieving shorter fulfilling time and higher efficiency. Ex-haust gas takes steam as a drying gas, from that water is condensed, cleaning it from conside-rable quantity of gas contaminations. In a filled tower we wash it with cleaned waste water. Washing and condensing liquid will be led back to purifier. By our experiments surplus sludge has to be centrifuged with settled sludge after coming in to achieve an effective drying and has to be fed up into the dryer.

What is the driving force? We can see it in Table 1. With reverse-currentof steam and sludge and dryer gas (air) mixture results a goodheat transfer on the wall, and with warming sludge and inert gas hasgrowing water concentration.

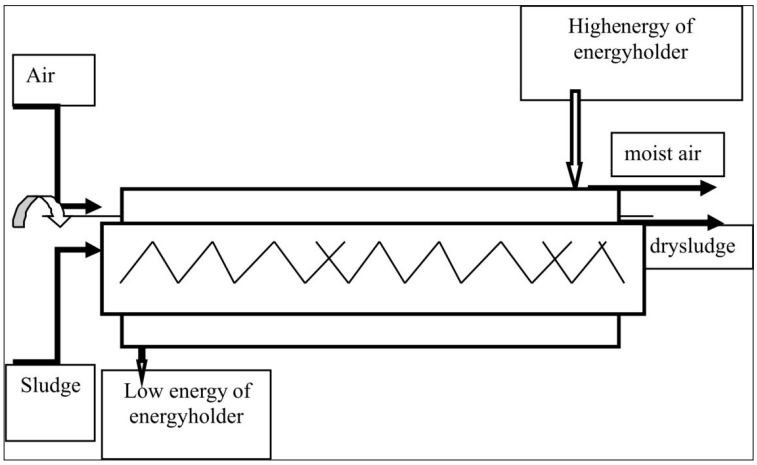


Figure 1. ***Basic flow chart of dryer***

Table 1. ***Driving force vs. sludge temperature***

Sludge temperature, °C	Tension of water- p_{wi}, kPa	DryingforceΔp,kPa	Balanced Waterin air, kg/air kg
20	2,34	0,478	0,0033
40	7,38	5,508	0,036
60	19,93	18,058	0,138
80	47,37	45,498	0,523
90	70,12	68,248	1,356
100	101,33	99,458	29,45

Theoretical flow chart is shown in Figure 2. The first step in process is the sedimentation of sludge. After it the solid part concentration grows to 20-25%in dewatering process (by pressure filtration or centrifugal).

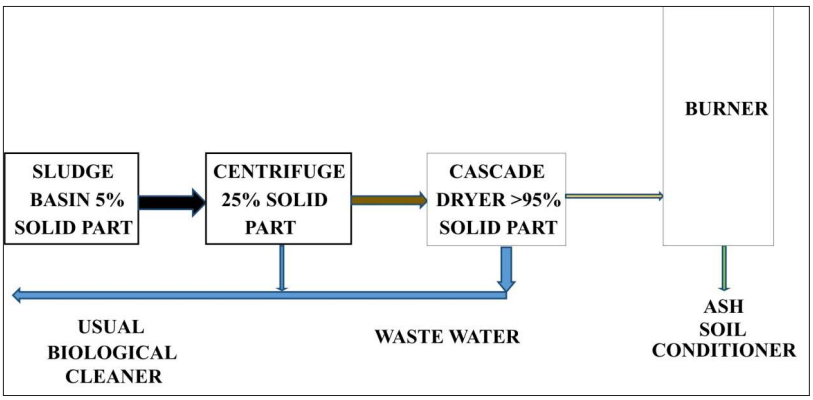


Figure 2. ***Theoretical flow chart in sludge handling***

This sludge is the raw material of our process. In this process we use three steps: pre-drying, diffusion part and drying. The working parameters are shown in Table 2. Frequency of feeder: 40 Hz, Temperature: °C, PB gas: 2.5 m^3/h, Cold flue gas flow 2050 m^3/h, Dryer air flow 280m^3/h.

Table 2. ***Working parameters in system***

sludge in kg/h	sludge T2	sludge out T5	dryer air out T1	flue gas burner T4	used flue gas to chimney T3	condensed water kg/h	sludge produced kg/h	sludge dry matter
100	17	110	115	330	65	22	20.5	97.6%
100	17	105	110	340	70	22.2	20.4	98.0%
100	18	110	112	335	72	21.5	20.7	96.6%
100	18	108	113	330	68	23	20.5	97.5%

Heating value of used PB gas:250 MJ/h, heating value of produced dry sludge:367 MJ/h. **Excsess energy inprocess: 127 MJ/h, 35.2 kWh.**

COMPLEX TREATMENT OF SLUDGE IN SMALL WWTP

Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land are in Final Report ec.europa.eu/environment/waste/sludge underlined, developments related to climate change policy and renewable energy will also influence sludge management: they increase attention on mitigation of greenhouse gas emissions and we recognise additional benefits of sludge applications to soils. There will be an increased treatment of sludge with energy recovery directly from sewage sludge using flue gas from burning of dry sludge.

The proposed solution is based on developing an energy efficient process, drying of municipal sewage sludge and burning the dryed municipal sewage sludge, into usefulsoil conditioner material. As it can be seen in Figure 3, in this case the energy carrier is the hot flue gas from combustor.

THE DRYING PROCESS OPTIMISATION

The raw material is the output of small WWTP in Sajószentpéter, NE Hungary. The waste water flow is 2500 m^3/day and the produced sewage sludge contains 14-20% dry matter (Dry Solid, later DS), reached with coagulation and textile pressure filter.

We will increase the DS of raw material with other coagulant and optimised pressure filter.

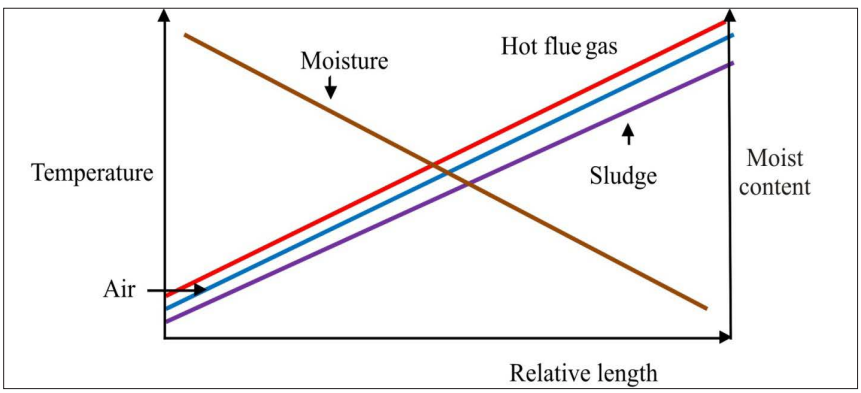


Figure 3. ***Parameter effects with hot flue gas***

For modelling the heating process we used hot flue gas from PB gas burning. The planned capacity of the dryer system is 1000 t/year sludge with 20% DS. We use a two-step drying system. The pre-dryer system capacity is 140 kg/h (with 20% DS), the end-dryer capacity is 70 kg/h (with 40% DS). For increasing efficiency, after pre-dryer we applied the diffusion part, for water diffusion from inner of particle to the surface. We determined the maximum temperature of heater flue

gas (without auto burning of dry matter) and efficiency of different parts of the whole technology. With the diffusion part there is time for water diffusion from interior of grains to surface in pre-dryed sludge. The result is a shorter end-dryer construction. We present a simplified flow chart with measuring points for PLC system in Figure 5.

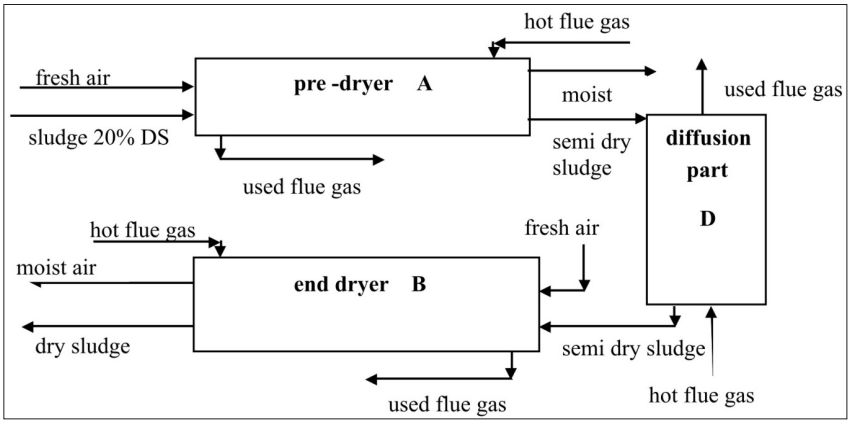


Figure 4. ***Material flow charts with hot flue gas***

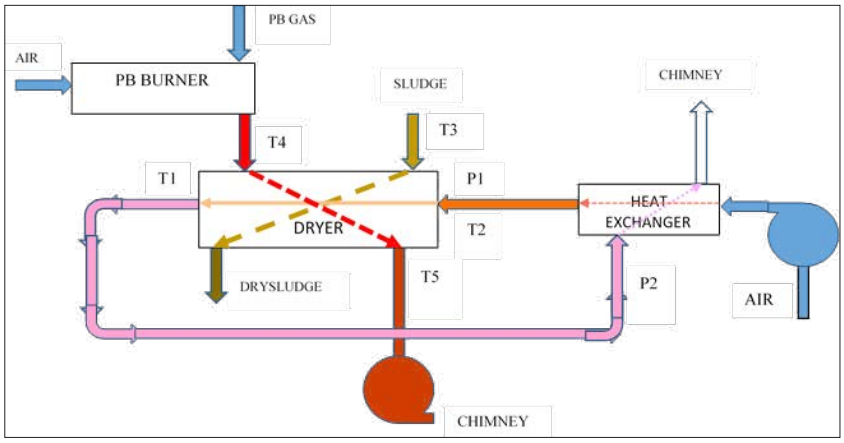


Figure 5. ***Simplified flow chart with measuring points for PLC system***

ENERGY EFFICIENCY

Planned capacity of sewage sludge of 20% dry matter content is 1000 tons / year, which is already available with the existing technologies as dehydrated sludge. The average mass flow of dry sludge obtained is 28 kg/h.

The average calorific value of dried sludge is 18 MJ / kg, calorific value of the dried material in 504 MJ/h. The raw material needed to heat and evaporate the water grants a heat flow of 296 MJ/h. The calculated heat loss is 20%, 60 MJ/h

and the total heat used rounded: 360 MJ/h. The electric energy demand of the operation is less than 10 kW, that is, 36 MJ/h, so summarized energy consumption is 396 MJ/h. The generated energy is 504 MJ/h. Energy produced additionally: 108 MJ/h.

The drying air from the secondary drying supplies about 80 to 120 kg/h of steam, with 65% condensation in heat exchanger. From removed portion of the condensation of water vapour 58-116 MJ/h more usable heat can be expected.

THE ENVIRONMENTAL IMPACT

Both in the pre-dryer and end-dryer, the used dryer air (which may include strong odors) as combustion air is used to dry the sludge combustion furnace, thereby significantly reducing the harmful environmental effects. The two-stage combustion chamber of the combustion products space above 800 degrees C staying in 1.2 seconds.

SIMULTANEOUS CATIONIC AND ANIONIC DYES REMOVAL WITH CALCINED ZnAl LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

G. Starukh, N. Smirnova

Chuiko Institute of Surface Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine,
e-mail: starukh_galina@ukr.net

INTRODUCTION

Synthetic organic dyes are widely utilized in textile, paper-made, dyeing, and other industries, leading to a large-scale development of dye industries. Consequently, a large amount of dye wastewater was produced. The direct discharge of dye effluents causes serious environmental problems, e.g. aesthetic color pollution, light penetration interference and toxicity to aquatic organisms. Adsorption technique is effective and practical in the treatment of wastewaters containing dyes owing to its high efficiency, simplicity and the availability of many adsorbents. Layered double hydroxides (LDHS) are anion clays, composed of positively charged layers of general formula $[M^{3+}_{x}M^{2+}_{y}O_{m}(OH)_{n}]^{(3x+2y-2m-n)+}$, and interlayer inorganic or organic anions compensating the positive charge, as well as hydrate water molecules [1]. The application of LDHs in the fields of catalysis, separation science, and medicine have been well documented [3-5].

An important feature of the hydrotalcite-like materials is their limited thermal stability and ease formation of mixed oxide phases. Due to the homogeneous interdispersion of constituting elements in the matrix of LDHs, the mixed oxides formed upon its thermal decomposition possess unique properties, unattainable by other preparative procedures. For this reason, LDHs gain increasing importance as extremely attractive precursors of multicomponent catalysts for many reactions of industrial interest [5].

After calcination at an appropriate temperature, the adsorption capacity of calcined hydrotalcite-like materials can be markedly enhanced over that of the original LDHs. Exposure of the as-prepared mixed oxides to an aqueous solution of an anion results in regeneration of the layered structure, with intercalation of the anion concerned [2, 6]. This phenomenon is sometimes described in the literature as the structural memory effect of LDHs. It is an important method of synthesizing both inorganic and organic anion-intercalated LDHs [6]. The memory effect is revealed during the preparation of intercalated systems with valuable catalytic properties [7] as well as adsorption of organic and inorganic components from aqueous media [5, 8]. The calcined samples behave as good adsorbents not only because of their ability to incorporate anions in the interlayer space, but also because they usually exhibit high specific surface areas, so they can act as adsorbing oxides [9]. LDHs

demonstrate high adsorption capacity and affinity toward opposite-charged cationic dye but low adsorption capacity and affinity toward similar-charged anionic dye. Recently, some researchers used anionic surfactants to modify LDH's surface properties, and then to adsorb many types of organic molecules [10, 11]. The organic phase in the interlayer which was formed by the intercalated organic ions, acted as an adsolubilization medium, increased the affinity of LDHs for organic compounds. Sodium dodecyl sulfate intercalated Zn-Al LDHs showed high adsorption capacity to cationic dye methylene blue (MB) [12]. Other strategy was proposed by Yan-Ping Wei and co-authors [13]. An anionic dye with five sulfonic groups was hybridized into the LDHs and the hybrid formed used as a sorbent for cationic dyes.

In this study, the removal of indigo carmine (IC), a highly toxic indigoid class of dye from aqueous solution with as synthesized and calcined Zn-Al LDHs was studied. The results on simultaneous removal of anionic dye IC and cationic dye methylene blue are presented.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Zn-Al LDHS

Zn-Al LDHs with carbonate as the interlayer anion, with [Zn]:[Al]= 2:1, 3:1, 4:1 were synthesized by co-precipitation at a constant pH 10, following the method described in [1]. The product was isolated by filtration and washed several times with the deionized water until pH 7. Afterward, the solid was dried at 100 °C. The samples were labeled as $ZnAl_{21}$ LDH, $ZnAl_{31}$ LDH, $ZnAl_{41}$ LDH. Samples of the above-synthesized Zn-Al LDHs were calcined in air at 600°C over 1h. The samples were labeled as $ZnAl_{21}$-600, $ZnAl_{31}$-600, $ZnAl_{41}$-600.

XRD patterns of the samples were recorded with the DRON-4-07 diffractometer (CuK_{α} radiation). The thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were carried out using Derivatograph Q-1500 D MOM (Hungary) equipment operated under a flow of an air at the heating rate of 10º min^{-1}. The UV-visible spectra of the solutions were recorded on a Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer) spectrometer using a quartz cell (1 cm path length), with distilled water as a blank.

Adsorption experiments were performed using a batch adsorption approach. Typically, 0.02 g freshly as synthesized and calcined Zn-Al LDHs were introduced into 100-mL glass tubes containing 40 mL of freshly prepared aqueous solution of dye. The adsorption process was allowed to last 3 h under continuous stirring. Particles were removed by centrifugation at 6000 RPM, and the residual concentration of dye in the solution was determined using UV-Vis spectrometry at a detecting wavelength of 600 nm for IC and 663 nm for MB.

RESULTS AND DISCUSSIONS

The XRD pattern for the as-synthesized Zn–Al LDHs with the Zn^{2+}/Al^{3+} cationic ratio of 2–4 are presented at Fig.1a. For all the cationic ratios the hydrotalcite-like

structure is formed. The XRD patterns exhibit the characteristic reflections of layered double hydroxides. Additional ZnO phase is present in the $ZnAl_{41}$ LDH as indicated by the XRD patterns. The peaks centered at 2θ 31.9°, 34°, and 36.2° can be associated with the ZnO phase formed on the surface of the brucite-like sheets.

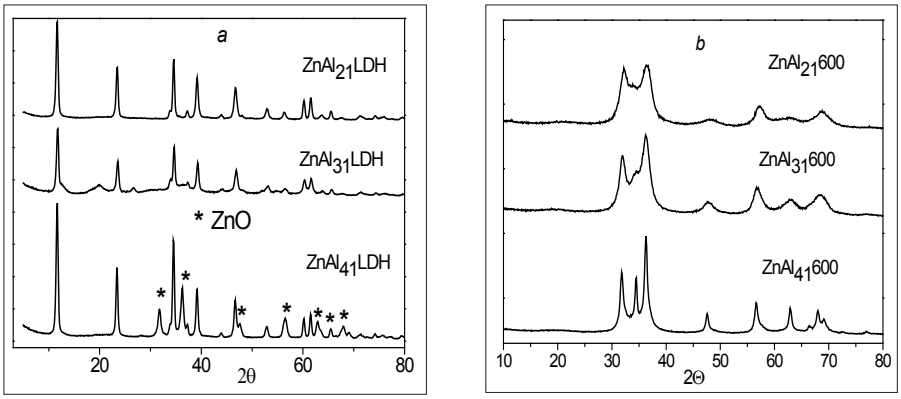


Figure 1. ***X-ray diffraction patterns of as-synthesized (a) and calcined (b) Zn-Al LDHs.***

The basal spacing corresponds to CO_3^{2-} containing LDHs [14]. The XRD patterns of the calcined derivatives show that the layered structure of the original LDHs is completely destroyed suggesting an almost total decomposition of the original LDHs and elimination of most interlayer carbonate anions and water (Fig 1b). All reflections can be perfectly indexed as the hexagonal wurtzite structure ZnO. The crystallinity of ZnO is improved with increasing of Zn^{2+}/Al^{3+} cationic ratio.

The thermogravimetric analysis of Zn-Al LDHs shows three mass losses in the temperature ranges 60–190, 190–300 and 300–500 ◦ C. The mass loss in the first step is a common characteristic of hydrotalcite related to the loss of physisorbed and interlayer water. The second mass loss is ascribed to the first step of dehydroxylation and the removal of carbonate ions from the interlayer. Over this temperature range, the hydrotalcite undergoes decarbonatation and dehydroxylation reactions and produce metal oxides. In the third mass loss that occurs further than 500 ◦ C the mass loss is recognized as the total dehydroxylation, and a collapse of the structure due to the removal of the remaining interlayer anions [15]. The total mass loss decreases with increasing Zn:Al ratio in ZnAl LDHs. The materials with higher charge density contain more carbonate anions. Additionally, as $ZnAl_{31}$ LDH and $ZnAl_{41}$ LDH contain the phase of ZnO, the less quantity of metal hydroxides and interlayer carbonate ions is present in the samples. So processes of dehydroxylation and decarboxylation are not as intensive as for $ZnAl_{21}$ LDH.

The adsorption properties of the as synthesized and calcined ZnA LDHs were compared in removal of IC from $1.5*10^{-4}$ M and 10^{-3} M solutions (Table 1). The amount of adsorbed IC is decreased with increasing of Zn:Al ratio in Zn-Al

LDHs. The calcined Zn-Al LDHs showed the high capacity to IC adsorption while as synthesized and calcined ZnAl LDH demonstrated very pure IC adsorption.

Table 1. ***Comparison of the IC adsorption with ZnA LDHs***

samples	ZnAl LDH			calcined ZnAl LDH		
Zn:Al	2:1	3:1	4:1	2:1	3:1	4:1
adsorption, mg/g	75	74	73	700	550	510

It is known that the rehydration of calcined Zn-Al LDHs in aqueous suspension caused to the reconstruction of the hydrotalcite phase [1]. It can be seen that the layered structure is restored under rehydration of calcined Zn-Al LDHs in aqueous solutions of IC (Fig. 2). There was not appearance of diffraction patterns at small angles. The intercalation of IC molecules into interlayer space does not take place. All the reconstructed Zn-Al LDHs contained carbonate-intercalated phase. As carbonate form of Zn-Al LDH was destroyed by calcinations CO_3^{2-} anions formed by atmospheric CO_2 are responsible for the formation of hydrotalcite phase during reconstruction of layered structure. The solutions of IC were not treated for removal CO_2 as it was performed in [15] where IC intercalated Mg-Al LDHs were obtained.

It is noteworthy that the complete reconstruction of the layered structure is observed only for ZnAl $_{21}$ LDH (Fig. 2). The XRD patterns of ZnAl $_{31}$ LDH and ZnAl $_{41}$ LDHs contain ZnO reflections (Fig. 2). According to [17] the rehydration of Zn-Al mixed oxides with Zn:Al ratio 1 – 5 results in the formation of hydrotalcite structure and chemical composition with Zn:Al = 2, irrespective of the initial Zn/Al ratio. So reconstructed ZnAl LDHs with higher Zn:Al ratio contain a lower amount reconstructed layered phase.

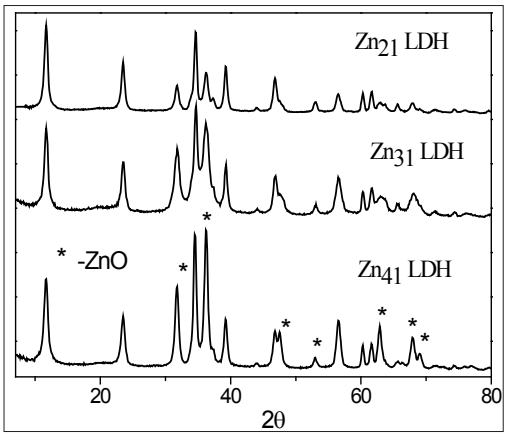


Figure 2. ***X-ray diffraction patterns of Zn-Al LDHs with adsorbed IC (50 mg/g).***

Due to their anionic exchange capacity, LDHs are suitable for sorption of negatively species but are not applicable for positively charged ones. Calcined $ZnAl_{21}$ LDHs demonstrated very low efficiency in cationic dyes adsorption, such as methylene blue (Table 1). It has been found that the coadsorption of anionic IC and MB with calcined Zn-Al LDHs, resulted in enhancing of the adsorption of the cationic dye. The results on adsorption of anionic and cationic dyes with calcined $ZnAl_{21}$ LDHs presented in Table 2.

Table 2. ***The adsorption of IC and MB with calcined $ZnAl_{21}$ LDHs***

C_0 (IC), mol/l	q(IC),		C_0(MB), mol/l	q(MB)			C_0(IC)/C_0(MB)
	mmol/g	mg/g		mmol/g	mg/g	%	
0	0	0	$2*10^{-5}$	0.001	0.4	4	0
$5*10^{-5}$	0.10	47	$9*10^{-5}$	0.14	44	77	0.6
10^{-4}	0.22	103	$2*10^{-5}$	0.04	13	100	5
10^{-4}	0.22	103	$4.5*10^{-5}$	0.08	27	95	2.2
10^{-4}	0.22	103	$9*10^{-5}$	0.16	53	92	1.1
$5*10^{-4}$	1.0	466	$9*10^{-5}$	0.18	58	100	5.6

CONCLUSIONS

The calcined Zn-Al LDHs can be used effectively for the removal of the anionic dye IC from aqueous solutions. Zn-Al LDH with the smallest Zn:Al ratio 2:1 demonstrated the highest adsorption capacity to IC. The adsorption of IC with calcined LDH is accompanied by reconstruction of a Zn-Al layered structure.

Adsorption experiments in the binary system of cationic and anionic dyes showed that the presence of anionic dye in the solution cause the removal of the two dyes simultaneously from aqueous solution with high removal efficiencies. The optimal molar ratio IC: MB for effective removal of cationic dye MB is in the range 2 – 5.

REFERENCES

1. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catal. Today, 1991, vol. 11, no 2, pp. 173-301. http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K
2. Xu R., Pang W., Huo Q. Modern Inorganic Synthetic Chemistry [Assembly chemistry of anion-intercalated layered materials]. Amsterdam, Elsevier, 2011. 590p.
3. Abelló S., Medina F., Tichit D., Pérez-Ramírez J., Groen J., Sueiras J., Salagre P., Cesteros Y. Aldol Condensations Over Reconstructed Mg–Al Hydrotalcites: Structure–Activity Relationships Related to the Rehydration Method. Chem. Eur. J., 2005, vol. 11, no 2, pp. 728-739. http://dx.doi.org/10.1002/chem.200400409.

4. Gok, A., Gok, M. K., Asci Y., Lalikoglu M. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for separation of malic acid on layered double hydroxide (LDH). Fluid Phase Equilibria., 2014, vol. 372, pp. 15-20. http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.03.023.

5. Vaccari A. Clays and catalysis: a promising future // Appl. Clay Sci. – 1999. – Vol. 14, N 3. – P.161–198.

6. Goh K., Lim T., Gong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. Water Res., 2008, vol. 42, no 6-7. pp. 1343-1368. http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.003

7. Rives V., Ulibarri M. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. Coord. Chem. Rev., 1999, vol. 181, no 1. pp. 61-120. http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00216-1

8. Constantino V., Pinnavaia T. Basic properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{x}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. Inorg. Chem., 1995, vol. 34, no 4. pp. 883-892. http://dx.doi.org/10.1021/ic00108a020

9. Geng C., Xu T., Li Y., Chang Z., Sun X. Effect of synthesis method on selective adsorption of thiosulfate by calcined MgAl-layered double hydroxides. Chem. Eng. J., 2013, vol. 232, pp. 510-518. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.010.

10. Bruna F, Celis R, Real M, Cornejo J. Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil–water systems. J Hazard Mater. 2012; 225–226:74–80.

11. Costa FR, Leuteritz A, Wagenknecht U, Jehnichen D, Häußler L, et al. Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization. Appl Clay Sci. 2008; 38: 153-64.

12. Starukh G, Oranska O, Rozovik O. Organo/Zn-Al LDH nanocomposites for cationic dye removal from aqueous media. Nanoscale Res Letts. 2016; 11(1): 228. DOI 10.1186/s11671-016-1402-0.

13. Wie YP, Wei DQ, Gao HW. Treatment of dye wastewater by in situ hybridization with Mg–Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge. Chem Eng J. 2011; 172:872–878.

14. Montanari T, Sisani M, Nocchetti M, Vivani R, Delgadob C, et al. Zinc–aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: Preparation, characterization and study of the activation of methanol. Catal Today. 2010; 152:104–9.

15. Britto S, Radha AV, Ravishankar N, Vishnu Kamath P. Solution decomposition of the layered double hydroxide (LDH) of Zn with Al. Solid State Sci. 2007; 9: 279-286.

16. El Gaini L, Lakraimi M, Sebbar E, Meghea A, Bakasse M. Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO_3 -calcined layered double hydroxides. J Hazard Mater 2009; 161: 627–632.

17. Kooli F, Depege C, Ennaqadi A, de Roy A, Besse JP. Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides. Clays Clay Miner. 1997; 45: 92–98.

COMPARATIVE STUDIES ON HAZARDOUS DYES REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS AND WASTEWATERS ONTO ANION EXCHANGE RESINS

Monika Wawrzkiewicz, Zbigniew Hubicki

Maria Curie-Sklodowska University,
Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry,
Maria Curie-Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland;
e-mail: m.wawrzkiewicz@op.pl,
tel.:+48 81 537 57 38; fax: +48 81533 33 48

Dyes are important industrial substances which are widely used in textile, leather, plastic, paper, pharmaceutical and food industries. There are currently over 100 000 dyes commercially available and approximately $8 \cdot 10^5$-$9 \cdot 10^5$ tons are produced every year, half of which are azo dyes [1]. As artificial dyes they are cause the most problems for the environment. They are troublesome in purification processes due to the complex structure of dye molecules. Even their small amounts are undesirable as they colour water making it look inaesthetic and disturb water life processes. Most dyes do not undergo biodegradation. They deteriorate light penetration into water and inhibit photosynthesis, increase chemical and biological demand for oxygen. Some dyes are toxic and sometimes even carcinogenic and mutagenic towards living organisms so they should be carefully removed. As estimated 280 000 tons of textile dyes are discharged as industrial wastewaters worldwide ever year [2].Colouring of many products, independent of raw material being treated, method or group of dyes constitutes a few kinds of environmental threats. One should mention here not only dyes (in the form of real solutions or colloids) but also numerous additives (among others, salts, organic and inorganic acids, alkalis, oxidizing and reducing agents, detergents, dressings). A large percentage of pollution generated by the textile industry can be attributed to salts, sizing agents, preparation agents, detergents and organic acids [3], see Fig.1.

Purification of wastewaters containing dyes becomes more and more important and is aimed at avoiding potential threat for the environment and legal consequences. The difficulties in elaboration of both simple and economical methods of dyes removal are due to frequent changes in technology of their production as well as the use of various dyes in technological processes. In the case of impurities whose creation cannot be prevented, there should be applied highly effective technologies for their purification. Such possibilities are provided by adsorption processes using, among others, anion exchangers allowing not only to separate substances dissolved based on selective interactions but also to concentrate amounts of impurities and form closed circulation of water in the technological process. Taking into account high capacity and selectivity of anion exchange resins for

different dyes, they seem to be proper materials for their sorption from textile effluents [4,5].

The aim of the paper is to study the removal of the acid, reactive and direct textile dyes such as C.I. Acid Orange 7, C.I. Reactive Black 5 and C.I. Direct Blue 71 on the commercially available anion exchangers (LewatitMonoPlus MP 62, LewatitMonoPlus MP 64, LewatitMonoPlus MP 500, Amberlite IRA 67, Amberlite IRA 478RF, Amberlite IRA 458, Amberlite IRA 958) differing not only in basicity of the functional groups but also in composition and structure of the matrix (Table 1). Comparison of the sorption parameters obtained by the batch method taking into account influence of phase contact time, dyes initial concentration, solution flow rate and pH were discussed in detail. Desorption conditions depending on the dyes sorption mechanism were also presented. Influence of the auxiliaries typically present in such textile effluents as inorganic electrolytes and different surfactants on the amounts of dyes retained by the anion exchangers was presented.

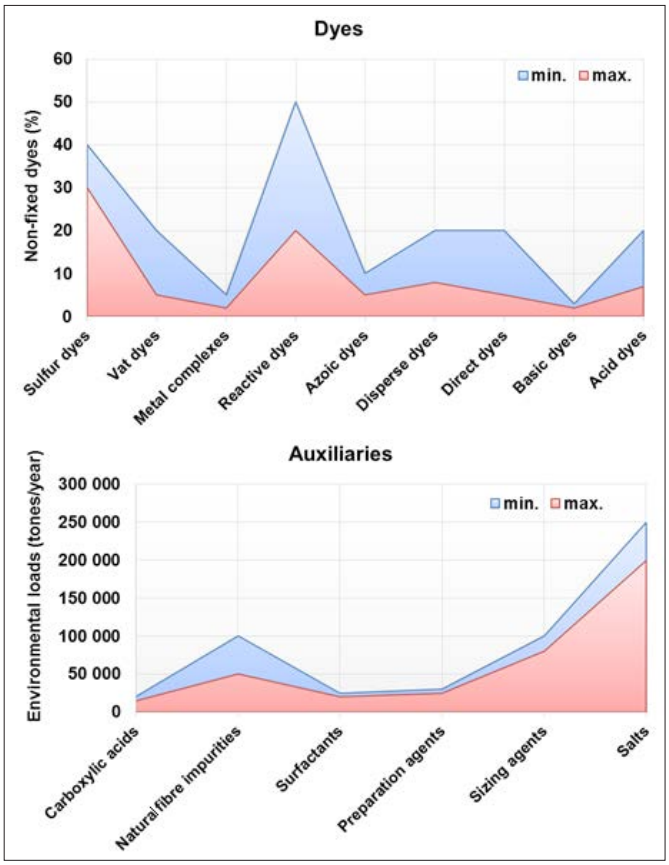


Figure 1. ***Quantities of dyes and auxiliaries discharged in the textile effluents (based on the data presented in [3]).***

The accomplishment of the above mentioned aim covered the studies leading to:
– establishment of interaction mechanism in the dye-anion-exchanger system depending on phase contact time, initial concentration of dye, shaking rate, pH reaction, temperature as well as kind and concentration of auxiliaries (NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, CH_3COOH, surface active substances), physicochemical properties of anion exchanger (chemical structure, matrix structure, kind of functional groups);
– determination of sorption kinetic parameters based on the pseudo-first order and pseudo-second order equations as well as determination of the process decisive for the sorption rate (intraparticle diffusion or film diffusion);
– determination of effectiveness of model and real textile wastewaters decolourization taking the kind of anion exchangerinto consideration;
– determination of adsorption isotherms and corresponding parameters using some adsorption models (Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich);
– determination of the most effective reagent desorbing dye from the anion exchanger;
– calculation of working ion exchange capacities based on the column breakthrough curves;
– characterization of changes in the ion exchangers structure after sorption by registering infrared spectra.

The research aims were accomplished using the following measurement techniques: UV-Vis spectrophotometry to determine the amounts of dyes adsorbed from aqueous solutions and extent of coloration reduction from wastewaters, infrared spectroscopy with the Fourier transformation (FT-IR) or attenuated total reflectance attachment (ATR) enabling approximate determination.

Table 1. ***Properties of applied anion exchangers.***

Commercial name	Functional groups	Matrix and structure	Total capacity (eq/L)	Operating temp. (°C)	Beads mean size (mm)
LewatitMonoPlus MP 62	$-N(CH_3)_2$	S-DVB, m	1.7	70	0.47
Amberlyst A 23		PF, m	>1.8	80	0.47-0.74
Amberlite IRA 67		A-DVB, g	>1.6	60	0.55-0.75
LewatitMonoPlus MP 64	$-N(CH_3)_2$ and $-N^+(CH_3)_3$	S-DVB, m	1.3	70	0.59
AmberliteIRA 478RF		A-DVB, g	>1.15	35	0.78-0.98
AmberliteIRA 900	$-N^+(CH_3)_3$	S-DVB, m	1.0	60	0.65-0.82
LewatitMonoPlusMP 500		S-DVB, m	>1.1	45	0.63
LewatitMonoPlusM 500		S-DVB, g	1.1	70	0.64
Amberlite IRA 458		A-DVB, g	1.25	35	0.6-0.9
Amberlite IRA 958		A-DVB, g	>0.8	80	0.63-0.85
Amberlite IRA 910	$-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH$	S-DVB, m	1.1	60	0.53-0.8
LewatitMonoPlus M 600		S-DVB, g	1.3	30	0.62

where: S-DVB – styrene-divinylbenzene, A-DVB – acrylic-divinylbenzene, PF- phenol-formaldehyde, m – macroporous, g – gel

The sorption process of the dyes on the anion exchangers depends on a few factors of which the most important are:

– kind of the anion exchanger including its composition (polyacrylic, polystyrene, phenol-formaldehyde), matrix structure (macroporous, gel), kind of functional groups (weakly, intermediate and strongly basic), sorption capacity as well as kind of bead and form in which the anion exchanger is used.

In the initial stage of sorption there is observed a quick increase of the amount of dye retained (q_t) which is associated with a large number of accessible adsorption sites whose number decreases with the process progress due to saturation with dye anions resulting in smaller changes of the value q_t. Sorption proceeds more quickly in the case of anion exchangers of more hydrophilic skeleton which refers to the polyacrylic or phenol-formaldehyde anion exchangers. Compared with their polystyrene counterparts, they are more effective in organic substances sorption due to their greater flexibility of matrix, the presence of carbonyl group and possibility of hydrogen bonds formation. It is also worth noting that dye sorption kinetics is affected by matrix structure of anion exchangers. In the case of dyes sorption on the gel anion exchangers the *sieve effect* consists in limited diffusion of large size anions in the pores of the anion exchanger of microporous structure. The exclusion of large size anions was also observed in the case of C.I. Direct Blue 71 sorption by the polystyrene gel anion exchangers e.g. LewatitMonoPlus M 500, and LewatitMonoPlus M 600.

Generallyit could be stated that the Langmuir isotherm model fits better than the Freundlich,Temkin or Dubinin-Radushkevich ones. However, the comparison of the determination coefficients (R^2) values indicate that the experimental data of C.I. Direct Blue 71 adsorption onto Amberlite IRA 67, Amberlite IRA 900 and LewatitMonoPlus MP 62 were more appropriate for the Freundlich isotherm model. It could be in agreement with the aggregation tendency of the C.I. Direct Blue 71 dye, especially at high concentrations, and with the possibility of the dye uptake through many types of interactions.

Although anion exchange is a significant mechanism in dyes sorption, some extent of physical adsorption can also occur. The attachment through hydrophobic π–π interactions between the aromatic rings of the dye and the matrix of the anion exchanger ('like attracts like') is considered. These interactions play a more extensive role in the case of the polyacrylic resins like Amberlite IRA 958, IRA 458 or IRA 67 compared to those of polystyrene-based materials. High affinity of dyes for the anion exchangers can also result from formation of H-bondings which can be created between nitrogen of the quaternary ammonium groups of strongly basic anion exchange resins and nitrogen of the —NH_2 group of dyes as well as oxygen of the carbonyl group of the resins andthe —NH_2group of dye. Also oxygen atom of the carbonyl group of anion exchangers andoxygen atom of

the hydroxyl group or nitrogen atom of the azogroup of dyes through the water molecules could interact.

– kind of dye (composition and spatial structure, number and kind of chromophore and auxochromium);

– process conditions (kind of the dye-ion exchanger system, concentration of the dye, phase contact time, presence of auxiliaries in the system e.g. electrolytes and surfactants, solution pH, temperature, rate of phases mixing or rate of flow in the column system, desorption as well as way of its conducting (static or dynamic method).

Inorganic salts and acetic acid do not always influence on effectiveness of dye sorption or decrease it slightly. The decrease in the amount of adsorbed dye in some systems in the presence of salt can be explained by the competitive sorption of chloride, sulfate (VI) or carbonate anions compared with the anions of dyes. Different effects of the above mentioned salts on dyes sorption are somewhat a result of different affinity of inorganic salt anions for weakly basic anion exchangers:

$$F^- < ClO_3^- < BrO_3^- < HCOO^- < IO_3^- < CH_3COO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < Cl^- < CN^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_3^{2-} < SO_4^{2-} < C_2O_4^{2-} < CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < I^- < SCN^- < ClO_4^- < \text{salicylate} < \text{citrate} < OH^-$$

and strongly basic ones:

$$OH^- < F^- < ClO_3^- < BrO_3^- < HCOO^- < IO_3^- < CH_3COO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^- < Cl^- < CN^- < NO_2^- < Br^- < NO_3^- < HPO_4^{2-} < SO_3^{2-} < SO_4^{2-} < C_2O_4^{2-} < CrO_4^{2-} < MoO_4^{2-} < WO_4^{2-} < S_2O_3^{2-} < I^- < SCN^- < ClO_4^- < \text{salicylate} < \text{citrate}.$$

In the case of some dye-anion exchanger systems, the amount of adsorbed dye in the presence of salt increases compared to that of the dye adsorbed from aqueous solution without salt. Changing dye solubility in the water phase, these salts promote its adsorption and/or aggregation in the anion exchanger phase.

The character of the interactions between a dye and a surfactant depends on their chemical structure, charge or concentration. Polarity of the solvent in which a dye is dissolved is also essential. The analysis of interactions in the dye-surfactant- anion exchangers system is quite difficult as besides the above mentioned parameters, sorbent composition and structure (both of its matrix and functional groups) should be taken into account. Considering retention of anionic dyes (acid, reactive, direct dyes) on the polyacrylic and phenol-formaldehyde anion exchangers of different basicity of functional groups from the solutions containing 100 mg/L C.I. Acid Orange 7 or C.I. Reactive Black 5 or C.I. Direct Blue 71 in the presence of 0.1-1 g/L SDS (anionic surfactant), the effect of concentration of this surfactant on the sorption capacities of anion exchangers was not observed. This is due to electrostatic repulsion between the anionic surfactant and the dye anions or competitive sorption of the surfactant compared to the dye. The presence of surfactants affects the time of attaining equilibrium compared to the systems without surface active substances. Considering sorption of 100 mg/L C.I. Direct Blue

71 – 0.1-1 g/L SDS on the polystyrene anion exchangers of different basicity of functional groups, the increase in the sorption capacity with the increasing amount of SDS in the system was observed. Depending on the concentration of SDS in the system there are formed dye-surfactant aggregates (micelles) which can undergo sorption in the matrix of anion exchanger and additionally, affect the increase of sorption capacity. Here there is observed larger hydrophobicity of polystyrene anion exchangers skeleton compared to the hydrophilic character of polyacrylate anion exchangers matrix.

Between the anionic dyes and the cationic surface active compound CTAB there were strong electrostatic attractions and hydrophobic interactions resulting in a drastic drop of sorption capacity of anion exchangers in the presence of CTAB.

– a lack of evident influence of solution pH on dyes retention indicates that the process of their bonding proceeds not only by ion pair formation between the sulfonic groups of dyes and tertiary amine groups of the weakly basic anion exchangers or the quaternary ammonium groups of strongly basic anion exchangers but also by the interactions of π-π type as well as hydrogen bonds. It should be remembered that the studied dyes possess also other functional groups, which depending on solution pH, can take part in ion exchange formation of ion pairs or other interactions.

– the reversibility of adsorption depends on whether the predominant mechanism is a strong binding bond such as ionic bonding or weak binding forces such as van der Waals interactions or H-bonding and occurred with high yield using sodium hydroxide or hydrochloric acid (or potassium thiocyanate) in methanol.

– based on the values of the monolayer sorption capacities towards C.I. Acid Orange 7 (1370.4 mg/g), C.I. Reactive Black 5 (1655.2 mg/g) and C.I. Direct Blue 71 (1630.6 mg/g), it seems that the macroporous anion exchanger Amberlite IRA-958 can be a potential adsorbent for heirs removal.

The affinity series of the dyes for Amberlite IRA-958 of quaternary ammonium functionality can be presented as follows:

C.I. Reactive Black 5 > C.I. Direct Blue 71 > C.I. Acid Orange 7.

– the adsorption behaviour of Amberlite IRA 958 in decolourization of raw textile wastewaters demonstrates that it can be a promising adsorbent for the textile wastewater treatment.

REFERENCES:

1. M.-X. Wang, Q.-L. Zhang, S-J. Yao, A novelbiosorbent formed of marine-derived Penicilliumjanthinellummycelial pellets for removing dyes from dye-containing wastewater, Chem. Eng. J. 259 (2015) 837-844.
2. Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review, Clean – Soil Air Water 41 (2013) 751-7645.

3. C. Hassel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Chabit, P. Moulin, Guidelines and legislation for dye house effluents, J. Environ. Manage. 83 (2007) 171-180.
4. M. Wawrzkiewicz, Z. Hubicki, Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters in "Ion Exchange - Studies and Applications, AybenKilislioglu (Ed.), pp. 37-72, InTech, Rijeka, 2015.
5. M. Greluk, Badania procesusbarwników kwasowych i reaktywnych z roztworów wodnych na anionitach różnego typu, PhD thesis, Maria Curie Sklodowska University Lublin; 2011.

DOWEX PSR 2 AS ADSORBENT FOR COBALT(II) IONS AND C.I. ACID ORANGE 7 REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Anna Wołowicz, Monika Wawrzkiewicz, Zbigniew Hubicki

Maria Curie-Sklodowska University, Faculty of Chemistry,
Department of Inorganic Chemistry,
Maria Curie-Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland;
e-mail: m.wawrzkiewicz@op.pl,
tel.:+48 81 537 57 38; fax: +48 81533 33 48

Nowadays due to industrialization and urbanization processes large quantities of contaminants and effluents are discharged into the environment. Various types of environmental pollutants are generated bydyeing, using pigments, metallurgical engineering, mining, electroplating, cosmetics, nuclear and electric industries etc. [1]. Among such pollutantsheavy metal ions anddyes are a serious environmental problem because of their toxicity, non-degradable, persistent, cancerogenic, mutagenic, teratogeniceffects, accumulative nature and abundance [1,2]. Sources and health hazard of cobalt(II) and C.I. Acid Orange 7 are presented in Table 1 [2-6]. Due to the above mentioned factors the preservation of the environment and removal of toxic organic and inorganic materials from industrial effluents become more and more important.Therefore the conventional methods such as chemical precipitation, flotation, chemical coagulation electrochemical deposition, membrane separation, adsorption, ion exchange, etc. have been developed for removal of the above mentioned contaminants [7,9].Undoubtedly adsorption is one of the most suitable methods for dyes and heavy metal ions removal from wastewaters due to its advantages such as high capacity, high efficiency, fast kinetics, good selectivity, wide pH range, no sludge production etc. [7-11].

In the present study, the strongly basic anion exchanger Dowex PSR 2 was applied as an adsorbent for removal of cobalt(II) ions and C.I. Acid Orange 7 (AO7) dye from aqueous and aqueous acidic (0.1-6 M HCl-100 mg Co(II)/L; 100-1000 mg AO7/L) solutions. The batch method was applied for adsorption of cobalt(II) and AO7 dye depending on the phases contact time (kinetic studies). Moreover, the equilibrium studies were carried out.

Table 1. ***Sources and health hazard of cobalt(II) and azo dyes [2-6].***

Pollutants	Uses	Health effects	Sources
Heavy metal ions - Cobalt(II)	Metallurgical: cobalt - basealloys, super-alloys, cemented carbides, magnetic materials, coating Non-metallurgical: chemical and ceramic uses, electronic uses	Vomiting, nausea, lung effect: asthma, pneu-monia, heart problems, vision problem, thyroid damage, hair and weight loss	Industry: fertilizer, phosphate, sewage sludge, processing of materials containing cobalt e.g. (super)alloys, Natural: erosion, weathering process, active volcanoes, forest fires, extraction by plants, bio-genic emissions
Dyes - C.I. Acid Orange 7	Silk and wool dyeing, leather and paper colouring, indicator, biological shading	Azo dyes: contact al-lergy, DNA damage, cell death by apoptosis,toxic effects on human liver cells *in vitro*	Industry: textiles, pulp and paper, paint and varnish, leather

The adsorption experimental conditions as well as the adsorbent and adsorbate characteristics are presented in Table 2.

Table 2. ***Characteristics of adsorbent, adsorbate and applied experimental conditions.***

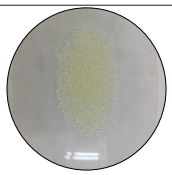
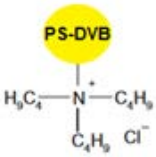
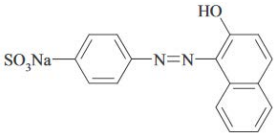
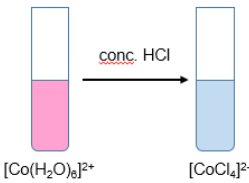
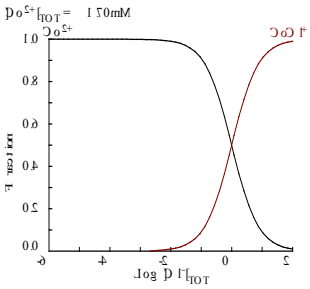
Adsorbent	**Dowex PSR 2** Resin type: strongly basic Matrix: crosslinked polystyrene Structure: microporous Total capacity: 0.65 val/L Mean bead size: 0.3 – 1.2 mm Water retention: 40 - 48 % Functional groups: quaternary ammonium, tri-n-butyl amine type  
Adsorbate	**C.I. Acid Orange 7** C.I. Number: 15510 Molecular weight:350.32 g/mol λ_{max} (nm):485 Chemical structure and forms of AO7:  $H_2L \leftrightarrow HL^- + H^+, \quad K_{a1} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]}$ $HL^- \leftrightarrow L^{2-} + H^+, \quad K_{a2} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]}$ At pH >12, only the negative L^{2-}or OR^{2-} exists in solution; the ionic species HL^- or HOR coexist in solution with L^{2-} existing at pH 8–12; at pH<8, the dye exists as HL^-or H_2OR.
	Cobalt(II) $[Co(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 4Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-}_{(aq)} + 6\ H_2O$   Fraction of cobalt spices in 0.1 -6 M HCl

Table 2. ***Characteristics of adsorbent, adsorbate and applied experimental conditions.***

Experimental conditions	Kinetic studies	mass of the anion exchanger: m_i = 0.5 g, volume of the solution: V = 0.05 L, initial Co(II) concentration: C_o = 100 mg/L, initial AO7 concentration 100, 500, 1000 mg/L, amplitude: A = 8, agitation speed: V_{as} = 180 rpm, temperature: ambient, phases contact time t = 1 min - 4 h
	Equilibrium studies	mass of the anion exchanger: m_i = 0.5 g, volume of the solution V = 0.05 L, initial adsorbate concentration: C_o = 100 - 10000 mg/L, amplitude: A = 8, agitation speed: V_{as} = 180 rpm, temperature: ambient, phases contact time: t = 24 h

The batch method was applied in Co(II) and AO7 adsorption on Dowex PSR 2. The procedure was following: (a) drying of resin (room temp.) and preparation of solutions, (b) weighing resin, (c) shaking mechanically, (d) separation of phases (filtration), (e) determination of Co(II) and AO7 concentration by the atomic absorption spectrometry method (Co(II)) and the UV-vis spectrophotometric method (AO7).

The amounts of Co(II) and AO7 adsorbed by Dowex PSR 2 q_t(mg/g) were calculated using the following equation:

$$q_t = (C_o - C_e)V / W \qquad (1)$$

where: C_o - initial concentration of cobalt(II) or AO7,
C_e - equilibrium concentration,
V -volume of solution,
W- mass of sorbent.

The effect of phases contact time on Co(II) and AO7 adsorption on Dowex PSR 2 is presented in Fig. 1.

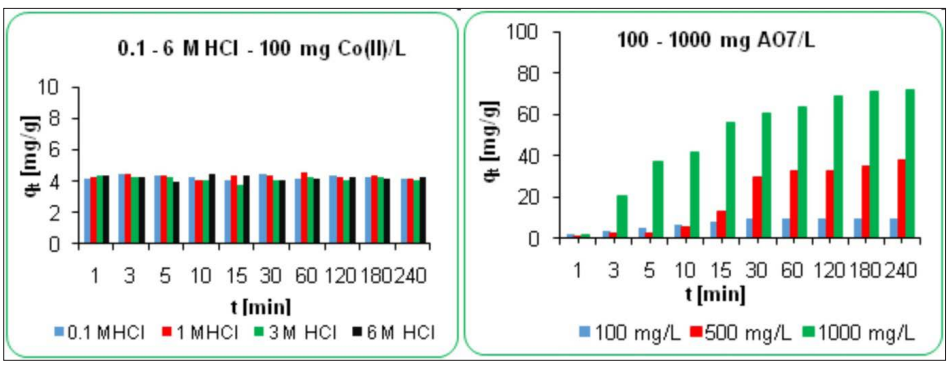


Figure 1. ***Effect of phases contact time on cobalt(II) and AO7 removal from aqueous solutions***

Based on the results it can be seen that: (a) with the increasing concentration of hydrochloric acid, the amount of adsorbed cobalt(II) did not chang significantly, (b) adsorption of Co(II) is very fast, after 1 min of phases contact time the q_t values are very close to those obtained after 240 min, (c) cobalt(II) removal

efficiency is not quantitative. The adsorption capacities were equal to 4.1 – 4.4 mg Co(II)/g (0.1 M HCl), 4.1 – 4.5 mg Co(II)/g (1 M HCl), 3.8 – 4.4 mg Co(II)/g (3 M HCl), 3.9 – 4.5 mg Co(II)/g (6 M HCl). Much better adsorption capacities were observed for C.I. Acid Orange 7. The AO7 removal is nearly quantitative by Dowex PSR 2 and the capacities were equal to 9.9, 49.9 and 99.9 mg/g in the case of dye solutions of the initial concentrations 100, 500 and 1000 mg/L, respectively.The time required to reach equilibrium, which is the highest in the case of 1000 mg AO7/L was>180 min.

Equilibrium adsorption data for cobalt(II) and AO7 dye were obtained and analysed by the Langmuir and Freundlich isotherm equations. Based on Fig. 2 and the values of the determination coefficients the Langmuir model fits AO7 adsorption on Dowex PSR 2 better than the Freundlich one (R^2 = 0.999, b = 0.045 L/mg, Q_o= 50.1 mg/L – the Langmuir isotherm parameters; R^2 = 0.549, n = 5.4, k_F= 18.9 mg/L – the Freundlich isotherm parameters) whereas for cobalt(II) adsorption the opposite trend is observed – the determination coefficient for the Freundlich isotherm is better (R^2= 0.996) than the Langmuir one (R^2= 0.651).

Summing up, Dowex PSR 2 can be applied in AO7 removal from wastewaters as well as for cobalt concentration reduction in streams the environment where the removal of cobalt is not to be quantitative. The removal of cobalt(II) is much faster than AO7 by Dowex PSR 2 but the higher sorption capacity values were obtained for AO7 (removal was quantitative even from 1000 mg AO7/L). The effect of hydrochloric acid concentration on sorption capacities in the case of cobalt adsorption is not observed. The mechanism of AO7 adsorption can involve ion pair formation (anionic dye, cationic functional groups) as well as coulombic, covalent, hydrogen and van der Waals interactions [12]. In the case of cobalt(II) in the acidic solutions under discussion only cationic forms of cobalt are present therefore the electrostatic interactions can be present.

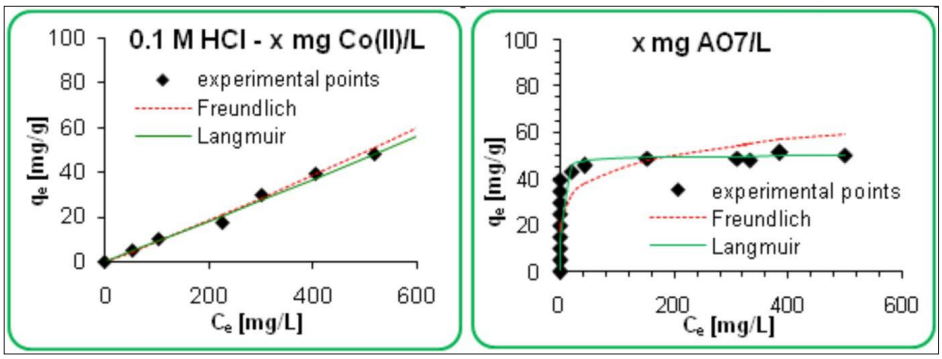


Figure 2. ***Fitting of the experimental and calculated points of cobalt(II) and AO7 adsorption on Dowex PSR 2 (for cobalt only part of the isotherm was presented for better comparison with the AO7 results).***

REFERENCES:

1. Uddin, M. K. (2017) A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade.Chem. Eng. J. 308, 438-462.
2. Kousha,M; Daneshvar, E.; SalarSohrabi, M.; Jokar, M.; Bhatnagar, A. (2012) Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalgaStoechospermummarginatum.Chem. Eng. J. 192, 67-76.
3. Barceloux, D.G. (1999) Cobalt, Clin. Toxicol. 37, 201-216.
4. Davis, J. R. (Ed.) (2000) Nickel, Cobalt, and theirs alloys, ASM International: USA.
5. Watt, S. (2007), Cobalt, Marshall Cavendish Bechmark: New York.
6. Johanson, P. (2008), Understanding the elements of the periodic table, Cobalt, The Rosen Publishing Group Inc.: New York.
7. Dąbrowki, A.;Hubicki, Z.; Podkościelny, P.; Robens, E. (2004) Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. Chemosphere 56, 91-106.
8. Barakat, M.A. (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian J. Chem. 4, 361–377.
9. Forgacs, E.; Cserháti, T.; Oros, G. (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. International30, 953–971.
10. Fu, F.; Wang, Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. J. Environ. Management. 92, 407-418.
11. Wołowicz, A.; Hubicki, Z. (2016) Sorption Behavior of Dowex PSR-2 and Dowex PSR-3 resins of different structure for metal(II) removal. SolventExtr. Ion. Exch. 34, 375-397.
12. Wawrzkiewicz M., Hubicki Z. (2016) Anion exchange resins of tri-n-butyl ammonium functional groups for dye baths and textile wastewater treatment. Solvent Extr. Ion. Exch. 34, 558-575.

ANIONIC DYE SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING POLYACRYLIC ANION EXCHANGE

Monika Wawrzkiewicz, Sylwia Nowak

Maria Curie-Sklodowska University,
Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry,
Maria Curie-Sklodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland;
e-mail: m.wawrzkiewicz@op.pl, tel.:+48 81 537 57 38; fax: +48 81533 33 48

Treatment of industrial wastewaters originating from textile, leather, plastic, paper and food industry, containing, among others dyes is a vast area encompassing a number of biological, physical and physico-chemical methods. The selection and practice of any particular method depends largely on a variety of factors, the most important being quality of wastewater in terms of number and nature of pollutants and the desired level of reduction of these contaminants. It means that the main goal of industrial wastewater treatment is removal of pollutants from the effluents to such levels that it meets the prescribed norms of discharge into surface waters. Water recycling and reuse should also be considered in addition to elimination of pollution. As a single method of wastewater treatment is seldom satisfactory, there is need to combine different methods of purification. The treatment methodology consists of primary methods (e.g. pH modification, clarification, removal of suspended particles, etc.), secondary methods (e.g. physico-chemical and biological methods, either individual or in combination, i.e. coagulation, oxidation, cavitation and/or biological methods, occasionally adsorption) and tertiary methods mainly involve polishing to remove the final traces of the contaminants – typically only physico-chemical methods such as adsorption, ion exchange and membranes are used [1].Possible methods of treatment of wastewaters containing dyes along with the advantages and disadvantages are listed in Table 1 [2,3].

Nowadays, adsorption is considered as one of the crucial purification methods. The selection of a suitable adsorbent is the most important step in designing adsorption separation for effluent treatment. A number of commercial adsorbents, both of hydrophilic and hydrophobic types, are available. Ion exchanger sare very versatile and effective sorbents for treatment of aqueous hazardous wastes. The role of ion exchange in dye effluents treatment is to reduce the magnitude of hazardous load by converting them into a form in which they can be reused, leaving behind less toxic substances in their places or to facilitate ultimate disposal by reducing the hydraulic flow of the stream bearing toxic substances. Another significant feature of the ion exchange process is that it has the ability to separate as well as to concentrate pollutants. The advantages of ion exchange processes are: low running costs, little energy is required, the regenerant chemicals are cheap and if well maintained resin beds can last for many years before replacement is needed.

Ion exchangers are also characterized by excellent sorption capacity compared with inorganic materials because of the functional groups bound to the polymeric matrices, which additionally provide specific interactions with the pollutants and effectively improve adsorption performance toward highly water soluble dyes. There are, however, a number of limitations which must be taken into account very carefully during the design stages. When used in a downward flow mode, the amount of suspended solids in the wastewater must be low to avoid blocking of ion exchanger beds. In most cases prefiltration extends the life of the ion exchange media,permits a closer control of the system operation, reduces ionic leakage and permits more efficient backwashing and regeneration. Production of backwash, flushing, and rinsing wastewater during regeneration of the ion exchange bed limits the usefulness of ion exchange for wastewater treatment to some extent [4].

Table 1. ***Advantages and disadvantages of the current methods of dye removal from industrial effluents [2,3].***

Methods	Advantages	Disadvantages
Biological treatment	Low costs	Low biodegrability of dyes
Membrane processes	Removal of all types of dyes, all mineral salts and chemical auxiliaries	Concentrated sludge production
– Reverse osmosis	Good removal of hydrolyzed reactive dyes and mineral salts	High pressure
– Nanofiltration	Separation of organic compounds of low molecular weight and divalent ions from monovalent ones	-
– Ultrafiltration-microfiltration	Low pressure	Insufficient quality of the treated wastewaters
Adsorption	Effective removal of a wide range of dyes	Adsorbents require regeneration or disposal
– Activated carbon	Good elimination of suspended solids and organic substances	High costs, blocking filter
– Low cost sorbents	Low costs of preparation and usage	Poor capacity
– Ion exchangers	High capacity for dyes	Difficult regeneration
Oxidation – Ozonation – Fenton reagent	Rapid process Good decolourization Effective decolourization of soluble and insoluble dyes	High energy costs and formation of by-products No reduction of the COD*, additional costs Sludge generation
Coagulation/flocculation	Economically feasible	High sludge production, costs

**COD = Chemical Oxygen Demand*

In this paper thebatch adsorption of Acid Navy Blue 5R (abbr. ANB5R; Sigma-Aldrich, Germany) dye onto the weakly basic anion exchanger AmberliteIRA-67 (Lenntech, Holland)of polyacrylic matrix was studied to explore its potential use as a sorbent for anionic dye removal from wastewaters. The effect of phase

contact time (1-360 min), initial dye concentration (10-500 mg/L) and auxiliaries presence (5-25 g/L NaCl or Na_2SO_4, 0.5-2.0 g/L CH_3COOH, 0.1-0.75 g/L anionic and cationic surfactants) on the dye uptake was investigated. The adsorption kinetic and equilibrium experiments were also conducted.

Figure 1 shows the influence of phase contact time on Acid Navy Blue 5R uptake from the aqueous solution containing 100-500 mg/L of dye by the gel anion exchanger IRA-67.

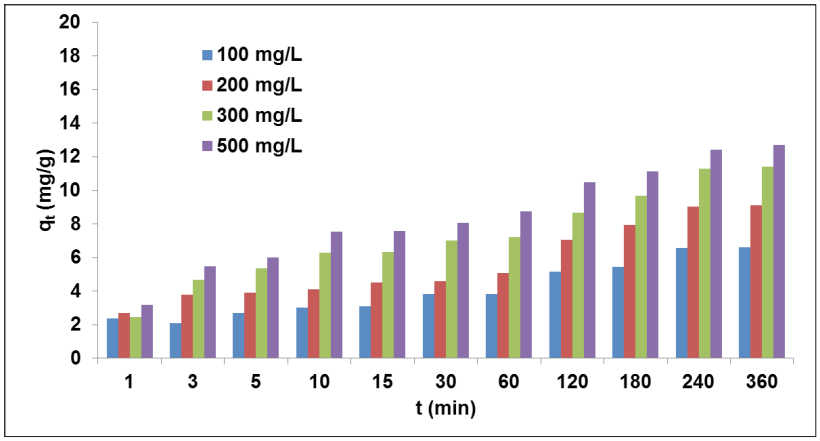


Figure 1. ***Influence of phase contact time and ANB5R dye initial concentration on its uptake by the polyacrylic anion exchanger.***

As the initial concentration of the dye increased from 100 to 500 mg/L, the amount of dye sorbed (q_t) by the anion exchanger after 360 min of phase contact time increased from 6.6 to 12.7 mg of Acid Navy Blue 5R per gram of the anion exchanger.

The adsorption mechanism of Acid Navy Blue 5Ronto the anion exchange resin was evaluated by utilizing commonly used kinetic models including the pseudo first-order (PFO), and the pseudo second-order (PSO) models. The kinetic sorption of the dye on the gel anion exchanger followed the pseudo-second order equation. When the experimental results were applied to the pseudo-second order model, straight lines of t/q_tvs$t$ were obtained with the R^2 values ranging from 0.971 to 0.989, making them higher than those of the pseudo-first order model (R^2=0.572-0.871). The calculated sorption capacities (q_e) are in good agreement with the experimental ones. Taking the above results into account, the adsorption of Acid Navy Blue 5R on the Amberlite IRA-67 resin was well described by the pseudo-second order kinetic model and the rate controlling step was chemisorption including valence forces through sharing or exchanging of electrons between the adsorbent and the adsorbate [4-6].

In the present investigations, the sorption equilibrium data were examined using two parametric models proposed by Langmuir and Freundlich [7,8]. The

applicability of these models was estimated using the determination coefficients (R^2). Thorough analysis of these values showed that the Langmuir isotherm model (the maximum adsorption corresponded to a monolayer of dye molecules on the adsorbent surface containing a finite number of energetically equivalent sites) describes better the dyes adsorption on the gel anion exchanger than the Freundlich model. The maximum monolayer capacity(Q_0) of Amberlite IRA-67 calculated for Acid Navy Blue 5R was found to be 236.5 mg/g. The dimensionless constant separation factor (R_L) of the Langmuir isotherm was used to determine the favourability of the adsorption process[9].It was in the range 0-1 which confirmed the favourable adsorption of the dye onto the anion exchange resin.

The major interest of this study was to investigate the Acid Navy Blue 5R sorption on Amberlite IRA-67 from aqueous solutions containing auxiliaries such as salts, acids and surfactants. The following systems were taken into investigations:100 mg/L ANB5R-5-25 g/L NaCl or Na_2SO_4, 100 mg/L ANB5R-0.5-2.0 g/L CH_3COOH, 100 mg/L ANB5R-0.1-0.75 g/L anionic (SDS) and cationic (CTAB) surfactants. The dye retention by the anion exchanger decreased with the increasing concentration of salts and acid compared in the system without these auxiliaries. The anionic surfactant SDS affected the dye sorption in a reverse way. Increasing the initial concentration of the anionic surfactant SDS in the range 0.1-0.75 g/L resulted in the enhancement of the dye sorption. The values of q_e increase from 6.6 mg/g to 9.9 mg/g. SDS can be adsorbed on the active sites of anion exchangers or on the hydrophobic parts of the matrix of anion exchanger in the form of relatively poor ordered surface aggregates and can interact with the aromatic rings or sulfonic groups of the dye.

Increasing the CTAB concentration in the system a dramatic decrease in the Acid Navy Blue 5R sorption on the anion exchanger was observed. The amount of dye retained at equilibrium dropped from 6.6 mg/g to 0.56 mg/g. This was attributed to attractive interactions between the ionized form of the dye and the cationic surfactant that caused the formation of highly ordered aggregates (micelles) that solubilize the dye molecules.

The obtained results are of significant cognitive importance in the field of chemistry and applicative in the chemical technology of purification of wastewaters containing dyes or their remains. The molecular size of dye, the number and position of chromophores and auxochromesas well as type of the anion exchanger (basicity, matrix composition and structure) undoubtedly affected the sorption parameters in the batch system. In the dye retention by the weakly basic anion exchanger IRA-67 different types of interactions are involved. Electrostatic interactions between the functional group of the anion exchanger of positive charge and the dye sulfonic group of negative charge seem to be a major mechanism. The adsorption behaviour of Amberlite IRA-67 demonstrates that it can be a promising

adsorbent for the textile wastewater treatment containing this dye, however, more detailed studies are required.

REFERENCES

1. V.M. Bhandari, V.V. Ranade, Advanced physico-chemical methods of treatment for industrial wastewaters, in: Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse (eds. V.V. Ranade, V.M. Bhandari), Butterworth-Heinemann, Elsevier 2014, pp. 81-140.
2. M. Wawrzkiewicz, Z. Hubicki, Remazol Black B removal from aqueous solutions and wastewaters using weakly basic anion exchange resins, Cent. Eur. J. Chem. 9 (2011) 867-876.
3. M. Warzkiewicz, Z. Hubicki, Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive and direct dyes from textile wastewaters, in: Ion Exchange: Studies and Applications (ed. A. Kilislioglu), InTech Publishers, Rijeka 2015, pp. 37-72.
4. Y.S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions,Scientometrics59 (2004) 171-177.
5. Y.S. Ho, G. McKay, Kinetics models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, Process Saf. Environ. Prot. 76 (1998) 183-191.
6. Y.S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Process Saf. Environ. Prot.76 (1998) 332-340.
7. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, J. Am. Chem. Sci. 40 (1918) 1361-1403.
8. H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Zeitschriftfür Physikalische Chemie 57(1906) 385-470.
9. D. Suteu, D. Bilba, S. Coseri, Macroporous polymeric ion exchangers as adsorbents for the removal of cationic dye Basic Blue 9 from aqueous solutions. J. Appl. Polym. Sci. 131(2014)39620-3931.

SORPTION OF PHOSPHATE AND ARSENITE IONS ON MODIFIED BENTONITES

D. Buzetzky[1], N.Cs. Tóth[2], N.M. Nagy[1], J. Kónya[1]*

[1] Imre Lajos Isotope Laboratory,
Department of Physical Chemistry,University of Debrecen,
Debrecen, Egyetem tér 1, 4032, Hungary
[2] Department of Inorganic and Analitycal Chemistry,
Agilent Atomic Spectroscopy Partner Laboratory,
University of Debrecen, Egyetem square 1. H-4032, Debrecen, Hungary
[*]e-mail: buzetzkyd@gmail.com

ABSTRACT

Eutrophication and the arsenic poisoning of drinking water sources cause an enormous problem around the world. Clays play an important role in the environment. By removing cations and anions either through ion exchange, adsorption and precipitation, or all these combined, they can act as natural decontaminating agents of numerous pollutants In this study, four modified bentonites (La-, Ce-, Y-, Fe-bentonite) were prepared and characterized, and their phosphate and arsenite sorption capabilities were measured in batch experiments. Equilibrium times were also examined. The activation energy of the sorption process was calculated. The La-, Ce-, and Y-bentonite can bind similar amount of phosphate ions, while iron-bentonite can bind only half of it compared to La-, Ce- and Y-bentonite. La-, Y- and Ce-bentonite can bind similar amount of arsenic ions. Iron-bentonite cannot bind significant amounts of arsenic ions. Phosphate and arsenic ions sorb in the interlayer space. These results show that modified clays could play an important role in the treatment of eutrophication processes in the aquatic environment and can be used for removing arsenic ions from water.

Keywords: *modified bentonite, phosphate sorption, eutrophication, arsenite.*

INTRODUCTION

Arsenic, being ubiquitous in environment and toxic to humans, and eutrophication present potentially serious water environmental problems in many countries around the world.(World Health Organization 2010) Nowadays there is growing interest in finding inexpensive and effective clays as phosphorus sorbents from natural water bodies and as arsenic sorbents from drinking water. Clays have been widely used in sorption because of their low cost and high abundance in nature (Hu and Luo, 2010). Natural bentonites are widespread in nature. Montmorillonite has a large specific surface area and high cation exchange capacity. However, raw montmorillonite exhibits low adsorption of some anionic pollutants because of the negative charges on the surface. Thus, various methods have been used to improve its adsorption property. (de Paiva et al., 2008; Stathi et al., 2007).

In the present study, rare earths elements (REE) were used to modify montmorillonites for removing phosphate and arsenic(III) ions from water.

MATERIALS AND METHODS

MATERIALS

Bentonite was collected in Istenmezeje, Hungary; and has a cationic exchange capacity (CEC) 81 mequ/100g. The composition of the original Ca-bentonite was given as 73.29 % SiO_2, 18.71 % Al_2O_3, 1.48 % Fe-oxide, 2.29 % CaO and 4.23 % MgO (Kuzmann, 2016). X-ray diffraction and thermoanalytical data show 71 m/m% montmorillonite content.

The initial arsenite [As(III)] solution was prepared by dissolving As_2O_3 and adding 2 g NaOH to the system. The initial phosphate solution was prepared by dissolving solid KH_2PO_4.

METHODS

PREPARATION OF MODIFIED BENTONITES

Rare earth (REE) bentonites were prepared by an ion exchange process. Ca^{2+} bentonite (20 g) was suspended in $REEClO_4$ solutions ($4.7x10^{-2}$ mol/dm^3). The solutions were shaken for 5 hours, then centrifuged, washed, and dried at room temperature. $REEClO_4$ were prepared by dissolving REE oxides (purchased from Johnson, Matthey & Co., pro anal, with no Fe content (checked)) in 37 W/W% HCl) (Kuzmann, 2016).

For iron (III)-bentonite, $FeCl_3$ (50 g) was solved in acetone while cooling bath was used because of significant solvation heat. After the whole of $FeCl_3$ was dissolved, and a stoichiometric amount of Ca-bentonite (based on calcium and iron (III) ions) was added to the system. The product was placed on a magnetic stirrer for 1 hour, in order to facilitate homogenization and it was filtered. Then the bentonite was washed with acetone and air dried at room temperature (Tong-Shuang, 1998).

PHOSPHATE AND ARSENITE SORPTION EXPERIMENTS

The modified bentonite (100 mg) was added into 20 cm^3 of KH_2PO_4 and Na_3AsO_3 solutions ($5x10^{-4}$ mol/dm^3). During this measurement the rate of the sorption of phosphate and arsenic(III) ions was measured on La(III)-, Ce(III)-, Y(III)- and Fe(III)- bentonite after 10-300 min shaking. All samples were placed in a Bühler KS15A shaking bath at 1, 25, 40 °C. After the sorption samples were filtered through a 0.45 μm pore size syringe filter, in the case of phosphate ions the concentration in the supernatant (c_e) was measured by the molybdate blue spectrophotometric method using a Cary 100 UV-VIS spectrophotometer at 660 nm (Murphy, 1986). The concentration of arsenic ions was measured by MPAES and ICP-OES. pH was measured with Clean PH200 pH meter, and Clean Cs1030 combined glass electrode. The amount of the sorbed phosphate and arsenite was calculated in the following way: the difference of the initial and the measured phosphate and arsenite concentrations (after the given time) were divided by the amount of bentonite sorbent. In addition to the photometric measurements, the

kinetics of the phosphate and arsenite sorption was calculated using the software called Scientist. The first-order kinetic model Eq. (1) is:

$$A=Ae*(1-(EXP((-k)*t))) \quad (1)$$

where: t is the time, A is the phosphate/arsenite concentration in bentonite at any time, A_e is the maximum amount of sorbed phosphate/arsenite on bentonite, k is the first-order rate constant.

EQUILIBRIUM STUDIES OF PHOSPHATE AND ARSENIC(III) ON MODIFIED BENTONITES

The isothermal study was conducted by adding 100 mg of the modified bentonites to 20 cm^3 of phosphate and arsenic(III) solutions at different concentrations (ranging from 0.005 to 0.0005 mol/dm^3). All samples were placed in a Bühler KS15A shaking bath at the desired temperature. In order to determine the effect of temperature on sorption, isotherms were established at 1, 25, 40 °C. After the equilibrium time (1h) defined in the kinetic experiments the samples were filtered through a 0.45 µm pore size syringe filter. The Langmuir isotherm (2) is expressed using the following equation:

$$\frac{c_e}{a_e} = \frac{c_e}{z} + \frac{1}{zK} \quad (2)$$

Where a_e is the amount sorbed at equilibrium (mol/g), c_e is the equilibrium solution concentration (mg/l), z is the maximum sorption capacity (mg/g) and K is solubility (Nagy, 2009).

RESULTS AND DISCUSSION

SORPTION KINETICS OF PHOSPHATE ON MODIFIED BENTONITES

The sorption kinetic data of phosphate on the four bentonites are presented in Figs.1-4. The arsenic sorption kinetic data was really fast.

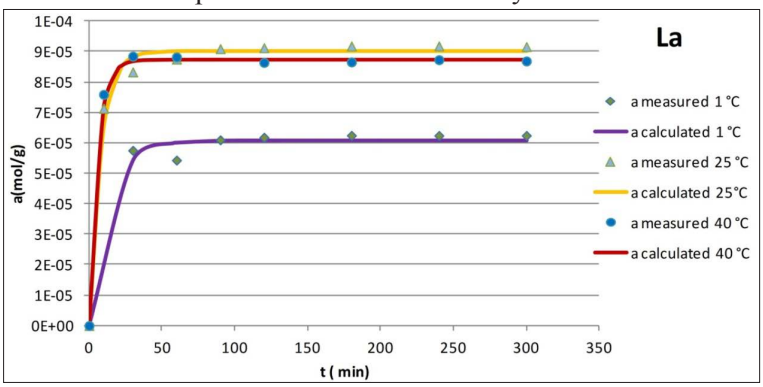


Figure 1. ***Phosphate sorption kinetics at 1 °C, 25°C, and 40°C on lanthanum modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 $5x10^{-4}$ mol/dm^3 KH_2PO_4, pH 4.4- 5.2

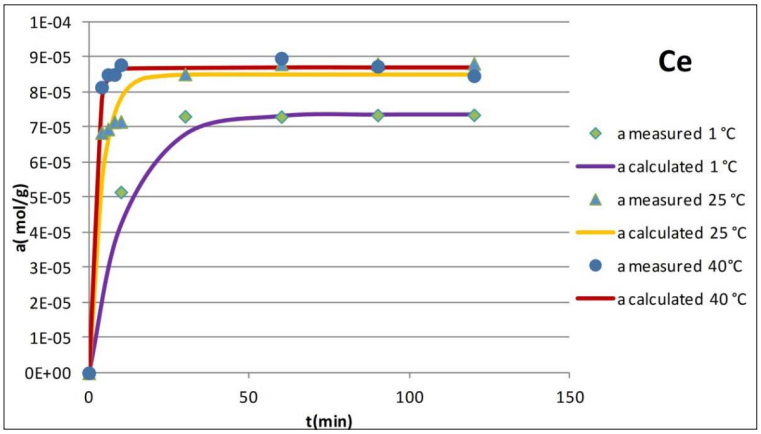


Figure 2. ***Phosphate sorption kinetics at 1 °C, 25 °C, and 40°C on cerium modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 $5x10^{-4}$ mol/dm^3 KH_2PO_4, pH 6.1-8

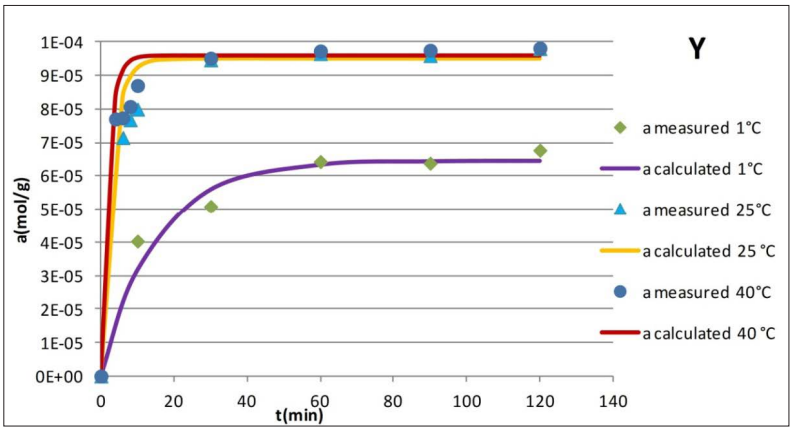


Figure 3. ***Phosphate sorption kinetics at 1 °C, 25 °C, and 40°C on yttrium modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 $5x10^{-4}$ mol/dm^3 KH_2PO_4, pH 4.1-5

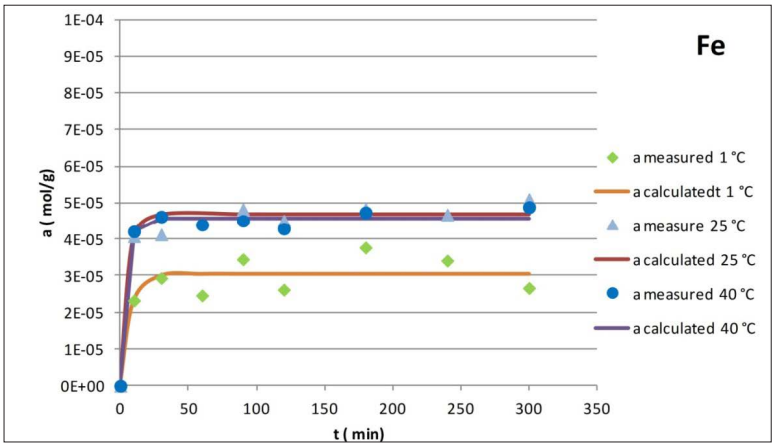


Figure 4. ***Phosphate sorption kinetics at 1 °C, 25 °C, and 40°C on iron modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 $5x10^{-4}$ mol/dm^3 KH_2PO_4, pH 3.2-3.5

In order to estimate the activation energy (*Ea*) of the phosphate sorption, the kinetic data were analyzed by the Arrhenius equation (3). The activation energy (*Ea*) was calculated from the slope of the ln (*k*) versus 1/T plots.

$$\ln(k) = \ln(k_o) - \frac{Ea}{RT} \qquad \text{Eq. (3)}$$

where *Ea* is the activation energy (kJ/mol), *R* is the gas constant (8.314 J/K mol), *T* is the temperature (*K*), and k_0 is Arrhenius constant (Chubar, 2005).

Table 1. ***Ea values on modified bentonites in the case of phosphate sorption***

	La-bentonite	Ce-bentonite	Y-bentonite	Fe-bentonite
Ea (kJ/mol)	22	27	37	10

The calculated Ea values are presented in Table 1. Similar E_a results were obtained for La-bentonite in comparison with Hagseresht (2010)

ISOTHERMS OF PHOSPHATE ON MODIFIED BENTONITES

The isotherms of phosphate and arsenic (III) on Y-bentonites are presented in Fig. 5-6. Similar figures were obtained for the other modified bentonites. The corresponding isotherm parameters were obtained by plotting ce/a (g/dm^3) versus ce (mol/dm^3), where a_e is the amount adsorbed at equilibrium (mol/g), c_e is the equilibrium solution concentration (mg/l). The sorption of phosphate on modified bentonites reaches equilibrium at about 1 h.

Under the same experimental conditions, La-, Ce- and Y-bentonites can bind similar amount of phosphate ions. Iron (III) bentonite, despite its high numbers

of active sites binded only half much phosphate as La-, Ce-, and Y-bentonite. The high solubility of the bentonite-phosphate-iron(III) complex inhibits the phosphate sorption in some degree.

The prepared REE bentonites can bind similar amount of arsenic ions. Fe-bentonite cannot bind significant amount of arsenic ions.

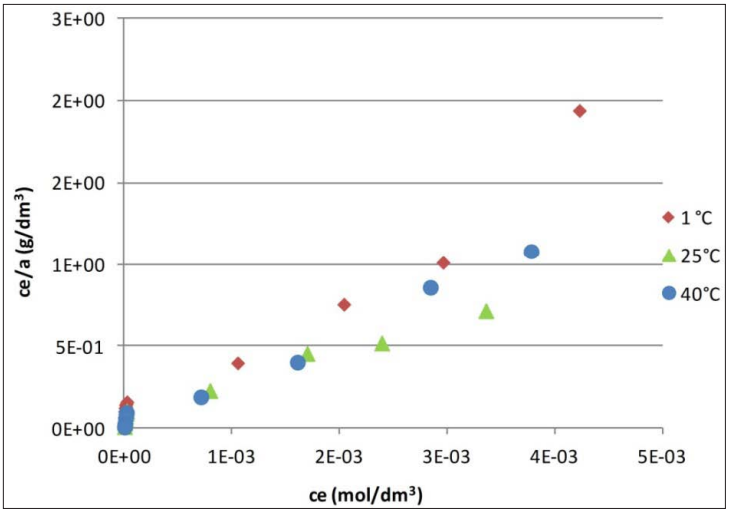


Figure 5. ***Phosphate sorption isotherms at 1 °C, 25 °C and 40 °C in Y modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 KH_2PO_4, pH 4.2-5

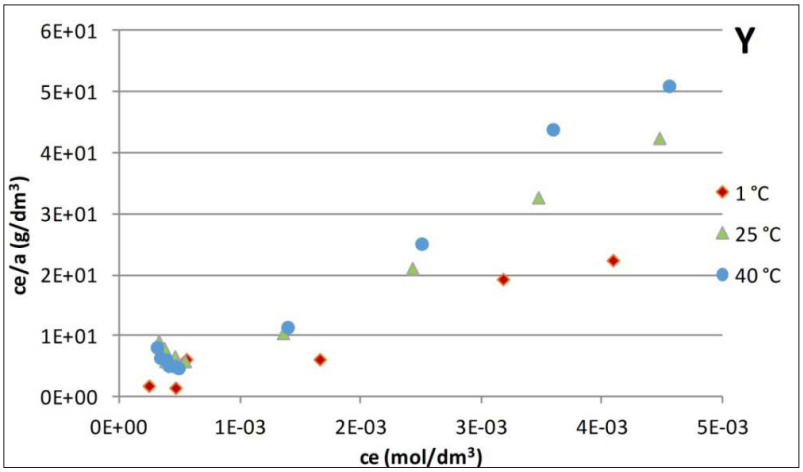


Figure 6. ***Arsenic(III) sorption isotherms at 1 °C, 25 °C and 40 °C in Y modified bentonite***

100 mg bentonite, 20 cm^3 Na_3AsO_3

The number of active sites (Table 2, Table 3) on La-, Ce- and Y-bentonite is nearly equal. The solubilities of the sorption complex (Table 2, Table 3) decrease as the temperature increases.

The number of active sites is the highest at 1 °C, proving the $REEPO_4$ (rare earth ion-phosphate) and $REEAsO_3^3$ (rare earth ion-arsenic) surface precipitation mechanism. This suggests an exothermic surface precipitation process.

Table 2. ***Isotherm parameters for phosphate sorption on modified bentonites***

La-bentonite			Ce-bentonite		
T	active sites	solubility	T	active sites	solubility
	mol/g	mol/dm^3		mol/g	mol/dm^3
1 °C	2.68E-04	1.73E-05	1 °C	4.35E-04	4.65E-05
25 °C	2.02E-04	1.55E-06	25 °C	1.99E-04	2.25E-06
40 °C	2.42E-04	4.94E-06	40 °C	1.99E-04	1.67E-06
Y-bentonite			Fe-bentonite		
T	active sites	solubility	T	active sites	solubility
	mol/g	mol/dm^3		mol/g	mol/dm^3
1 °C	3.81E-04	3.01E-05	1 °C	1.77E-03	3.54E-04
25 °C	2.12E-04	2.97E-06	25 °C	1.68E-03	3.40E-04
40 °C	2.03E-04	1.62E-06	40 °C	4.41E-04	6.75E-05

Our previous studies (Komlósi, 2007) revealed that the iron (III) ions sorbed on bentonite produce iron oxide hydroxide compounds in the interlayer spaces. Moreover, the sorbed amount of iron (III) exceeds the cation exchange capacity suggesting that these compounds can be present on the outer surfaces. The iron (III) oxide hydroxide compounds can sorb the phosphate more easily than interlayer rare earth cations.

Table 3. ***Isotherm parameters for arsenic sorption on modified bentonites***

La-bentonite			Ce-bentonite		
T	active sites	solubility	T	active sites	solubility
	mol/g	mol/dm^3		mol/g	mol/dm^3
1 °C	8,55E-05	6,47E-04	1 °C	7,68E-04	1,87E-02
25 °C	1,76E-04	1,92E-03	25 °C	1,61E-04	4,29E-04
40 °C	1,63E-04	1,11E-03	40 °C	1,51E-04	4,37E-04
Y-bentonite					
T	active sites	solubility			
	mol/g	mol/dm^3			
1 °C	2,71E-04	5,42E-03			
25 °C	1,17E-04	3,11E-04			
40 °C	9,12E-05	8,23E-05			

CONCLUSION

Four modified bentonites (La, Ce, Y, and Fe(III)) were applied to remove phosphate and arsenic ions from aqueous solution. The kinetics, equilibrium time, sorption isotherms were examined.

The activation energy (E_a) of phosphate sorption on rare earth bentonites varied between 22-37 kJ/mol. The activation energy of phosphate sorption on iron (III) modified bentonite is less than that of rare earth bentonite, namely 10 kJ/mol.

Phosphate and arsenic(III) ions sorbs in the interlayer space as $REEPO_4$ and $REEAsO_3^{3-}$. Under the same experimental conditions, La-, Ce- and Y-bentonites can bind similar amount of phosphate and arsenic(III) ions, while iron only half much phosphate as La-, Ce-, and Y-bentonite.

These results show that modified clays could play an important role in the treatment of eutrophication processes in the aquatic environment and can be used for removing arsenic ions from water.

Ce-oxide is 2.5 times cheaper than La-oxide. Fe(III)-chloride is 25 times cheaper than La-oxide. Preparation of these two modified bentonites is more economical.

The project presented in this article is supported by the EU and co-financed by the European Regional Development Fund under the project GINOP-2.3.2-15-2016-00008.

The work was supported by the Hungarian National Research, Development, and Innovation Office (NKFIH K 120265).

REFERENCES

1. Chubar, N.I., Kanibolotskyy, V.A., Strelko, V.V., Gallios, G.G., Samanidou, V.F., Shaposhnikova, T.O., Milgrandt, V.G., Zhuravlev, I.Z. "Adsorption of phosphate ions on novel inorganic ion exchangers". *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*. 255, pp. 55–63. 2005. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.12.015
2. de Paiva, L.B., Morales, A.R., Valenzuela Diaz, F.R., 2008. Organoclays: properties, preparation and applications. Appl. Clay Sci. 42 (1–2), 8–24.
3. Haghseresht, F., Wang, S., Do, D.D., "A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters." *Applied Clay Science*. 46 pp. 369–375. 2009. DOI:10.1016/j.clay.2009.09.009
4. Hu, B., Luo, H., 2010. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. Appl. Surf. Sci. 257, 769–775.
5. Komlósi, A., Kuzmann, E., Nagy, N.M., Homonnay, Z., Kubuki, S., Kónya, J. "Interlayer incorporation of iron into Na-bentonite via treatment with $FeCl_3$ in acetone." *Clays and Clay Minerals* 55, pp. 91-97. 2007. DOI:10.1346/ccmn.2007.0550107

6. Kuzmann, E., Singh, L.H., Garg, V.K., de Oliveira, A.C., Kovács, E.M., Molnár, Á.M., Homonnay, Z., Kónya, P., Nagy, N.M., Kónya, J. "Mössbauer study of the effect of rare earth substitution into montmorillonite" *Hyperfine Interaction.* DOI 10.1007/s10751-016-1225-52016, 2

7. Murphy, J., Riley, J.P. Citation Classic: "A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters." *Current Contents/Agriculture Biology & Environmental Sciences* .12, pp. 16-16. 1986

8. Nagy, N.M. Kónya, J. "*Interfacial Chemistry of Rocks and Soils*", pp. 83-117,CRC Press, Taylor and Francis Group, New York, USA, 2009.

9. Stathi, P., Litina, K., Gournis, D., Giannopoulos, T.S., Deligiannakis, Y., 2007. Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation. J. Colloid Interface Sci. 316, 298–309.

10. Tong-Shuang, L., Zhan-Hui, Z., Yong-Jian, G. "A rapid preparation of acylals of aldehydes catalysed by Fe^{3+} -montmorillonite." *Synthetic Communications*. 28, pp. 4665-4671. 1998 DOI:10.1080/00397919808004531

11. World Health Organization, 2010. Preventing Disease through Healthy EnvironmentseExposure to Lead: a Major Public Health Concern. WHO, Geneva

СИНТЕЗ БІФУНКЦІОНАЛЬНИХ МЕЗОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В СОРБЦІЇ

О. Дударко, В. Слєсаренко, Ю. Зуб

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України,
вул.Генерала Наумова17, Київ 03164 Україна
e-mail: odudarko80@gmail.com

ABSTRACT

Template method was used to obtain SBA-15 type mesoporous silica with mono-functional surface layer containing phosphonic acid groups [≡Si(CH$_2$)$_2$P(O)(OH)$_2$] and with bifunctional surface layer of phosphonic acid and thiol groups [≡Si(CH$_2$)$_2$ P(O)(OH)$_2$/≡Si(CH$_2$)$_3$SH]. Comparison of mono- and bifunctional samples was carried out using a variety of physical and chemical methods. The effect of additional functional groups on the structural parameters of the samples and the effect of pH on the physical and chemical characteristics of the materials have been analyzed. It was shown that addition of SH groups influences the morphology and the spatial order of the porous structure of the samples. Based on the results it can be assumed the possibility of using bifunctional silica for sorption of metal ions, especially for wastewater treatment from ions of different nature. In this case tiol groups will selectively absorb heavy metal ions (Hg^{2+}, Cd^{2+} ... etc.) and phosphonic groups – ions of rare-earth elements and uranyl-ions.

Багато існуючих кремнеземних сорбентів мають високу сорбційну ємність та значні параметри пористої структури. Однак дуже часто актуальним залишається питання селективності по відношенню до певних іонів або речовин. У таких випадках в матрицю сорбентів вводять функціональність, в основному, за рахунок відповідних алкоксисиланів. Особливо цікавими є матеріали з бі- та трифункціональним шаром, вони дають широке поле для дизайну поверхні і подальшого застосування. Одночасна присутність у поверхневому шарі функціональних груп, різних за характером і будовою (наприклад, з кислотними та основними властивостями або які суттєво відрізняються геометричними розмірами), може обумовлювати появу особливостей у будові цього шару. Не можна також виключати прояв взаємного впливу функціональних груп, які знаходяться в поверхневому шарі, що може обумовлювати виникнення ефектів синергізму. (Margelefsky, 2008).

На основі дослідження біфункціональних ксерогелів (Melnyk, 2007, Margelefsky, 2007, Zeidan, 2006) було встановлено, що параметри пористої структури в значній мірі визначаються геометричними розмірами введених функціональних груп, мольним співвідношенням трифункціональних силанів, кислотністю середовища, в якому ведеться синтез, і природою застосовуваного каталізатора реакції гідролітичної поліконденсації. Такі висновки дозволили цілеспрямовано вести синтез ксерогелів з поліфункціональним поверхневим шаром (Дударко, 2008).

Pluronic P123 (поверхнево-активна речовина) виявився дуже зручним в якості темплату для отримання функціоналізованого діоксиду кремнію з гексагональною структурою в кислих умовах. Такі матеріали мають однорідний розмір пор, з високою площею поверхні, і високою тепло- і гідротермальною стабільністю. За допомогою темплатного методу (синтез MCM-41) було показано, що до 25 моль% функціональних груп не перешкоджають формуванню впорядкованої структури (Sims, 1996). В роботах з двокомпонентними за силанами системами, нам вдалося отримати частково впорядковані матеріали при вмісті алкоксисиланів в реакційній суміші ~ 30% (Dudarko, 2014, 2015).

Біфункціональні кремнеземи (БФК) цікаві з точки зору перспективності застосування. Очікується, що матеріали такого класу будуть ефективно сорбувати іони перехідних металів в широкому діапазоні pH. Причому змінюючи pH сорбції можна буде посилювати селективність тієї чи іншої групи.

Для синтезу функціоналізованих мезопористих кремнеземів використовували: метасилікат натрію (MC, Sigma, USA), тетраетоксисилан, $(C_2H_5O)_4Si$ (TEOC, 98% Aldrich), диетилфосфатоетилтриетоксисилан, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2P(O)(OC_2H_5)_2$ (ДФТС, 98%, Gelest); 3-меркаптопропілтриметоксисилан, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3SH$ (МПТМС, 95%, Aldrich); Pluronic P123 (триблочний співполімер: поліетиленгліколь - поліпропіленгліколь - поліетиленгліколь, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, P123, 99%, BASF, USA), концентрована хлористоводнева кислота (х.ч.), етанол (абс.).

TPSH1 (TEOC / ДФТС / МПТМС = 10:0,5:0,5 (мол.)) 2 г P123 розчиняємо в 50 см^3 2M HCl при кімнатній температурі. Окремо 4,4 см^3 TEOC гідролізуємо в 5 см^3 2M HCl протягом 3 год. До розчину Pluronic додаємо 0,2 см^3 МПТМС при інтенсивному перемішуванні. 0,12 г ГДФТЕС розчиняємо у 1 см^3 2M HCl та 2 см^3 води при нагріванні, далі, отриманий розчин додаємо до розчину з темплатом. Після цього, вводимо до реакційної суміші гідролізований TEOC, спостерігається помутніння. Суміш ставимо в термостат при 40°C на 2 год. Далі проводимо гідротермальна обробка (ГТО) при 100°C протягом доби. Темплат вилучали екстракцією підкисленим етанолом (30 см^3 етанолу на 1 г мезофази).

TSH1 (TEOC / МПТМС = 10:1 (мол.)) 2 г P123 розчиняємо в 50 см^3 2M HCl при кімнатній температурі. Окремо 4,4 см^3 TEOC гідролізуємо в 5 см^3 2M HCl протягом 1 год. До розчину темплату додаємо 0,2 см^3 МПТМС при інтенсивному перемішуванні. Після цього, вводимо до реакційної суміші гідролізований TEOC, спостерігається помутніння. Суміш ставимо в термостат при 40°C на 2 год. Далі проводимо ГТО при 100°C протягом доби. Темплат видаляли екстракцією підкисленим етанолом (30 см^3 етанолу на 1 г мезофази).

PH2– одержано за методикою [8]

PSH2 ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ / ДФТС / МПТМС = 10:0.5:0.5 (мол.)) 0.13 см^3 (0.004 М) ДФТС гідролізуємо в 3.68 см^3 концентрованої соляної кислоти протягом 6 годин на масляній бані з оберненим холодильником. До розчину ДФТС вводимо розчин темплату (0,8 г P123 та 13 см^3 води). Потім додаємо 0.04 см^3 (0.004 М) МПТМС. Окремо розчиняємо 2.276 г (0.08М) силікату натрію в 10 см^3 води, прозорий розчин додаємо до реакційної суміші. Незначна каламуть. Далі залишаємо на масляній бані на 1 год при 40°С, під час нагрівання спостерігається утворення осаду. Далі мікрохвильова обробка (МХО) (при перемішуванні протягом 2 год при 40ºС і 10 год – при 100ºС). Осад сіруватий, в'язкий. Висушили протягом 3 діб у суш. шафі при 60ºС.Темплат видаляли кип'ятінням зразку в підкисленому етанолі (30 см^3 етанолу на 1 г мезофази) протягом 24 год.

Відфільтували, висушили у вакуумі при 50°С протягом 3 діб.

Для зразків, позначених «1» велася ГТО мезофази, а для «2»– МХО.

Термогравіметричний (ТГ) і диференційний (ДТГ) профілі були записані на TA Instruments TGA 2950 аналізаторі зі швидкістю нагрівання 10°С хв$^{-1}$. Чутливість балансу ± 0,1 мг. SEM мікрофотографії були зроблені на скануючому електронному мікроскопі JSM-6060 LV (JEOL, Японія). На зразок напилювали золото, щоб підвищити чіткість зображення. ПЕМ мікрофотографії були зроблені на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-1230 (JEOL, Японія). Для аналізу, зразки диспергували в етанолі помірним ультразвуком при концентрації ~ 5 мас. % твердих речовин. Адсорбційні властивості синтезованих зразків були оцінені з ізотерм адсорбції азоту, виміряних за допомогою об'ємного аналізатора ASAP 2010 (Micrometrics, Inc. Norcross, GA). Ізотерми адсорбції були записані при температурі -196°С в діапазоні відносного тиску від 10^{-6} до 0.995 за допомогою азоту ультрависокої чистоти. Перед вимірюванням адсорбції, всі зразки дегазувалися у вакуумі при 110°С протягом 2 годин. Величина питомої поверхні (S_{BET}) була розрахована з ізотерм адсорбції N_2 при відносному діапазоні тисків 0.05-0.2 з використанням площі поперечного перерізу молекули азоту 0.162 нм^2, об'єм пор по одній точці був оцінений при відносному тиску 0.98. Розподіл пор за розміром (PSD) разом з діаметром пор (d_{me}) в максимумі PSD були визначені методом Крук-Jaroniec-Sayari (KJS) (Jaroniec, 2006, 2006), що базується на алгоритмі Barrett-Джойнер-Halenda (BJH) (Barret, 1951).

Сорбцію РЗЕ проводили із розчинів $Ln(NO_3)_3$, $Dy(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ концентрацією 0,05 М при співвідношенні твердої фази до рідкої 1 до 100 протягом доби. Концентрацію РЗЕ визначали комплексонометричним титруванням з ЕДТА в присутності індикатора ксиленолового оранжевого та

уротропіну. Ємність зразків визначали по різниці концентрацій до та після сорбції:

$$A = (C_0V - C_pV) / m,$$

де A – сорбційна ємність зразку (ммоль/г), C_0 та C_p вихідна та рівноважна концентрації (ммоль/мл), V - об'єм розчину (мл), m – маса зразку (г).

Встановлення будови БФК пов'язане з рядом труднощів. По-перше, часто проблематичним є ідентифікація серед даних фізичних методів тих, які стосуються безпосередньо поверхневого шару, особливо у випадку невисокого вмісту функціональних груп. По-друге, БФК є досить складними об'єктами, тому необхідне застосування комплексу фізичних методів, що дозволять не тільки однозначно встановити склад одержаних матеріалів, а й отримати достовірні відомості і про їх будову на глобулярному і молекулярному рівнях.

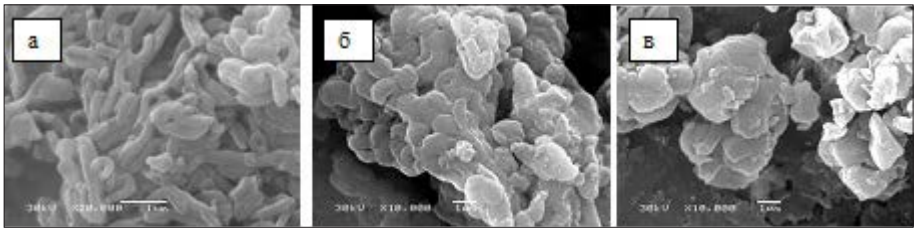


Рисунок 1. ***Мікрофотографії СЕМ зразків TPSH1(а), PSH2 (б), PH2 (в). можуть бути зауваження до шкали, що її погано видно***

Одержані дрібнодисперсні порошкоподібні матеріали досліджувалися методом СЕМ. На мікрофотографіях чітко видно різницю між зразками одержаними на основі ТЕОС та метасилікату. БФК на основі метасилікату складаються з частинок неправильної форми, між собою вони склеєні в агломерати. Для зразків на основі ТЕОС характерним є формування продовгуватих паличкоподібних часточок, що вже відзначалося в роботах попередніх дослідників (Dudarko 2014; Brinker, 1988; Hook, 1996; Muto, 2006). БФК мають менші первинні часточки, ніж монофункціональні аналоги. Якщо для перших характерна присутність часточок 1.2-1.3 μм, то для PH2 відзначається перевага часточок більших за ~ 2μм. Мабуть, присутність МПТМС в реакційній суміші впливає на pH середовища, прискорюючи процеси конденсації, в результаті чого утворюються частки меншого розміру.

ПЕМ зображення більшості зразків (рис. 2) чітко вказують на присутність гексагонального впорядкування мезопор. Деякі елементи гексагональної системи також видно на зображенні зразку 2 (рис. 2, зразок TPSH1).

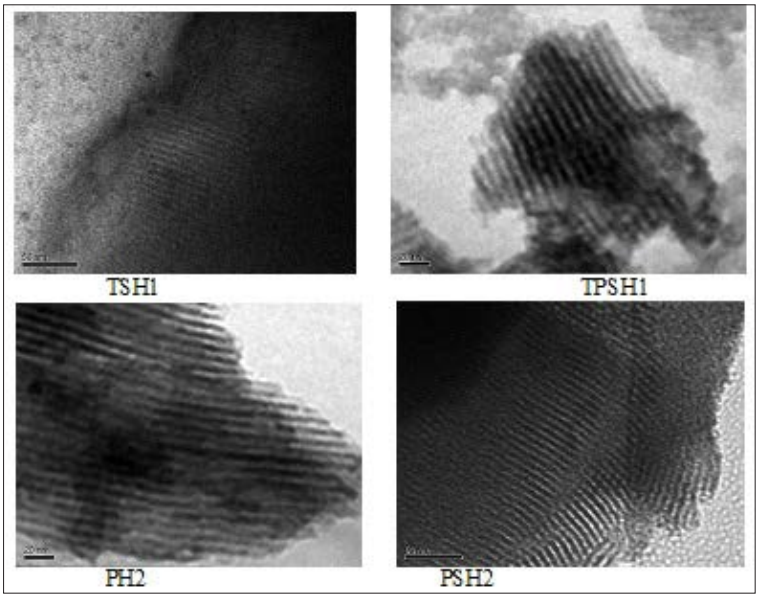
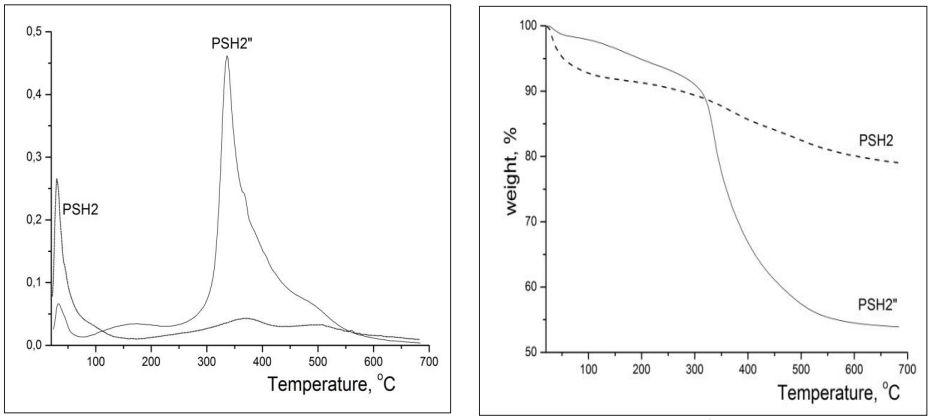


Рисунок 2. ***Мікрофотографії синтезованих БФК та їх монофункціональних аналогів, одержані за допомогою ПЕМ***

Відстані між центрами пор для зразків 6,5-8,5 нм. Очевидним є те, що присутність груп різного складу не призводить до формування структури зі звуженими порами. Можливо, це доказ того, що групи присутні на поверхні і таким чином впливають на величину сорбційного об'єму зразків.

Термографічний метод дозволив проаналізувати вміст органічної складової. На рис.3 чітко видно різницю в графіках. Перш за все, можна зробити висновок про ефективність видалення темплату шляхом кип'ятіння в підкисленому етанолі (PSH2″ - до відмивки темплату, а PSH2-після). Є відмінність не тільки у втраті маси (45 проти 18%), але й в діапазоні втрат. Вигоряння молекул фізично-сорбованої води та розчинника з мезофази фіксується при температурі 100-225ºС, такий пік відсутній для зразків після екстракції темплату.



а *б*

Рисунок 3. ***DTG (а) та TG (б) криві для зразків (PSH2– після, PSH2'' – до відмивки темплату)***

У випадку БФК слід очікувати більш складного зв'язку між складом вихідного реакційного розчину і структурно-адсорбційними характеристиками кінцевих продуктів в порівнянні із монофункціональними кремнеземами (TSH1 та PH2). Це пов'язано, в першу чергу, з тим, що у вихідному розчині функціональні групи різної природи будуть взаємодіяти між собою, змінюючи кислотність середовища, що, безумовно, буде впливати на процес структуротворення БФК і, як наслідок, на параметри їх поруватої структури. З іншого боку, навіть у випадку функціональних груп однакової природи можна очікувати утворення між ними, наприклад, водневого зв'язку, що може впливати на топографію їх розташування в поверхневому шарі. Однак, і в цьому випадку слід очікувати, щоправда опосередкований, вплив такої взаємодії на структурно-адсорбційні характеристики кінцевих продуктів. Отже, в таких випадках буде достатнім встановлення навіть найпростіших чинників, які впливають на параметри поруватої структури БФК.

Таблиця 1. ***Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих бі- та монофункціональних кремнеземів***

Зразок	Співвідношення	S_{BET}, м²/г	V_{sp}, см³/г	[1]d_m, нм
TSH1	10:1(MPTMS)	362	0.48	3.7
PH2	10:1(DPTS)	705	1.07	8.5
TPSH1	10:1(0.5 DPTS+0.5 MPTMS)	770	0.92	5.6
PSH2	10:1(0.5 DPTS+0.5 MPTMS)	588	0.74	7.7

Сорбція рідкоземельних катіонів біфункціонального зразку TPSH1 становить 80% від сорбції монофункціонального аналогу PH2 (рис. 4). Тобто

наше припущення про кумулятивний ефект додаткової кислотної групи не виправдалося. Можливо, через гідрофобність останньої.

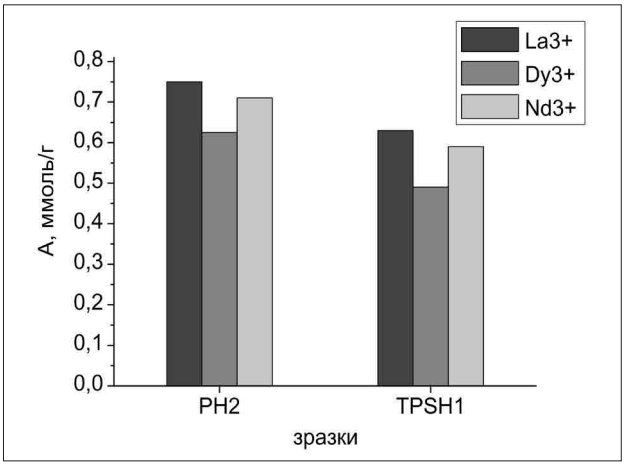


Рисунок 4. ***Порівняння ССЄ біфункціонального зразку (TPSH1) із його монофункціональним аналогом, синтезованими на основі силікату натрію (PH2)***

Всі синтезовані органокремнеземні матеріали мають мезопори різного діаметру з впорядкованими доменами, які легко доступні для іонів РЗЕ, присутніх в модельному водному розчині. Різниця в сорбції може бути пов'язана і з різними параметрами поруватої структури. Менший діаметр пор може з одного боку бути перешкодою для зв'язування функціональних груп з іонами металів, оскільки сорбовані іони можуть перекривати доступ до функціональних груп в глибині пор. З іншого боку, один іон у вузьких порах може контактувати з декількома близько розташованими групами, утворюючи комплекси складу 1:2, 1:3 (рис.5).

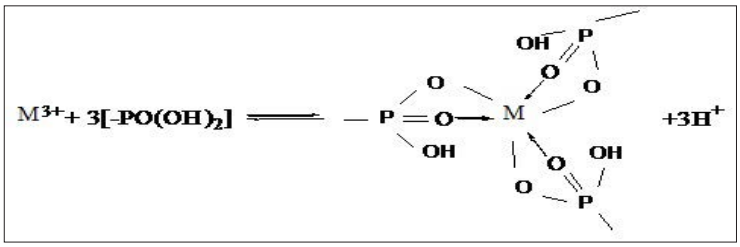


Рисунок 5. ***Схема утворення комплексу***

Розроблені методики синтезу дозволяють отримувати матеріали з розвиненою поруватою структурою та відносно високою концентрацією доступних адсорбційних центрів. Виходячи з отриманих результатів можна припустити про можливість використання БФК для сорбції іонів металів, однак

більш ефективним це може бути при очищенні стічних вод від іонів різної природи. В такому випадку тіольні групи будуть селективно сорбувати іони важких металів (Hg^{2+}, Cd^{2+}…тощо), а фосфонові - іони рідкісноземельних іонів, а також ураніл-іонів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Margelefsky E. L., Zeidan R.K., Davis M.E. Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1118.
2. Melnyk I.V., Dudarko O. A. , Stolyarchuk N.V., et al Physic-Chemistry of nanomaterials and supermolecule structures; ed. by A. P. Shpak and P.P.Gorbyk – K.: Nauk. Dumka, 2007. – V. 2. – P. 392–430.(in Russ).
3. Margelefsky E. L., Dufaud V., Zeidan R. K., Davis M. E. J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 13691.
4. Zeidan, R. K.; Hwang, S.-J.; Davis, M. E. Angew. Chem., Int. Ed. 45 (2006) 6332.
5. Dudarko O. A. , Honcharyk V. P. , Semeniy V.Ya., Zub Yu. L. Protection of Metals 44, No. 2 (2008) 193.
6. Sims S.D., Burkett S.L. Mann S. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 431 (1996) 77.
7.Dudarko O. A., Gunathilake C., Sliesarenko V. V. et al Colloids & Surfaces A 459 (2014) 4.
8. Dudarko O.A., Gunathilake C., Wickramaratne N. P. et al Colloids & Surfaces A 482 (2015) 1.
9. Jaroniec M., Solovyov LA. Langmuir 22 (2006) 6757.
10. Jaroniec M., Solovyov L.A. Chem. Commun. (2006) 2242.
11. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
12. Brinker C.J. J. Non-Cryst. Solids 100 (1988) 31.
13. Hook R.J. J. Non-Cryst. Solids 195 (1996) 1.
14. Muto S., Imai H. Micropor. Mesopor. Mater. 95 (2006) 200.
15. Milutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A. Radiochemistry 56 (2014) 262.

EXPLORATION AND EXPEDIENCY OF ALTERNATIVE WATER SOURCES IN HOUSEHOLDS

Sándor Fórián[1], Andrea Izbékiné Szabolcsik[2], Dénes Kocsis (PhD)[3], Ildikó Bodnár (PhD)[4]

[1] senior lecturer, [2]assistant lecturer, [3]senior lecturer, [4]college professor and head of department

[1,2,3,4] University of Debrecen, Department of Chemical and Environmental Engineering
4028 Debrecen, 2-4. Ótemető Str., Hungary
e-mail: forian@eng.unideb.hu

ABSTRACT

Because of the rapidly growing population number, humans would require more and more necessary drinking water quality. The amount of available water resources is constant, but their quality is getting worse. More and more energy necessary to produce drinking water with required quality. Another problem is the increasing number of extremities in terms of quality, quantity, frequency, and length of rain. The same pattern can be observed regarding to the increment and strengthening of droughts. Therefore, we should manage our water resources better. We have to determine the required quantity and quality, which is even more important, of our water consumption. In a household the average water consumption [1] is: 31% toilet flushing, 29% bathing and showering, 11% cloth washing, 7% garden irrigation, 6-6% dishwashing and personal hygiene, 2-2% drinking/cooking and car washing and 5% other.

It is certain that we must use drinking water for drinking, cooking, bathing, washing-up, and personal hygiene (for example ablution, teeth brushing). In our opinion, about 50% percent of the total daily water consumption requires necessarily drinking water from the total utilized water. The remaining part could be provided from alternative water sources. Alternative water source may be the collected and treated rainwater as well as greywater. Rainwater has a variable appearance in time and space. In this study we show quantity characteristics of rainwater and a possible way of rainwater collection in a household.

Keywords: *rainwater, rainwater harvesting, water demand.*

INTRODUCTION

The lack of freshwater is one of those global problems that has an increasing effect on the World's population. We need more and more freshwater to satisfy our needs, which means that the polluted quantities are growing, while the pure resources are decreasing. The tendency is apparently shown by the uprising water prices too [2]. There are places in Hungary, where in the last 20 years, the water prices has reached a 5 time higher level, than they were before [3]. The situation is mostly caused by the wrong water farming techniques and the wasteful human lifestyle. In these circumstances, rainwater harvesting is one of those methods that can help protecting the freshwater resources. Water scarcity is a current problem for many urban areas in the European region due to the increasing water demand related to the population growth and the expansion of urban and industrialized areas. Climate change will intensify the pressure on water resources. Rainwater

harvesting (RWH) may be an effective alternative water supply solution to face water scarcity. It has recently become a particularly important option in arid and semi-arid areas, mostly because of its numerous benefits and relative low costs. Rainwater harvesting – collecting and storing rain for later use — is an ancient practice. It is still used in many rural places throughout the world, and today it is making a comeback in urban centres as an additional source of water.

The present study aims to analyse the reliability of a RWH system installed to supply water for toilet flushing purpose with reference to a single-family house in an urban residential area of Hungary. In its simplest form, rainwater harvesting consists a rain barrel placed under the downspout of the building to collect rainwater for garden irrigation. Larger, more sophisticated, systems can be incorporated into the plumbing system to provide water for a variety of household needs, from toilet flushing to laundry, and even drinking water (in these instances the rainwater shall be treated prior to use).

MATERIALS AND METHODS

Based on technical literature, the average daily water consumption in Hungarian households is around 130 liter/person. This means, that an average, four member household will consume around ~0,5m^3 freshwater per day, while 53% of this amount (260 L) will be used for toilet flushing, laundry washing or irrigating [4]. For this purpose, rainwater is also suitable or even better. Rainwater harvesting systems, that are able to collect and transport the fluid to its destination, are used for years in developed countries.

All rainwater harvesting systems, simple or complex, have the same basic components:

– A *catchment area* to capture the rainfall — this is typically the roof of the house.

– A *conveyance system* to move the water from the roof to a storage area — eavestroughs and downspouts, and maybe piping.

– A *storage system* to hold the rainwater for future use — a barrel, a cistern or a tank.

– A *distribution system* to get the water from storage to where it is being used — this can range from a watering can to full integration with the existing plumbing system in the house.

In Hungary, these systems are not well spread, however the weather is not excluding the possibility.

In the city of Debrecen, the average annual rainfall is situated somewhere between 500 and 600 mm-s which means, that the collectable water quantity from a 100 m^2 wide roof can be 50 000 or even 60 000 L (50-60 m^3) annually in favourable circumstances [4]. The real amount of the collectable rainwater depends on several factors though. The annual precipitation and the roof size are two of the

dominant factors, but the roof material, the rainfall intensity and its repartition, and the storage tank size are also very important [2, 4]. In this study, we have analysed an existing household from Debrecen, which means, that the size and the material of the roof are constant, and the average annual precipitation is also given. In the given circumstances, the only changing parameters that can affect the collectable amount are the storage tank size and the rainfall repartition.

Our study is based on the precipitation data that can be found on the OMSZ (Hungarian Meteorological Service) web site. The database contains monthly divided information of Debrecen's weather in the last 116 years. Besides the monthly rainfall quantities, the rainy days are also mentioned and organized into groups by precipitation intensity. Using this information, we have reorganized the data, and divided the days in two categories. The first category contains all the occurrence, when the measured daily precipitation is less than 5 mm. These are handled as dry periods, because the possibility of collecting even a few liter of fluid is very low. Most likely, the water would evaporate from the roof and, never reach the storage tank. In the second category we summarized the days that have higher than 5 mm-s of rainfall, last category collects the most intensive rainfalls. In these days, the fallen rainwater amount is suitable for harvesting.

Inflow to the RWH storage tank

The rainwater storage tank is filled using rainfall volumes collected from a building's rooftop. Under the assumption of constant rainfall within each time step t, the rainwater volume can be calculated as follows:

$$Q_t = \alpha * A * R = \quad (1)$$

where:

Q_t - inflow volume supplied to the storage tank at time step t (m^3),

α - runoff coefficient depending on water loss (dimensionless),

A - total catchment surface area, is the effective impervious surface area (m^2),

R - rainfall at time t (m).

Evaporation losses from the storage tank are neglected [5]. In this study, α was set equal to 0.9.

The scheme of rainwater harvestings system can be seen in Figure 1.

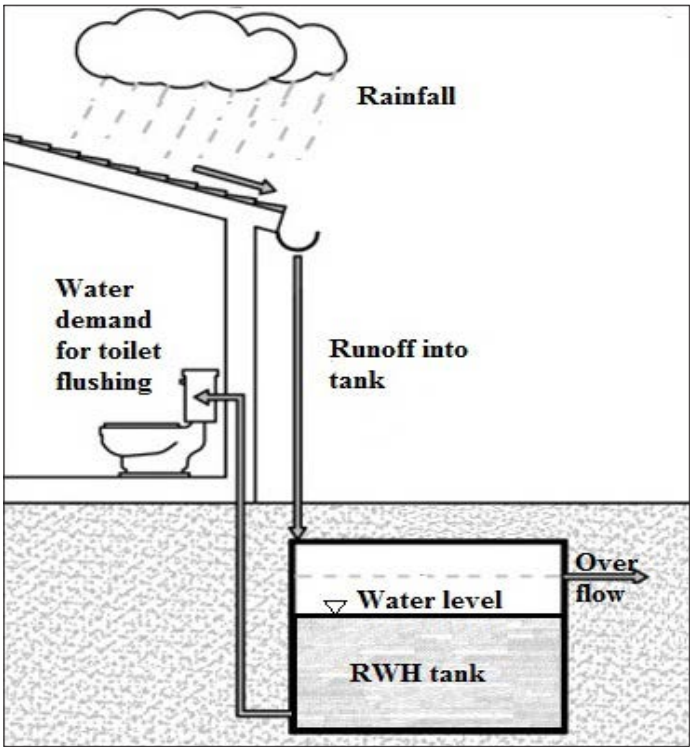


Figure 1. ***Scheme of the RWH system***

RESULTS AND DISCUSSION

After analyzing the daily precipitation data it was found that 64% of the total precipitation is suitable for harvesting.

We assumed that the tank is empty in every cases at the beginning of the average year and the mentioned four person family will consume an average of 260 L of collected water every single day (if it is possible). In these circumstances, at the end of the day, the tank's water level will be given by the following equations:

$$P_n = P_{n-1} - 260 + P_D \qquad if\ P_{n-1} - 260 + P_D < P_t \qquad (2)$$

$$P_n = P_t \qquad if\ P_{n-1} - 260 + P_D > P_t \qquad (3)$$

where:

P_n = tank's water content at day "n" (L),

P_{n-1} = tank's water content at day "n-1" (L),

P_D = daily precipitation amount (L),

P_t = tank capacity (L).

Water loss (unusable water amount) will appear at the second branch of the equation, when the daily precipitation will cause overflow. To calculate the actual

usable rainwater quantity, this overflowed precipitation must be subtracted from the maximum monthly usable rainwater amount. The calculations were made for each month of the analysed years.

We analysed three cases: harvesting in 1m^3, 2m^3, and 3m^3 storage tank volumes. Using 1m^3 tank will result unusable water quantities in every month. The loss is smaller while using a 2m^3 tank (only 9 wasteful months) and minimal while using a 3m^3 tank (only 3 wasteful months). The greatest losses are awaited in the rainiest periods of the year. The tank's maximum capacity will be overflown in a few days during these rainfalls, which means that the upcoming precipitation cannot be collected even with a regular (daily 260 L) water use.

The collectable annual rainwater amount for a 1m^3 tank is around 38m^3. Using a 2m^3 tank can result around 7m^3 more collected water (~ 45m^3) and the 3m^3 one would mean around 11m^3 more usable precipitation than the 1m^3 tank (~49m^3).

This is an 18 and 29 percent growth which is reasonable even in Debrecen, where the average annual precipitation is around 500 mm, but it can be more dominant in much rainier territories.

CONCLUSIONS

As a result of our study, we can conclude that the rainwater repartition has a major effect on the collectable and usable rainwater quantities. This means, that one of the most important factors that affects the planning of a rainwater harvesting system is determining the optional tank size. Choosing a very small capacity tank, could mean significant water losses during a rainy period, while installing a large one can causelessly raise the expenses and it will also unnecessarily cover usable place.

REFERENCES

1. British Standard BS 8525-1. (2010): Greywater systems – Part 1: Code of practice. UK: BSI, 2010.
2. Karl-Heinz Böse (2008): Az esővíz hasznosítása, Cser Kiadó, Budapest, ISBN: 978-963-7418-21-1.
3. KSH: http://www.ksh.hu/docs/hun/xstadat/xstadat_eves/i_qsf003a.html?down=1178.
4. Balázs, M., & Sándor, F. (2013): Csapadékvíz házkörüli hasznosításának lehetősége, Debreceni Műszaki Közlemények, /12. HU ISSN, 2060-6869.
5. Notaro, V., Liuzzo, L., & Freni, G. (2016): Reliability Analysis of Rainwater Harvesting System.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT METHODS FOR THE ARTIFICIAL GREYWATER SAMPLES

Andrea Izbékiné Szabolcsik[1], *Ildikó Bodnár (PhD)*[2]

[1]assistant lecturer, [2]college professor
[1, 2] University of Debrecen, Department of Chemical and Environmental Engineering
4028 Debrecen, 2-4. Ótemető Str., Hungary
e-mail: szabolcsikandi@eng.unideb.hu

ABSTRACT

Nowadays the different alternative water sources get higher importance because of the decreasingwater supply. In Hungary, the total daily water consumption is only 49 percent of the required drinking water quality of our living activities. The rest consumption could also be covered from alternative water sources.

Instead of drinking water,household's generated treated greywater may be suitable for several uses, for example fortoilet flushing, irrigation of green yards, and car washing etc.The household greywater includes the used water from the bathroom, from washing and from kitchen appliances, excludes the flush water from toilets. Composition of greywater depends on number of inhabitants, their age distribution of these individuals, the hygiene habits, the applied household chemicals, the storage conditions and, the length of storage too.

Our previous experiences were confirmed that greywater fractions from bathing, showering and hand washing are the least polluted fractions in household greywater streams.The characteristics of the shower/bathtub effluent generally indicated low organic matter, and salt concentrations; thus, this effluent need to be collected separately from other loaded sources. Our research was focused onthe treatment features of different greywatersamples from bathing.Based on the literature and the variable characteristics of real greywater samples special artificial bathwater (ABW) was applied to spoorthe various treatment procedures efficiencies on greywater cleaning.Physical (basic coarse filtration), physicochemical (coagulation, flocculation) and chemical processes(disinfection with ozone) were analysed in our study by following up the pH, turbidity, biological oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand and zeta potential values of raw and treated synthetic greywater samples.

It was shown that the organic matter contents of ABW samples may be reduced from 60 to 70 percent and turbidity values of samples can be reduced more than 90 percent (<2 NTU) by filtration on simple silica sand layers. The organic matter contents of greywater samples may be reduced from 70 to 80 percent by filtration on combined layers (activated carbon and silica sand layers). The organic matter contents of ABW samples can be reduced more than 50 percent by coagulation (by iron-III-chloride), but in these cases the turbidity values of samples exceed the 2 NTU. The amount of organic pollutants in ABW samples can further be reduced by ozone treatment after filtration on silica sand layer.

Overall, we can achieve a reduction of more than 90 percent in organic pollutant content with a combination of the mentioned methods. Based on our experiences safe and low-cost treatment methods should be developed to treat ABW and real effluent for financial gain and to achieve environmental goals for water usage.

INTRODUCTION

Water is a natural resource, vital for sustaining life and environment on Earth [1]. Nowadays the different alternative water sources get higher importance because of the decreasing water supply.

Estimates vary, but each person uses about 100-150 litres of water per person per day (L/cap/d) in Hungary [2].

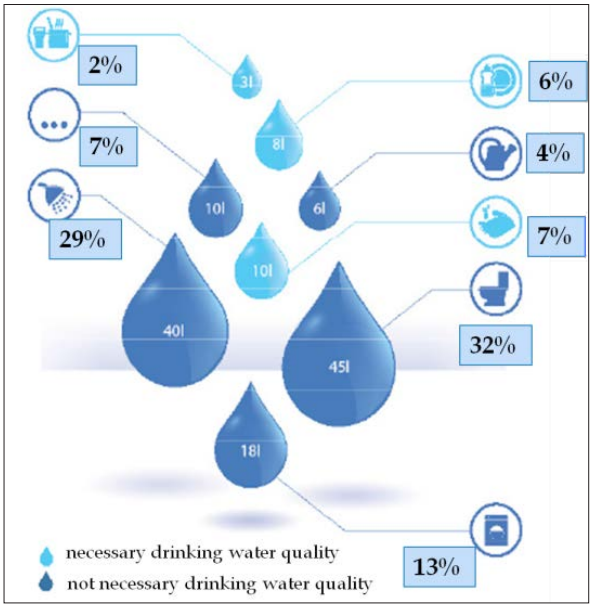


Figure 1. ***Drinking water consumption in a typical Hungarian household [3]***

The distribution of the typical water consumption in our country is presented by the following rates (Fig. 1.): 32 percent of the drinking water is used for toilet flushing, 29 percent for bathing and showering, 13 percent for cloth washing, 4 percent for irrigation, 7 percent for personal hygiene, 6 percent for dishwashing, 2 percent for drinking/cooking and 7 percent for other activities. These rates are varied by country, for example, 23 percent of the drinking water is used for toilet flushing in Denmark, 35 percent in Australia, 12 percent in the UK, and 29 percent in the Netherlands. Furthermore, 17 percent of the drinking water is used for cloth washing in Denmark, 14 percent in Australia, 12 percent in the UK, and 20 percent in the Netherlands. The 36 percent of the drinking water is used for bathing and showering in Denmark, 18 percent in Australia, 28 percent in the UK, and 38 percent in the Netherlands [4]. In Hungary, drinking water is required for only 49 percent of the total daily water consumption of our living activities. The rest consumption could also be covered from alternative water sources. Instead of drinking water, household's generated treated greywater (GW) may be suitable

for several uses, for example toilet flushing, irrigation of green yards, and car washing, etc.

CHARACTERISTICS AND TREATMENT METHODS OF GREYWATER

The household greywater (GW) includes the used water from the bathroom, from washing and from kitchen appliances, excludes the flush water from toilets [4-7]. Based on the literature greywater can be grouped into light and dark types. Light greywater (LGW) is less polluted type and origins from showers, tubs and washing machines sources. Dark greywater (DGW) includes more contaminations and origins from laundry facilities, dishwashers and kitchen sinks [5-7]. Composition of greywater depends on the number of inhabitants, their age distribution of these individuals, the hygiene habits, the applied household chemicals, the storage conditions and, the length of storage too. Furthermore greywater treatment processes vary based on site conditions and greywater characteristics.

In our initial researches, we analysed the quality of greywater samples in thirty households by fraction and we summarized our results in Table 1.

The data of Table 1 show that the bathing water is the least polluted fraction among greywater streams and as we pointed out by Fig. 1 this fraction is generated in a high percentage (on average 40 litre/day/inhabitant) in Hungary. Based on these experiences in our further researches and also in this study, we deal with only the bathing water faction (BGW).

Table 1. ***Quality parameters of different fractions of greywater samples [2, 5]***

		Drinking water (n=30)	Shower/ Bathtub (n=30)	Laundry (n=30)	Kitchen sink/ Dishwasher (n=30)
	Unit	Min.-Max.	Min.-Max.	Min.-Max.	Min.-Max.
pH	-	6.77-8.06	6.73-7.95	7.25-10.15	6.80-7.82
Conductivity	$\mu S\ cm^{-1}$	439-631	412-610	580-3910	538-5120
TDS*	$mg\ L^{-1}$	350-412	306-506	438-2236	308-2406
TS**	$mg\ L^{-1}$	432.4-462	308-804	504-3856	588-4088
TSS***	$mg\ L^{-1}$	8-82.6	1-230	66-326	40-2474
Turbidity	NTU	0.04-3.2	2.3-84,0	49.5-492.8	55.6-743.6
BOD	$mg\ L^{-1}$	0.66-3.70	6.67-253.3	46.67-1200	506.6-1233
DOC	$mg\ L^{-1}$	0.86-3.33	7.71-87.76	34.07-502.3	

In a household, the proportion of greywater flow is around 50 to 80 percent of total waste flow. GW is not suitable for direct use, but after treating it can be useful for non-potable reuse such as irrigation, toilet flushing and car washing, etc.

Several treatment methods are available to clean this stream, for example natural treatment systems, basic coarse filtration, chemical processes, physical and physicochemical processes and biological processes. Most of these processes are preceded by a solid-liquid separation step as pre-treatment and followed by usually a disinfection step as post treatment [4, 6, 8].

MATERIAL AND METHODS

Using the special artificial bathwater (ABW) with the most appropriate composition different treatment methods were analysed to study the efficiencies of these procedures. In our study physical, physicochemical and chemical processes were also applied to follow up the important water quality parameters, such as pH, turbidity, 5-days biological oxygen demand (BOD_5), chemical oxygen demand (COD) and zeta potential values of raw and treated ABW samples. The physical treatments include sand bed filtration (SF), activated-carbon and sand bed combinative filtration (AC-SF), followed mostly by a disinfection step (OZ). The chemical process includes coagulation by ferric-chloride (C). The physicochemical systems include the combined processes of filtration and coagulation (SF-C, C-SF). In Table 2 and Table 3 we summarized the different greywater treatment processes features and the characteristics of the examined parameters.

Table 2. ***The different greywater treatment processes and the characteristics of the examined parameters***

Treatment system	Characteristic parameters
Sand bed filtration (SF)	The ABW was filtered with a sand bed. Size of system: diameter:11 cm; height:33 cm.
Activated-carbon after sand bed filtration (AC-SF)	The ABW was filtered with activated-carbon bed and sand bed. Filter media: 50 percent activated-carbon and 50 percent sand layer.
Coagulation (C)	For the coagulation test, 3 L of the ABW to be treated was placed on the jar tester. A speed was used, a rapid mix at 200 rpm for 90 s, time during which the coagulant ($FeCl_3$-solution).
Sand bed filtration and coagulation (SF-C)	The ABW was filtered with sand bed then 3L filtrate was treated by coagulant ($FeCl_3$-solution).
Coagulation and sand filtration (C-SF)	The ABW was treated by coagulant ($FeCl_3$-solution) then the sample was filtered with a sand bed.
Sand bed filtration and disinfection with ozone (SF-OZ)	The ABW was filtered with sand bed then the sample was bubbled and ventilated through 30 minutes by ozone.

Table 3. ***The characteristics of the examined parameters [5, 9-11]***

Test parameters	Definition	Used instrument/method
pH	A logarithmic scale determining whether a solution is acid, neutral or basic, and derived from the number of hydrogen ions present.	Multiline P4 meter portable instrument (WTW GmbH, Weilheim, Germany)
Conductivity (EC)	Electrical conductivity (expressed in µS/cm). Indicates salinity in soil and water.	Zetasizer Nano Z instrument (Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK)
BOD_5	Biological oxygen demand. A measure of the amount of oxygen used by bacteria to degrade organic matter in a wastewater sample over a 5 days period at 20 ºC (expressed in mg L^{-1}).	OxiTop manometric equipment (WTW GmbH, Weilheim, Germany)
COD	Chemical oxygen demand (indicated in mg L^{-1}). Quantitative measure of the amount of oxygen required for chemical oxidation of carbonaceous (organic) material in a sample by a strong chemical oxidant.	Nanocolor Linus photometer (WTW GmbH, Weilheim, Germany)
DOC	Dissolved Organic Carbon is a measurement of the amount of organic matter in water that can be passed through a filter, commonly 0.45 µm.	Shimadzu TOC-Vcpn (Shimadzu Europe GmbH, Duisburg, Germany)
Zeta potential	The zeta potential indicates the surface potential of a colloidal system and is commonly related to the stability of colloidal systems under a given set of water characteristics. A zeta potential near zero indicates minimal electrical repulsion and thus increases the likelihood of capture.	Zetasizer Nano Z instrument (Malvern Instruments Ltd, Malvern, UK)
Turbidity	Measure of the amount of material suspended in water and indicated as NTU (nephelometric turbidity units). An increase in water turbidity decreases the amount of light that penetrates the water column. High levels of turbidity are harmful to the aquatic life.	Turb 555 IR turbidimeter (WTW GmbH, Weilheim, Germany)
COD/BOD_5	Ratio indicating the level of biodegradability of a sample. A low ratio COD/BOD_5 (less than 2.0 or 2.5) indicates a high biodegradability.	-

RESULTS

Based on our previous experiences the characteristics of BGW generally mean low organic matter and salt concentrations; thus, this effluent needs to be collected separately from other loaded sources. This study is focused on the treatment features of different BGW samples. According to the literature [12] and the variable characteristics of real greywater samples in this study a special artificial bathwater (ABW) is applied to spoor the various treatment procedures efficiencies on greywater cleaning. This special artificial bathwater contains shower gel,

shampoo, nutrient broth and corn oil, too as defining components. The main quality features of ABW samples and real bathwaters are summarized in Table 4.

Table 4. ***Main quality features of artificial bathwater (ABW), and real bathwater in different countries***

	Unit	Artificial bathwater (ABW)	Bathwater in Hungary[a]	Bathwater in France[b]
		Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
pH	-	7.80±0.13	7.45±0.32	7.58±0.15
conductivity	µS cm^{-1}	887±27	544±45	468±124
turbidity	NTU	24.38±1.86	25.45±22.68	150±177*
BOD_5	mg L^{-1}	145 ±22	112±74	240±246
COD	mg L^{-1}	436±32	-	399±360
DOC	mg L^{-1}	49.19±15.78	39.57±19.38	50.6±29.5
zeta potential	mV	-35.80±3.98	-	-

*Notes: a, [2]; b, [13]; *Unit: FNU*

The pH values of analysed samples are determined by the characteristics of the water supply. The ranges of mean pH values of bathwater are 7.80, 7.45 and 7.58 for ABW, Hungarian bathwater, French bathwater respectively. The ranges of mean conductivity values of bathwater are 887, 544 and 468 µS cm^{-1} for ABW, Hungarian bathwater, French bathwater. The higher conductivity values can be seen in the case of ABW samples. We can explain it that the conductivity values of drinking water - what we used to make the ABW - are about 700 µS cm^{-1}. The ranges of mean turbidity values of bathwater are for ABW and Hungarian bathwater 24.38 and 25.45 NTU. The ranges of mean BOD_5 vales of bathwater are for ABW, Hungarian bathwater, French bathwater 145, 112 and 240 mg L^{-1} respectively, while the mean dissolved organic carbon values of bathwater ranged for ABW, Hungarian bathwater, and French bathwater 49.19, 39.57 and 50.6 mg L^{-1}.

Furthermore, this section presents the result of applied different grey water treatment system (Table 2) efficiencies. We summarized our result in Table 5.

Table 5. ***Characteristics of efficiency of applied greywater treatment processes by measured parameters***

Sample type/ Treatment methods		ABW	SF	AC-SF	C	SF-C	C-SF	SF-OZ
Parameters	unit	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD	Mean±SD
pH	-	7.80±0.13	8.02±0.08	7.87±0.13	5.65±0.14	5.68±0.16	7.49±0.01	7.93±0.11
EC	µS cm^{-1}	887±27	818±25	846±39	1035±7	999±44	991±28	864±45
turbidity	NTU	24.38±1,86	1.54±0.39	0.82±0.28	7.31±2.02	1.87±0.09	0.54±0.54	0.86±0.16
BOD_5	mg L^{-1}	145 ±22	50±11	35±10	110	85	80	10
COD	mg L^{-1}	436±32	67±12	39±10	260	144	134	20±7
DOC	mg L^{-1}	49.19±15.78	21.72±0.81	14.93±4.34	36.21±1.54	21.24±1.48	12.29±0.43	11.37±4.11
COD/BOD_5	-	3.14±0.60	1.36±0.27	1.25±0.17	2.36	1.69	1.68	-
zeta potential	mV	-35.8±3.98	-14.45±2.6	-12.19±3.1	+0.95±3.78	-0.05±7.02	-0.16±1,60	-16.08±6.3

It was shown (Table 5) that there is no influence of filter's media and filtration process on the pH values, but it is reduced when we also apply coagulant (by C and SF-C treatment system). This affect is due to the coagulant solution's low pH (~2.60) value. Table 5 shows that the organic matter contents of ABW samples may be reduced from 60 to 70 percent and turbidity values of samples can be reduced more than 90 percent (<2 NTU) by filtration on simple silica sand layers. The organic matter contents of ABW samples may be reduced from 70 to 80 percent by filtration on combined layers (activated carbon and silica sand layers). The organic matter contents of ABW samples can be reduced more than 50 percent by coagulation (by ferric-III-chloride), but in these cases the turbidity values of samples exceed the 2 NTU. The amount of organic pollutants in ABW samples can further be reduced by ozone treatment after filtration on silica sand layer.

There is no significant change in the conductivity values for SF, AC-SF and SF-OZ processes, but contrarily the samples of conductivity values were increased using a coagulant with more than 15 percent. This means that dissolved ion concentrations of the treated samples were increased, too. The zeta potential values of treated samples increased according to the zeta potential values ABW. This can be explained by the amount of the negative surface charge components were decreased because of the different treatments and many of these components are organic matter derived in the samples. This is confirmed by COD values of the treated samples were decreased because of the treatment. Only about 40 percent COD removal was achieved using a coagulant (C) with ferric-chloride, compared to above 90 percent COD removal using an AC-SF and SF-OZ systems. The SF (sand bed filtration), SF-C (sand filtration after coagulation), C-SF (sand bed filtration before coagulation) process removed around 85 percent, 65 percent and 70 percent of COD. Around 73 percent BOD removal rate successfully obtained from ABW using AC-SF system. Furthermore, low strength greywater treatment systems were used with SF, C, SF-C, C-SF, and SF-OZ, which were able to achieve a BOD removal rate of 65 percent, 25 percent, 40 percent, 55 percent, 90 percent.

The dissolved organic carbon gives information about the samples of dissolved organic matter content. The SF, AC-SF, C, SF-C, C-SF and SF-OZ process removed around 65 percent, 78 percent, 50 percent, 70 percent, 80 percent and 81 percent of DOC removal rate.

The COD/BOD ratio is a good indicator of greywater biodegradability. A COD/BOD ratio below 2–2.5 indicates easily degradable wastewater. While greywater is generally considered easily biodegradable with BOD accounting for up to 90 percent of the ultimate oxygen demand, different studies indicate low greywater biodegradability with COD/BOD ratios of 2.9–3.6 [10]. As tabulated in Table 5, mean COD/BOD rate of raw ABW is 3.14. This means that the ABW can be been difficult biodegradability. The mean COD/BOD rates can be decreased due

to treatment. These mean values are 1.36 and 1.25 for the SF and AC-SF system. We can determine that we can remove a large quantity of organic matter by filtration, which is not easily biodegradable or no-biodegradable. We concluded that the large proportion of organic matter, which biologically degrades difficultly or not at all, can be in an indissoluble form in ABW, because much of the indissoluble components can remove by filtration.

CONCLUSION

Overall, we can achieve a reduction of more than 90 percent in organic pollutant content with a combination of the mentioned methods. Based on our experiences safe and low-cost treatment methods should be developed to treat ABW and real effluent for financial gain and to achieve environmental goals for water usage.

REFERENCES

1. Ghaitidak DM and Yadav KD, (2014) Potential of Grey water to sustain the water demand- a case study of SVNIT, Surat, Journal of Indian Water Works Association, pp. 98-104.
2. Kalmár F. (editor) (2014) Sustainable energy with the optimized integration of renewable energy sources, Chapter 5, Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary, pp. 167-201.
3. http://www.okollegium.hu/kincsunk-a-viz.
4. Boyjoo Y, Pareek VK, Ang M, (2013) A review of greywater characteristics and treatment processes, Water Science & Technology, 67, pp. 1403-1424.
5. Bodnar I., Szabolcsik A., Baranyai E., Uveges A., Boros N, (2014) Qualitative characterization of household greywater in the northern great plain region of Hungary, Environmental Engineering and Management Journal 13:(11), pp. 2717-2724.
6. Ghaitidak DM, Yadav KD, (2013) Characteristics and treatment of greywater - a review, Environmental Science and Pollution Research, 20, pp. 2795-2809.
7. Li F., Wichmann K., Otterpohl R., Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses, Science of the Total Environment 407, 2009, pp. 3439–3449.
8. Albalawneh A., Chang TK., Review of the greywater and proposed greywater recycling scheme for agricultural irrigation reuses, International Journal of Research – Granthaalayah, 3 (12), 2015, pp. 16-35.
9. Szabolcsik A., Baranyai E., Bodnár I., Utilization of modern analytical techniques for the analysis of household generated greywater samples, International Review of Applied Sciences and Engineering 6:(1). 2015, pp. 47-53.
10. Morel A. and Diner S., Greywater management in Low and Middel-Income Countries Review of different treatment systems for households or neighbourhoods, Swiss Federal Institute of Aquatic Scien. and Techn. (Eawag), Dubendorf, Switzerland, 2006.

11. Uveges A., Boros N., Ungvari L., Bodnar I., Chemical treatments for bathroom greywater reuse, Recent Advances in Environmental and Biological Engineering, 2014, pp. 43-47 (ISBN: 978-1-61804-259-0).
12. Suhail Najem Abed & Miklas Scholz (2016) Chemical simulation of greywater, Environmental Technology, 37 (13), pp. 1631–1646.
13. Challiou K., Gérente C., Andrés Y. and Wolbert D., (2011) Bathroom Greywater Characterization and Potential Treatments for Reuse;Water, Air Soil Pollut., 215, pp. 31-42.

REMOVING POLLUTANTS FROM THE WATER BY HUMIC SUBSTANCES

Maria Kanuchova, Lubica Kozakova, Jozef Bocan, Martin Sisol

F BERG, Technical University of Kosice,
Park Komenskeho 19, 042 00, Kosice,Slovakia
e-mail: maria.kanuchova@tuke.sk

ABSTRACT

Humus comprises one of the largest reservoirs of carbon on the Earth. Nevertheless, humus and humus - derived products have been utilized to a relatively small extent in industrial applications. This is in contrast to coal which was the basis of much of the chemical industry in the latter part of the nineteenth and early part of the twentieth century, and petroleum which is the major raw material for much of the present day chemical industry. The purpose of this paper is to present humus like material for removing metal ions and various other pollutants from the water. Humus containing material was used directly for sorbing the pollutants. Materials used in this study is special product with the brand HUMAC. The chemical composition of waste mining water was determined by Atomic Absorption Spectrometer (AAS) Thermo Scientific iCE 3000.

INTRODUCTION

Humic materials are solid state mixtures of natural polymers. They contain a policyclic core and weakly bound polysacharides, proteins, phenols, peptides. They consist of three important components: humic acid(HA), fulvic acid (FA), and hymatomelanic acid (YA). Humic substances are probably the most widely distributed organic materials in nature. They can occur in soils, composts, stream, lakes, rivers, sediments and lignites. The various humus sources contain humic acid in varying concentration and compositions. The main chemical characterisitic of humic compounds are : quality and quantity of functional groups, size of molecule, aromacity and spin concentration. Chemical and biological behavior is highly affected by these parameters. The main functional groups are carboxyl, phenolic hydroxyl, carbonyl and methoxy. Humic acids have exchangeable protons and so they have cation exchange capacity and chelating capability. They are able to bind toxic heavy metals and organic pollutants (*M.Schnitzer,, S.U. Khan, H.Stevenson, M.Schnitzer, S.I. Skinner*) These properties provide the base for the potential application of humic materials in environmental technologies. Generally, in environmental technologies the waste waters are first treated with absorbent and subsequently the insolubles are separated from the liquid phase. After this step the absorbents are regenerated or deponated. For industrial application the most important requirements to be satisfied by the humic materials are: standardization, homogeneity, high concentration of functional groups, high molecular weight (*J. Gerse, R. Kremo, J. Csicsor, L. Pintér)*.

Heavy metals constitute some of the most dangerous pollutants of water, as they are toxic to humans, animals, and aquatic organisms. These metals are considered to be of major public health concern and, therefore, need to be removed. Heavy metals at high concentrations may cause neuro-behavioural disorders, mental retardation, various types of cancers, kidney damage, and can even cause death when humans are exposed to them in high concentrations (*Chen J.P 2012*). They can also adversely affect aquatic life in many ways. Adsorption is a common physico-chemical process used to remove heavy metals.

A major component of naturally occurring dissolved organic carbon is humic acid (HA), as it can represent up to 90% of dissolved organic carbon (*Chen J.P. 2012., Chen J.P. Wu S, 2004*). Humic acid has excellent binding properties and electrostatic interactions with heavy metals, leading to metal-organic complexes. These complexes can affect the adsorption of heavy metals on granular activated carbon. Activated carbon (AC) adsorbents are widely used in the removal of heavy metal contaminants. Its usefulness derives mainly from its large micropore and mesopore volumes and the resulting high surface area. A large number of researchers are studying the use of AC for removing heavy metals (*Jusoh et al., 2007; Kang et al., 2008)*

Adsorption is now recognized as an effective and economic method for heavy metal wastewater treatment. The adsorption process offers flexibility in design and operation and in many cases will produce high-quality treated effluent. In addition, because adsorption is sometimes reversible, adsorbents can be regenerated by suitable desorption process.

The aim of this study was to determine the dynamics of sorption processes of heavy metals and to adjust the pH of waste mining water using different solutions of humin acid of brand HUMAC.

MATERIALS AND METHODS

In this study, three concentrations of solutions of humic acid of brand HUMAC were used: 1%, 2% and 4%.The analytical determination of metals in mining water was performed by atomic absorption spectrometer of type Thermo Scientificic CE 3000th. The content of metals is given in milligrams per litre. Determination of pH was done by the instruments PH70 Portable pH meter.

EXPERIMENTAL

The aim of this article was monitored the contaminated mining water from the Hungarian region. These water needed to adjust pH and reduce heavy metals. Adsorption of heavy metals and the change of the pH of the acid solution was carried out by solution HUMAC for 48 hours. In the laboratory procedure, the most conventional environmental technology was modelled. Powder humic acid HUMAC was added to 1 l water which was contaminated with toxic heavy metals.

The mixtures were stirred for 1 hour. After stirring HUMAC was sedimented together with the absorbed impurities. The upper water was decanted after 23 hours and 48 hours. The concentration of heavy metals was measured by AAS method. The decrease of pH of solutions and decrease of concentration of heavy metals we can see in the tables 1-4.

Table 1. ***pH of mining water and mining water after absorption with HUMAC after 23 and 48 hours***

pH	The The original sample (mg/l)	1% HUMAC (mg/l)	2 % HUMAC (mg/l)		4 % HUMAC (mg/l)	
		23 hours	23 hours	48 hours	23 hours	48 hours
1	4,01	5,24	5,37	5,37	5,49	5,53
2	4,21	5,21	5,40	5,42	5,57	5,67
3	2,78	3,09	3,45	3,47	3,86	4,01

Table 2. ***Concentration of Zn in the mining water and after absorption with HUMAC after 23 and 48 hours***

Zn	The original sample	1% HUMAC (mg/l)	2 % HUMAC (mg/l)		4 % HUMAC (mg/l)	
		23 hours	23 hours	48 hours		23 hours
1	24,10	13,8325	9,6361	7,8696	3,9464	4,5537
2	24,80	14,6118	10,0427	7,3859	4,4554	4,2299
3	3,80	4,3254	3,3929	3,0311	2,5370	2,5015

Table 3. ***Concentration of Cu in the mining water and after absorption with HUMAC after 23 and 48 hours***

Cu	The original sample	1% HUMAC (mg/l)	2 % HUMAC (mg/l)		4 % HUMAC (mg/l)	
		23 hours	23 hours	48 hours		23 hours
1	0,0479	0	0	0	0	0
2	7,0402	1,0421	0,4088	0,1820	0,0163	0
3	17,0256	13,9949	8,9480	6,7	4,2029	3,7861

Table 4. ***Concentration of Mn in the mining water and after absorption with HUMAC after 23 and 48 hours***

Mn	The original sample (mg/l)	1% HUMAC (mg/l)	2 % HUMAC (mg/l)		4 % HUMAC (mg/l)	
		23 hours	23 hours	48 hours		23 hours
1	4,5125	3,2084	2,6926	2,4054	1,8432	0
2	4,4725	2,4499	2,8838	0	1,9045	0
3	21,60	15,1241	17,936	0	15,4306	0

CONCLUSION

Based on our experiments, it can be determined that the chemical analysis presented in the tables confirm influence of HUMAC solutions in the neutralization processes in the acidic waters. At the same time we can see the effect of sorption elimination of heavy metals in the mining waters.

REFERENCES

1. Gerse J., Kremo R., Csicsor J., Pintér L.: *Application of humic acids and their derivatives in environmental pollution control*; Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health (1994) 1297 - 1302.
2. Chen J.P. Decontamination of Heavy Metals: Processes, Mechanisms, and Applications. CRC Press; Boca Raton, FL, USA: 2012.
3. Chen J.P., Wu S. Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. J.ColloidInterfaceSci. 2004;280:334342.doi:0.1016/j.jcis.2004.08.029.).
4. Jusoh, A., Shiung, L.S., Ali, N., Noor, M.J.M.M., 2007. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. Desalination 206, 9e16.
5. Kang, K.C., Kim, S.S., Choi, J.W., Kwon, S.H., 2008. Sorption of Cu2þ and Cd2þ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. J. Ind. Eng. Chem. 14, 131e135.
6. M.Schnitzer,, S.U. Khan, Humic Substances,Marcel Dekker 1972.
7. H.Stevenson, Humus Chemistry,Pergamon Press 1978.
8. M.Schnitzer, S.I. Skinner, Organo - Metllic iteractions in soils:4 Carboxyl and Hydroxyl groups in organic matter and metal retention, Soil Sci. 99 (1969) 278-284.

ZEOLITE BASED COMPOSITE MATERIALS WITH CHITOSAN FOR HEAVY METAL IONS REMOVAL

Dorota Kołodyńska

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry,
Maria Curie-Skłodowska University,
M. Curie Skłodowska Sq. 2, 20-031 Lublin, Poland
e-mail: d.kolodynska@poczta.umcs.lublin.pl

ABSTRACT

The recent environmental concerns and demands for new protection technologies and/or improvement of those already existing affect development of sorption methods particularly of those suitable for the solution of those problems. The challenges involve new, more efficient and selective adsorbents. To satisfy these requirements new trends point to the development of adsorbents of a combined or hybrid nature. In the presentation the method of zeolites preparation from fly ashes and their modification by chitosan will be discussed. Production of electricity and thermal energy in Poland is mainly based on the combustion of fossil fuels in electric power plants. The use of coal in power generation results in the formation of an enormous amount of by-product - fly ash. Thus searches for effective and inexpensive ways of managing wastes from the coal combustion of are necessary. Fly ash (FA) is fine powder with spherical particles. The main components of fly ash are silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) and minor amounts of calcium oxide (CaO), magnesium oxide (MgO) and iron oxide (Fe_2O_3). Zeolite based composite materials obtained from FA and modified in the different ways have found numerous applications in the areas of chemistry, biochemistry, engineering and material science. The obtained organic-inorganic composite materials modified by chitosan show the improvement in their properties that makes them more suitable for the application in the environmental protection. Therefore the description of the obtained results on application of chitosan modified zeolite and fly ashes will be presented. Among others, the removal of toxic heavy metal ions from waters and wastewaters will be considered.

INTRODUCTION

Fly ash (FA) is fine powder with spherical particles. The main components of fly ash are silica (SiO_2) and alumina (Al_2O_3) and minor amounts of calcium oxide (CaO), magnesium oxide (MgO) and iron oxide (Fe_2O_3) (Kim et al., 2015). According to the guidelines of American Association for Testing Materials (ASTM C618) fly ash, which contains more than 70% of SiO_2, Al_2O_3 and Fe_2O_3 is classified as Class F and if it includes less than 50% of SiO_2, Al_2O_3 and Fe_2O_3 it is classified as Class C (Xie et al., 2013). Such a high content of silica and alumina in the fly ash makes it a pioneer for synthesis of zeolites. A lot of publications have appeared documenting synthesis of zeolites from fly ash (Wu et al., 2008; Wang et al., 2008; Ojumu et al., 2016).

Zeolites are porous crystalline aluminosilicates whose structure is characterized by plurality of channels and pores. The crystalline skeleton of zeolites is made of tetrahedral SiO_4 and AlO_4 units (Strzemiecka et al., 2010; Mohamed et

al., 2009). Oxygen atoms combining tetrahedrons form rings. Three-dimensional arrangement of the rings leads to the formation of channels and pores. The excess negative charge is compensated by sodium, calcium, magnesium and potassium ions. Considerable attention has been paid to synthetic zeolites due to much better sorption properties than those of natural zeolites. The structure makes zeolites be good ion exchangers, adsorbents or catalysts. Choosing the conditions for the process of converting fly ash into zeolite makes it possible to provide the material of the desired structure. The molar ratio of SiO_2/Al_2O_3 which determines the zeolite structure is of significant importance. As reported in (Koshy and Singh, 2016) there are a few approaches of zeolites synthesis: conventional hydrothermal treatment, alkali fusion-assisted hydrothermal treatment, microwave-assisted hydrothermal treatment, ultrasonication-assisted hydrothermal and molten salt. However, the most important and simple one is hydrothermal reaction. All well-known types of zeolites such as zeolite Na-P1, Na-X, Na-A and ZSM-5 can be obtained from fly ash using this method.

Na-A zeolite is crystalline aluminosilicate with the formula $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$ (Yuan et al., 2011; Ismail et al., 2010). This zeolite has cages with the apertures of approximately 0.41 nm. Na-A zeolite is used in organic-water separation, catalysis and as a molecular sieve. Moreover Na-A is applied in household detergents because exchanging Ca(II) ions into Na(I) ions decreases water hardness (Ismail et al., 2010).

Chitosan (CS) is another by-product. This is a copolymer of glucosamine and N-acetylglucosamine linked by β-1,4 glucosidic bonds. It is obtained by alkaline N-deacetylation of chitin, obtained from shells of crustaceans. Chitosan contains amine, hydroxyl and acetamide functional groups, which are responsible for removal pollutants from waters and wastewaters (Xie et al., 2013). As chitosan is readily biodegradable, non-toxic and exhibits antibacterial properties, it was utilized in many applications such as biomedical products, food processing, pharmacy, agriculture, photography, biotechnology, textile and cosmetic industries (Rinaudo, 2006).

Taking into account the excellent properties of chitosan, preparation and modification of fly ashes or zeolites by this biodegradable polymer is a new challenging approach alternative to traditional sorbents. The literature reports applications of a new zeolite-chitosan composites as the adsorbent of NH_4^+ (Yang et al., 2014; Xie et al., 2013), copper(II) (Wan Ngah et al., 2012), phosphate ions (Xie et al., 2013), humic acid (Lin and Zhan, 2012) and dyes (Nešić et al., 2013) from aqueous solutions.

The aim of the study was management of a by-product, fly ash to synthesize zeolite, which will be an attractive sorbent for environmental applications. The details for zeolite production were presented in (Derkowski et al., 2006). Carrying out the modification of zeolite using chitosan was to increase the sorption

properties of the resulting sorbent in the processes for removal of heavy metal ions from waters and wastewaters.

MATERIALS AND METHODS

The samples of fly ashes (FA) used for the synthesis of zeolite came from the heat and power generating plant in Kozienice, Poland. In the initial step fly ashes were activated by milling in the magnet circuit. The zeolite Na-A (denoted as Na-A) was obtained by hydrothermal synthesis of fly ashes with sodium hydroxide at atmospheric pressure. The synthesis was conducted on a laboratory scale and the obtained zeolite was modified by chitosan. Chitosan as flakes with the deacetylation degree > 75% was obtained by Sigma Aldrich. Stock solutions of Cu(II), Zn(II), Mn(II) and Fe(III) ions of the concentration 1000 mg/L were prepared by dissolving proper amounts of $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in distilled water, respectively.

In the studies one- and multi-ion solutions were used and the sorption experiments were conducted by the static method. The sorption amount of metal ions q_t (mg/g) at time t and the sorption percentage $\%S$ (%) were calculated according to Eqs. (1) and (2) :

$$q_t = (c_0 - c_t) \times \frac{V}{m} \tag{1}$$

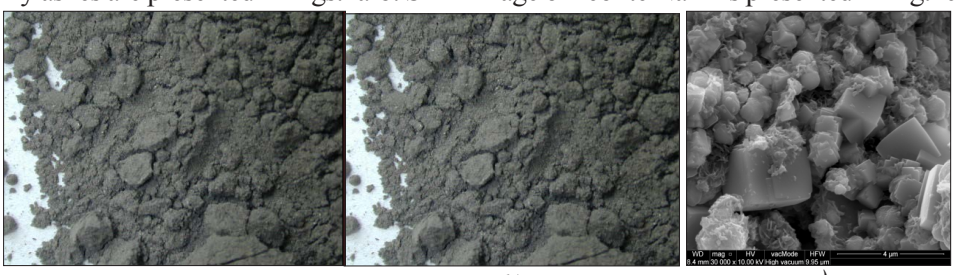
$$\%S = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} \times 100\% \tag{2}$$

where: c_0 is the initial concentration of metal ion in the solution (mg/L); c_t is the concentration of metal ion in the solution at time t (mg/L); V is the volume of the solution (L); m is the mass of the sorbent (g).

After each test, the samples were filtered and the concentrations of Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions were determined by the inductively coupled plasma optical emission method using a spectrometer ICP-OES 720 (Varian).

RESULTS AND DISCUSSION

The fly ash was initially activated in the magnetic circuit made up of closed loop paths containing a magnetic flux. The macroscopic structure of FA1004 and FA2004 fly ashes are presented in Figs.1a-b. SEM image of zeolite Na-A is presented in Fig.1c



a) *b)* *c)*

Figure 1. ***Macroscopis structure of a) fly ash FA1004, b) fly ash FA2004 fly and c) SEM images of zeolite Na-A.***

The mineral composition of the samples was determined using the X-ray diffraction (XRD) method on the Philips APD X'pert diffractometer (PANalytical) Fig.2 shows the mineralogical composition of zeolite Na-A. Na-A phase was confirmed by the main *d*-spacing d_{hkl} 12.29; 8.71; 7.11; 5.51; 4.10; 3.71; 3.29; 2.98; 2.62 Å. The XRD pattern of the phase composition of Na-A zeolite also indicates the presence of quartz and mullite. The higher ion exchange potential of Na-A zeolite can be explained by higher alumina content inside the crystalline structure which contributes to a larger surface negative charge for incorporating more cations.

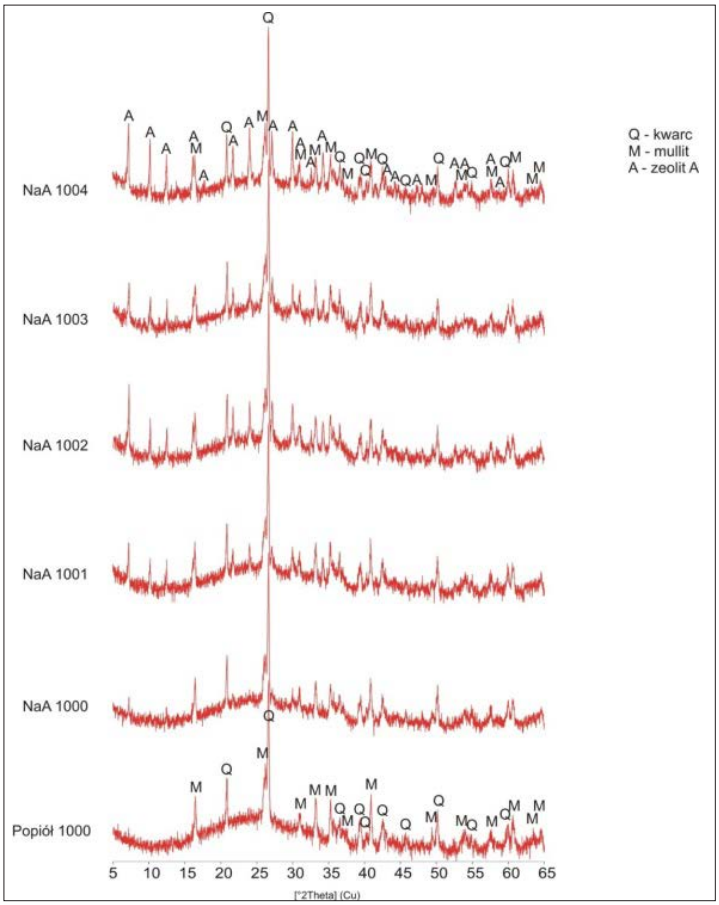


Figure 2. ***Mineralogical composition of Na-A zeolite obtained from FA1000-1004.***

The FTIR-ATR analyses were carried out to identify the functional groups of FA and Na-A sorbents modified by chitosan. Spectra were obtained using the FTIR-ATR spectrometer with the monolithic diamond crystal, Cary 630 (Agilent Technologies). As follows from the FT-IR analysis of the fly ashes modified by the different chitosan amount (Fig.3) the characteristic bands both for fly ash and chitosan

are presented (3362 cm^{-1}, 1648 cm^{-1}, 1200-400 cm^{-1}). The bands at 2870, 2867 and 2868 cm^{-1} are associated with stretching vibrations of –CH group, which indicates the presence of CS. Characteristics of CS bands connected with bending vibrations of $–NH_2$ group occur at 1649 cm^{-1} as well as dublet at 1648 and1576 cm^{-1}.

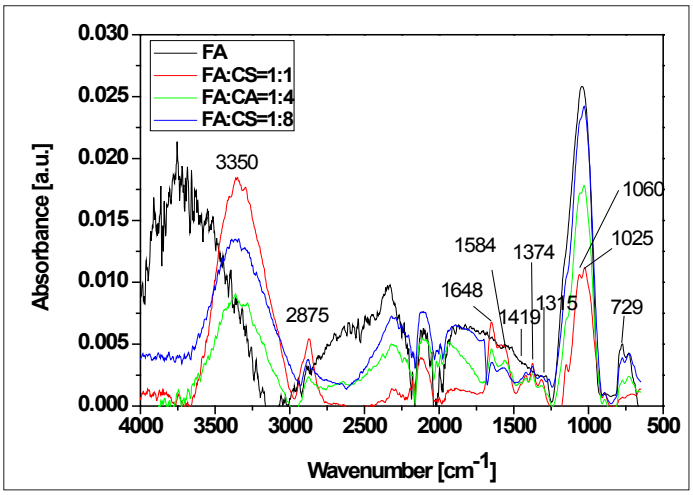
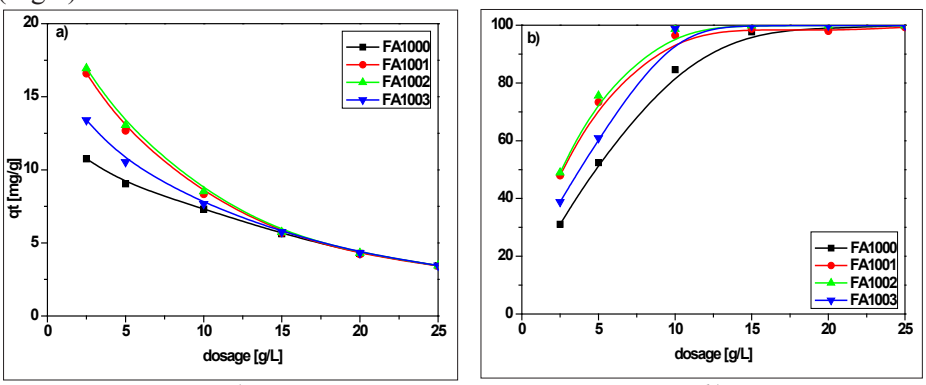


Figure 3. ***FT-IR spectra of a) FA1004 before and after CS modification.***

As for optimization of dosage of the FA on the efefctivenes of the sorption process it was observed that *%S* increases and sorption capacity q_e decreases (Fig.4).



a) ***b)***

Figure 4. ***Effect of FA1000-1003 dosage on a) equilibrium Cu(II) ions sorption q_t and b) sorption percentage %S (c_0=100 mg/L, pH=5, T=293 K, A=7, rpm=180 rpm).***

The effect of initial metal ion concentration in the multicomponent system of Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions with the effect of the initial concentration was studied. The optimum sorbent dose 0.1 g was added to the flasks with different metal ions concentration. With the increasing metal ion concentration, there is

an increase in the amount of metal ion sorbed due to the increasing driving force of the metal ions towards the active sites on the used sorbents. The sorption data on FA, Na-A and Na-A-CS were analyzed using the Langmuir and Freundlich isotherm models, and their equations are given below:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{c_e}{q_0} \tag{3}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e \tag{4}$$

where: q_0 is the monolayer sorption capacity (mg/g) and K_L is a constant related to the free energy sorption (dm^3/mg); K_F (mg/g) and n are the Freundlich constants, characteristic of the system and the indicators of sorption capacity and reaction energy, respectively. Moreover, based on the Langmuir isotherm the dimensionless constant R_L defined by Eq.5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_0} \tag{5}$$

can be also calculated.

The value of R_L will indicate the type of isotherm which is irreversible for R_L=0, favourable in the case $0<R_L<1$, linear for R_L=1, or unfavourable for $R_L>1$. In the Langmuir equation, q_0, represents the monolayer saturation at equilibrium, and K_L, indicates the binding affinity for metal ions. The high K_L value indicates a high affinity. The Freundlich isotherm is an empirical equation based on the heterogeneous surface, which is capable of description of multilayer sorption with interactions between the sorbed molecules.

The sorption characteristics of Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions onto obtained materials were based on the Langmuir and Freundlich isotherms. It can be seen that the equilibrium data described the Langmuir model better than the Freundlich one. The R_L values of FA, Na-A and Na-A-CS are greater than zero and less than unity, which suggests that the sorption processes are favourable. However, the values of determination coefficients (R^2) higher than 0.97-0.99 show that in the studied concentration range the data were more suitable for the Langmuir model. The maximum sorption capacities (q_0) were 3.93, 5.98, 3.12 and 2.69 mg/g for Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) on Na-A, respectively. For Na-A-CS sorbent these values were greater and equal to 4.99, 7.42, 5.55 and 4.26 mg/g. The calculated values of sorption capacities ($q_{e,cal}$) are comparable with those obtained experimentally ($q_{e,exp}$). Moreover, the binding constant (K_L) values follows the order: Cu(II) > Fe(III) > Zn(II) > Mn(II) for Na-A and Na-A-CS. The R_L values for the all studied systems were lower than 1.

The results obtained with the Freudlich isotherm model show that the sorption capacities are lower than the experimental data. The parameter K_F related to the sorption density is higher in the case of sorption on Na-A-CS than Na-A-CS

for Cu(II). The R^2 values in the case of Freundlich isotherm ranged from 0.91 to 0.98.

As for kinetic studies the preliminary results show that the time taken for equilibrium is obtained within 10-20 min. Then no appreciable changes in sorption were noticed. Based on the obtained results, it was found that the rate of the Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) ions sorption is high at the beginning due to the availability of surface functional groups of chitosan. As the surface functional groups become exhausted, the rate of sorption is controlled by the rate of transport from the external to the internal sites. For the above mentioned metal ions the obtained values of sorption percentage (%S) are as follows: 96-100 % for the initial concentration of Cu(II) ions equal to 5, 10, 15, 20 mg/L; 68-100 % for the initial concentration of Fe(III) 10, 20, 30 and 40 mg/L, 11-59 % for 20, 40, 60 and 80 mg/L for Mn(II) and 28-89 % for the initial concentration of Zn(II) 1, 20, 30 and 40 mg/L. Moreover, as example, $\log K_d$ values for the metal ions are equal to: 2.18-2.47 L/g, 3.15-3.20 L/g, 0.01-1.68 L/g and 0.55-1.81 L/g for the initial concentration of Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) - 10, 20, 40 and 20 mg/L, respectively. It was also found that the initial pHs of the solutions increase gradually. Based on assumption of the for the pseudo first order (PFO) and the pseudo second order (PSO) kinetic models it was also found that the values of k_2 were greater than k_1 values. The values of correlation coefficients (R^2) for the sorption were equal to 0.6367-0.9977 for PFO model and 0.9973-1.0000 for PSO model, respectively. The pseudo second order equation is also close to the experimental results.

CONCLUSIONS

Zeolit Na-A after the modification by chitosan was subjected to several tests to determine its sorption properties. To carry out the sorption experiment of heavy metal ions on obtained sorbent static method was used. At the first stage studies of ions concentration on the sorption process effectiveness were carried out. Effects of pH, dosage of sorbent, contact time and initial concentration of heavy metal ions were also studied. The concentration of metal ions was determined by ICP-OES method. In order to determine the kinetics of sorption of heavy metal ions onto zeolite modified by chitosan two kinetic models - the pseudo first and pseudo second order were used. It was found that pseudo second order kinetic model better describes the process kinetics. Studies indicate that obtained zeolite Na-A modified by chitosan is effective potential low cost adsorbent for the sorption of heavy metals like Cu(II), Fe(III), Mn(II) and Zn(II) which was confirmed by the analysis of the sorption parameters.

ACKNOWLEDGEMENTS

I acknowledge the financial support from NCBiR within Project GEKON 2/O2/266818/1/2015.

REFERENCES

1. Derkowski A, Franus W, Beran E, et al. (2006) Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology* 166: 47–54.
2. Ismail AA, Mohamed RM, Ibrahim IA, et al. (2010) Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 366: 80–87.
3. Kim HJ, Joshi MK, Pant HR, et al. (2015) One-pot hydrothermal synthesis of multifunctional Ag/ZnO/fly ash nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 469: 256–262.
4. Koshy N and Singh DN (2016) Fly ash zeolites for water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 1460–1472.
5. Lin J and Zhan Y (2012) Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites. *Chemical Engineering Journal* 200–202: 202–213.
6. Mohamed RM, Ismail AA, Kini G, et al. (2009) Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 348: 87–92.
7. Nešić AR, Veličković SJ and Antonović DG (2013) Modification of chitosan by zeolite A and adsorption of Bezactive Orange 16 from aqueous solution. *Composites Part B: Engineering* 53: 145–151.
8. Ojumu TV, Du Plessis PW and Petrik LF (2016) Synthesis of zeolite A from coal fly ash using ultrasonic treatment - A replacement for fusion step. *Ultrasonics Sonochemistry* 31: 342–349.
9. Rinaudo M (2006) Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science* 31: 603–632.
10. Strzemiecka B, Voelkel A and Kasperkowiak M (2010) Characterization of zeolites as potential new generation fillers in abrasive articles. Physicochemical properties of zeolites and their interactions with resins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 372: 80–85.
11. Wan Ngah WS, Teong LC, Toh RH, et al. (2012) Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal* 209: 46–53.
12. Wang CF, Li JS, Wang LJ, et al. (2008) Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *Journal of Hazardous Materials* 155: 58–64.
13. Wu D, Sui Y, He S, et al. (2008) Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 155: 415–423.
14. Xie J, Li C, Chi L, et al. (2013) Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel* 103: 480–485.
15. Yang K, Zhang X, Chao C, et al. (2014) In-situ preparation of NaA zeolite/chitosan porous hybrid beads for removal of ammonium from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers* 107: 103–109.

ANTROPOGENIC ANTIBIOTICS TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE REMOVAL BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS OVER IRON AND NITROGEN-IRON DOPED TITANIA FILMS

O. Linnik, N. Chorna, N. Smirnova*

Chuiko Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy of Sciences, 17 General Naumov, Kyiv 03680, Ukraine;
e-mail: okslinnik@yahoo.co.uk

ABSTRACT

The photocatalytic degradation over iron and nitrogen-iron doped titania films was studied. It is shown that the photocatalytic response of the films is sharply depended on the synthesis procedure and calcination temperature. The most active photocatalysts among tested films were the non-porous three layered iron-doped and nitrogen-iron doped titania treated at 450°C under UV and visible light, respectively. The saturation of the surface by iron ions and the formation of new active sites can be a reason of the high adsorption degree of TC molecules onto the surface of these films that, in turns, led to the high efficiency in TC molecules removal.

Keywords: *tetracycline hydrochloride degradation, photocatalysis, iron-doped titania, nitrogen-iron doped titania films.*

INTRODUCTION

Nowadays, the modern medical technology development leads to the wide usage of antibiotics for various fields of application. Antibiotic residues in aqueous media induced the potential danger for the environment, such as antimicrobial resistance to microbes, disturbances and perturbations in ecosystems, and potential risks to human health through the food and drinking water [1]. Tetracyclines are the second most common antibiotic group in both production and application throughout the world. As reported the Animal Health Institute, in European Union, about 4990 tons of tetracyclines were used in animal feeding in 2007 [2]. Since tetracyclines are poorly metabolized or absorbed in the body, most of the drugs are discharged in unchanged and active forms in the excreta [3]. The great interest to develop effective techniques for rapid degradation of tetracyclines is still actual.

Photocatalytic purification of aqueous media from antropogenic pollutants is perspective course in the field of Ecological chemistry due to its potential in utilization of solar energy. Many efforts have been done to create the semiconductor photocatalytic materials with high catalytic performance and efficient solar energy utilization. A widely used for this purpose materials is known to be titanium dioxide in the form of powders and films. However, TiO_2 absorbs only 4% of ultraviolet light and it is inert in the whole visible range of the solar spectrum. The challenge is therefore to extend the sensitivity of TiO_2 towards the visible range of the spectrum. Doping of TiO_2 with either anion/cation can be an effective

method to achieve efficient photocatalysts under UV and visible irradiation [4-8]. Moreover, the versatile activity of a semiconducting material under both UV and visible light and the need for a post-treatment removal of the catalyst from liquid phase are the key points additionally to the high quantum yield and rate of photodestruction of the pollutants. For this purpose, the photocatalysts in the form of thin films are the most promise and convenient materials to be studied in this branch of ecological purification.

We have shown [9, 10] the dependence of efficiency of tetracycline hydrochloride destruction on the structural properties of titania based films synthesized by sol-gel method. Adsorption ability as well as the photocatalytic activity is improved over zinc doped TiO_2 film comparing with pure titania film due to the appearance of new active sites such as Lewis acid centers as a result of Zn^{2+} incorporation in TiO_2 matrix. Furthermore, the highest level of antibiotic degradation is obtained for gold and zinc doped TiO_2. It was found that TC degradation took place on the surface of film and adsorption-desorption equilibrium of TC molecules and its intermediates on surface plays a crucial role for TC mineralization.

The aim of this work is to study the effect of titania doping by iron and co-doping by nitrogen-iron under different synthesis conditions (Fe:Ti ratio, template agent addition, number of layers, calcination temperature) on their photocatalytic properties in the destruction of anthropogenic pollutant tetracycline hydrochloride.

EXPERIMENTAL

The different synthesis procedures were applied to obtain the single (only iron ions) and double doped (nitrogen and iron ions) titania films: i) mesoporous films; ii) non-porous films; and iii) the mesoporous titania films was covered by non-porous doped titania films. For all synthesis procedure, the calculated amount of solid urea (5 mol%) was added to the formed sols. The molar ratio of elements was N:Fe:Ti as 0.05:1:1.

i) The mesoporous iron doped titania films (Fe/Ti_{mp}) and nitrogen doped iron contained titania films ($N/Fe/Ti_{mp}$) were synthesized by sol-gel method. Titanium tetraisopropoxide, unhydrous iron chloride, a three-block copolymer of polyethyleneoxide and polypropyleneoxide $(PEO)_{20}(PPO)_{70}(PEO)_{20}$ (Pluronic P123) as a template in alcoholic medium and acetylacetone as a stabilizing agent were used. Concentrated perchloric acid was added to reach acidic pH (1-2). The three layered films were deposited by dip-coating procedure at a withdrawal rate 1.5 mm/s allowing the uniform covering of the film onto the glass substrate with a certain thickness. Every layer was dried at 100 °C for 30 min. The films were treated in air at 450 C for 1 h with the heating rate of 3 C/min.

ii) Non-porous iron titanate (Fe/Ti_{np}) and nitrogen doped iron titanate films ($N/Fe/Ti_{np}$) films were synthesized according to procedure describe herein [5]. An alcoholic solution of iron chloride (Aldrich) and titanium isopropoxide was

heated at 40°C with the continuous stirring. The cleaned hot substrates were immediately used for dip-coating with the withdrawal speed of 1.5 mm/s. The obtained films coated on a glass substrate by one or three times (calcining two layers at 300 °C for 20 min) were left for 24 hours in humid air for hydrolysis before the calcination. An annealing of the films was performed at 450, 500 or 600°C for 20 min with heating rate at 7 °C/min.

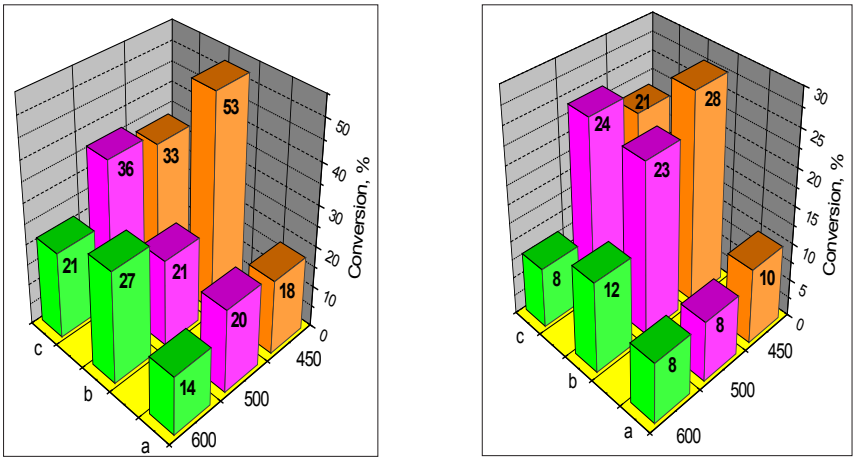
iii) The photocatalyst consists of three layers of mesoporous TiO_2 obtained according to the procedure described for the first type and calcined at 450°C with the following covering by iron (Fe/Ti//TiO_2) or nitrogen/iron (N/Fe/Ti//TiO_2) contained titanium sol. Afterwards, the sample was left for 24 hours in humid air for hydrolysis and heated at 450, 500 or 600°C.

The photocatalytic performance of the films under UV and visible irradiation was estimated on the basis of degradation of tetracycline hydrochloride (TC). The detailed description of this procedure was reported herein [8]. The change in TC concentration was monitored with a Lambda 35 UV-vis spectrophotometer (PerkinElmer) every 20 min; the conversion percentage was calculated from the change in absorption intensity at $\lambda = 357$ nm.

Energy dispersive X-rays analysis (EDS) were performed using an instrument endowed with a liquid nitrogen-cooled SiLi detector from EDAX Co. mounted inside a FEI Quanta Inspect S Scanning Electron Microscope working under up to 30 kV acceleration voltage. For general estimations the EDS errors are at 1% for heavy elements and 2-3% for light elements (Be-F).

RESULTS AND DISCUSSION

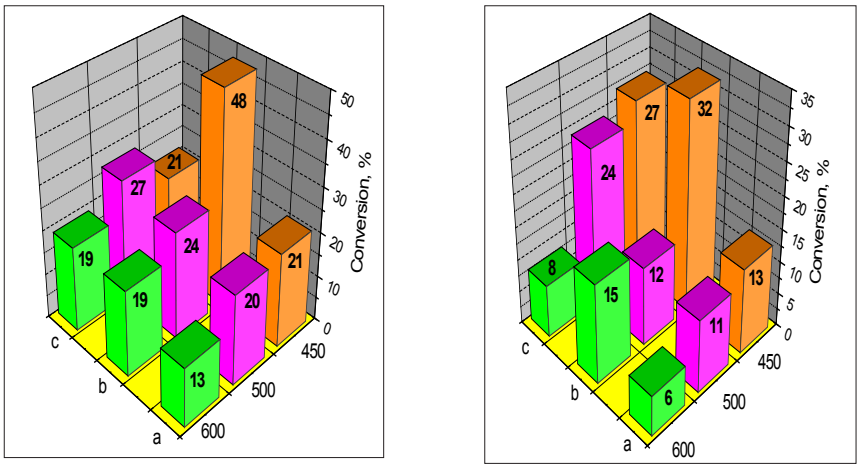
Photocatalytic TC degradation was estimated in the presence of iron and nitrogen-iron doped films obtained at different ways and treated at various temperatures. As seen from Fig. 1, the photocatalytic response is enhanced for the non-porous three layered Fe/Ti films under both UV and visible irradiation. The pronounced increase in almost three times under UV and visible light was observed for the three layered Fe/Ti films treated at 450°C. It can be caused by the effective light penetration into the film bulk and the formation of photocatalytically active iron titanate phase at 450°C [11]. No significant difference in photoactivity is noted for the one layered films treated at different temperatures. In the case of Fe/Ti//TiO_2 treated at 450 and 500°C, the presence of pure titania layers under Fe/Ti film is noticeable as the TC conversion is raised in 1.8 and 2-3 times compared to one layered film under UV and visible light, respectively. The films calcined at 600°C possessed the lower activity among the tested films.



A B

Figure 1. ***Photocatalytic activity of the films treated at different temperatures under both UV (A) and visible light (B): a- Fe/Ti$_{np}$ one layered; b- Fe/Ti$_{np}$ three layered; c- Fe/Ti//TiO$_2$.***

The use of urea during synthesis led to the change in the photocatalytic properties of the films, as namely the activity of nitrogen-iron doped titania compared to the iron doped one is decreased under UV light while the tendency regarding to the TC degradation efficiency is remained. However, the conversion of TC molecules is increased over N/Fe/Ti$_{np}$ three layered film 450°C under visible light (compare figures 1B and 2B). No increase in activity was noted for other nitrogen-iron contained films.



A B

Figure 2. ***Photocatalytic activity of double doped titania films treated at different temperatures under both UV (A) and visible light (B): a- N/Fe/Ti$_{np}$ one layerd films; b- N/Fe/Ti$_{np}$ three layered films;c- N/Fe/Ti//TiO$_2$ films.***

Quite surprisingly, no effect of single as well as double doping of titania on the photocatalytic efficiency was observed for three layered mesoporous films under both UV and visible light (Fig. 3). Both Fe/Ti_{mp} and N/Fe/Ti_{mp} films exhibited higher activity than pure TiO_2 but less TC degradation is obvious over these films compared to nitrogen doped titania.

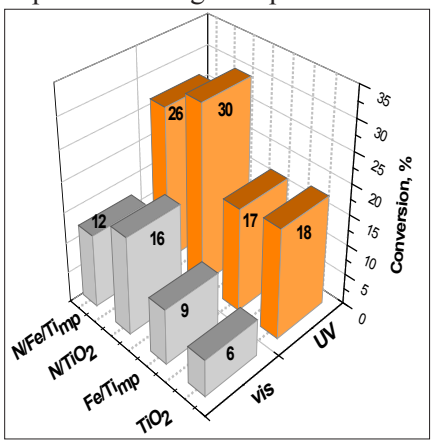


Figure 3. ***Photocatalytic TC conversion over mesoporous films***

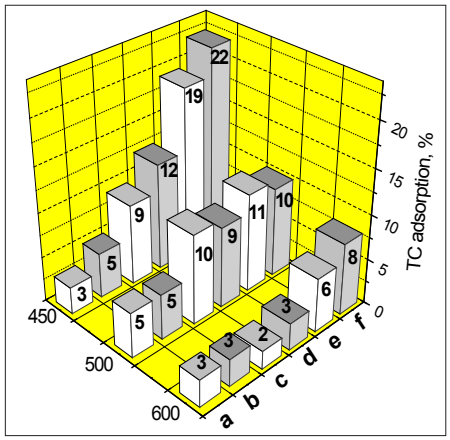


Figure 4. ***TC adsorption degree onto: one layered Fe/Ti_{np} (a) and N/Fe/Ti_{np} (b); three layered Fe/Ti_{np} (e) and N/Fe/Ti_{np} (f); Fe/Ti//TiO_2 (c) and N/Fe/Ti//TiO_2 (d).***

Comparing the TC adsorption degree (the average value of four experimental measurements) of the films (Fig. 4), it is clear that their adsorption capability is strongly depended on i) the treatment temperature pointing the higher the temperature, the lower the adsorption; ii) the number of Fe/Ti layers where the more the layers, the higher the adsorption; iii) doping agent nature, as namely the higher adsorption is noted for the nitrogen-iron doped titania. It must be noted that Fe/Ti_{mp} and N/Fe/Ti_{mp} films were able to adsorb only 5 and 7 % of TC molecules, respectively even though the template used during synthesis expected the formation of mesoporous structure. Hence, the synthesis procedure as well as the treatment temperature influenced on the formation of the surface active sites for TC adsorption which correlated with the photocatalytic activity.

Table 1. ***Ratio of the elements of the films obtained by EDS technique.***

Sample	Ratio		
	Fe	Ti	O
Fe/Ti_{mp} 450°C	0.6	1.0	1.8
N/Fe/Ti_{mp} 450°C	0.6	1.0	1.8
Fe/Ti_{np} 450°C	1.0	1.0	2.0
N/Fe/Ti_{np} 450°C	1.1	1.0	2.0
Fe/Ti_{np} 500°C	0.9	1.0	2.0
N/Fe/Ti_{np} 500°C	1.0	1.0	2.0

The EDS area scanning technique was used to detect the ratio of the elements on surface of the composites (Tab. 1). Almost twice lower content of iron to titanium is calculated for the porous doped titania films. The lower ratio of oxygen to metal atoms is seemed to be connected with the unexpected low content of iron. It can also be seen that the ratio of metals onto the surface reaches to 1 to 1 ratio for non-porous Fe/Tinp 450°C sample. However, iron atomic percent decreased for Fe/Ti_{np} 500°C. It must be noted that the surface is enriched by 10 % of iron in the case of nitrogen-iron doped films treated at 450 and 500°C. It is assumed that the accumulation of iron ions onto the surface of nitrogen doped composites took place as a result of complex formation between iron and urea during sol formation [8].

CONCLUSIONS

The synthesized single and double doped titania films with the high ratio of iron to titanium were tested as the potential photocatalysts to remove tetracycline hydrochloride. It is shown that the photocatalytic response of the films is sharply depended on the synthesis procedure and calcination temperature. The thrice increase in photocatalytic TC degradation is observed for the non-porous three layered iron-doped and nitrogen-iron doped titania treated at 450°C under UV and visible light, respectively. It can be prompted by the effective light penetration into the film bulk, the formation of new adsorption sited as well as the photocatalytically active iron titanate phase. The presence of underlayers of pure titania in the films led to 1.8 and 2-3 times increase of the TC conversion under UV and visible light, respectively. The films calcined at 600°C possessed the lower activity among the tested films due to the drop of specific surface area and, consequently, capacity to tetracycline adsorption. The high adsorption of the pollutant molecules onto the surface films is one of the key point to reach the high photocatalytic degradation. It is noted that the iron content onto the surface is increased in the case of double doped composites that are, in turn, the most active as a result of the complexation between iron ions and urea molecules during sol aging.

ACKNOWLEDGMENT

The author acknowledges the support of The Ministry of Education and Science of Ukraine under the contract M/30-2016.

REFERENCES:

1. P.T.P. Hoa, S. Managaki, N. Nakada, H. Takada, A. Shimizu, D.H. Anh, P.H. Viet, S. Suzuki, Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of Northern Vietnam, Sci. Total Environ. 409 (2011) 2894-2901.

2. N. Alavi, A.A. Babaei, M. Shirmardi, A. Naimabadi, G. Goudarzi, Assessment of oxytetracycline and tetracycline antibiotics in manure samples in different cities of Khuzestan Province, Iran, Environ. Sci. Pollut. 22 (2015) 17948-17954.
3. K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - a review-Part I, Chemosphere 75 (2009) 417-434.
4. O. Linnik, H. Kisch, On the mechanism of nitrogen fixation at nanostructured iron titanate films, Photochem. Photobiol. Sci., 2006, 5, 938-942.
5. Rusina O, Linnik O, Eremenko A, Kisch H. Nitrogen photofixation on nanostructured iron titanate films, Chem Eur J. 2003;9:561-565.
6. Wodka D, Socha RP, Bielanska E, Elzbieciak-Wodka M, Nowak P, Warszynski P. Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by Fe2O3 nanoparticles. Appl Surf Sci. 2014;319:173-180.
7. Linnik O, Chorna N, Smirnova N, Eremenko A, Korduban O, Stefan N, Ristoscu C, Socol G, Miroru M, Mihailescu I.N. Pulsed laser-deposited TiO2 -based films: synthesis, electronic structure and photocatalytic activity. in INTECH. Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications 2016. p.135-161.
8. Shestopal N, Linnik O, Smirnova N. Influence of metal and non-metal ions doping on the structural and photocatalytic properties of titania films, Chemistry Physics Technology Surface. 2015;6:203-210.
9. O. Linnik, E. Manuilov, S. Snegir, N. Smirnova, A. Eremenko, Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Aqueous Solution at Ambient Conditions Stimulated by Gold Containing Zinc-Titanium Oxide Films, J. Adv. Oxid. Technol. 2009; 12: 265-270.
10. O. Linnik, N. Smirnova, O. Korduban, A. Eremenko, Gold nanoparticles in $Ti_{1-x}Zn_xO_2$ Films: synthesis, structure and application, Materials Chemistry and Physics. 2013;142;318-324.
11. N. Smirnova, N. Shestopal, O. Linnik, V. Vorobets, G. Kolbasov Influence of synthesis conditions on the phase formation, photoelecrochemical and photocatalytic properties of nanosized iron titanate films. Nano Studies. 2017. In press.

REMOVAL OF CARBON NANOTUBES FROM WATER USING ELECTROLYTES, CATIONIC SURFACTANT AND POLYELECTROLYTES

M. Manilo[1], N. Lebovka[1] and S. Barany[2]*

[1] F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
[2] Institute of Chemistry, University of Miskolc, Hungary and Transcarpathian II Ferenc Rakoczi Hungarian Institute, Beregovo, Ukraine
[*]e-mail: assol_M@i.ua

ABSTRACT

The "wonder materials" of last decades, carbon nanotubes (CNTs) exhibit unique structural and transporting properties, such as high values of tensile/fracture strength, electrical and thermal conductivities, specific surface area, mesoporous structure alongside with low density. Extremely broad applications of CNTs in different branches of modern technology and environmental protection (such as carbon-based catalysts, adsorbents for waste water treatment, highly selective nano- and biosensors, metal-carbon and polymer-carbon composites, etc) have been already described. The increasing use of engineered carbon-nanomaterials will lead to heightened levels of these materials in the environment. Nanoparticles aggregation and deposition behavior will dictate particle transport potential and thus the environmental fate and potential ecotoxicological impacts of these materials. Therefore, removal of carbon-based nanomaterials from different media is an actual task.

We have studied the laws and mechanisms of aggregation of CNTs in aqueous suspension in order to develop methods of their removal from water using coagulation by electrolytes, surfactants, polyelectrolytes and mechanical impact (stirring). The multiwalled CNTs prepared by CVD method were used in the investigation. The electrokinetic potential of CNTs was measured using Malvern ZetaSizer NS and aggregation stability of suspension of CNTs was controlled by measurements of fluctuation of the intensity of transmitted light using PDA-2000 Dispersion Analyzer. The electrokinetic potential and aggregation stability as a function of pH and added electrolytes with mono-, bi- and trivalent counterions, cetyltrimethylammonium bromide cationic surfactant and NSF grade cationic polyelectrolytes have been studied. Optimum conditions of CNTs aggregation by these reagents have been determined. The time dependence of the degree of aggregation on the solid content, stirring intensity and electrolytes/surfactant content in the system have been measured. A correlation between electrokinetic potential of CNTs and aggregation stability of their aqueous suspensions has been found. Recommendations are given how to apply multivalent electrolytes, cationic surfactant or polyelectrolytes for enhancement of CNT aggregation and their removal from wastewater.

Keywords: *carbon nanotubes, aqueous suspension, removal, aggregation, mechanism.*

INTRODUCTION

The "wonder materials" of last decades, carbon nanotubes (CNTs) exhibit unique structural and transporting properties, such as high values of tensile/fracture strength, electrical and thermal conductivities, specific surface

area, mesoporous structure alongside with low density(Venkatesh et al., 2016). Promising applications of CNTs for wastewater treatment, heavy metal removal from industry waste, as a sorbent for pesticides isolation have been already reported (Abbas et al., 2016; Gupta et al., 2016; Jakubus et al., 2017). The increasing use of CNTs leads to heightened levels of these materials in the environment. The possible toxicity of CNTs and significant health effects from exposure to CNTs may occur(Charitidis et al., 2016; Christou et al., 2016; Iyiegbuniwe et al., 2016). Therefore, removal of CNTs from different media is an actual task. Efficiency of removal can be controlled by CNT aggregation.

The present work studies the electrophoretic mobility and aggregation stability of CNTs in aqueous suspension in presence of electrolytes, surfactant (cetyltrimethylammonium bromide), cationic (FO4125 SH and FO4800 SH) and anionic (AN905 SH and AN934 SH) polyelectrolytes. Mechanisms of aggregation, effect of stirring and solid content on the aggregation behavior of CNTs are also discussed.

MATERIALS AND METHODS

MATERIALS

The multi-walled carbon nanotubes (CNTs) were produced by chemical vapour deposition method in the presence of Fe-Mo-Al catalyst (Specmash, Kyiv, Ukraine) (Melezhyk et al., 2005). The CNTs were purified by annealing to separate from the catalyst and mineral impurities, and treated by aqueous solutions of alkali (NaOH) and hydrochloric acid (HCl). The samples were filtered to remove the excess acid and repeatedly washed by distilled water until the constant pH value of distilled water was reached. The CNTs are composed of concentric shells with inter-shell distance equal to 0.34 nm, their typical outer diameter was 10-20 nm, while their length was 5-10 μm. The specific surface area of NTs, determined by nitrogen adsorption, was 254 m^2/g. The CNTs have several walls within the range of ≈6-8 layers and their density varies from 1.6 g/cm^3 to ≈1.0 g/cm^3 with increasing the outer diameter from 10 nm to 20 nm (Manilo et al., 2014). According to FTIR spectra, the CNT surface contained a small amount of hydroxyl and carboxylic groups and at neutral pH value its electrophoretic potential was ≈-32 mV (Manilo et al., 2014).

Carbon nanotubes suspensions were prepared by addition of the appropriate amounts of nanoparticles to distilled water and subsequent sonication of mixtures in a cold-water bath (for 5 min) using ultrasonic lab homogenizer (Heilscher GmbH, Germany) at frequency of 24 kHz and output power of 400 W.

Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (Fluka, Germany, 99.5 %) has molar mass of M_{CTAB}=364.45 g/mol, length of the molecule of 2.33 nm, and critical micelle concentration (CMC) in water of ≈1 mM (0.0364 wt %, here and further wt %) (Zhang et al., 2008). As high-molecular flocculants cationic polyelectrolytes FO4125 SH (Molecular mass $M=6\text{-}8\cdot10^6$, charge density

CD=5 mol %), FO4800 SH (M=6-8·10^6, CD=80 mol %) and anionic polyelectrolytes AN905 SH (M=8-9·10^6, CD=5 mol %), AN934 SH (M=8-9·10^6, CD=35 mol %), produced by SNF. S.A., France, have been used. Stock solutions of polymers with concentration 0.5 g/dm^3 have been prepared, and then working solutions of designated concentration (typically 0.001-0.25 g/dm^3) were prepared by dilution.

METHODS

Electrophoretic measurements were performed by ZetaSizer NS (Malvern, UK) device. The electrophoretic mobility, μ, was determined in electric fields with gradient of 6-15 V/cm. The zeta potential, ζ, was calculated using the classical Smoluchowski approximation. The obtained values represent some „effective" ζ-potential which can serve for the comparison of the effect of different agents on the electrokinetic potential. In fact for thin double layers the classical Smoluchowski approximation is valid for particles of any shape and size.

Aggregation experiments were performed in a flow system using photometric dispersion analyzer PDA-2000 (Rank Brothers Ltd, UK). The principle of the PDA operation is described in (S. Barany and Gregory, 1996; Gregory, 1985). 50 ml of aqueous suspension was stirred using magnetic stirrer and pumped through a flexible plastic tube with 2 mm internal diameter. The ratio $R=\Delta T_r/T_r$ of the root mean square of the intensity fluctuations of light transmitted through a flowing suspension (ΔT_r) and the transmitted light intensity (T_r) was measured using PDA fibre-optical monitor. The ratio R permits quantification of aggregation (large R) or disaggregation/stabilization (small R) of the suspension and it characterizes the degree of aggregation of colloidal particles. The measurements were performed without stirring of suspension.

RESULTS

Impact of CTAB on carbon nanotubes suspensions

Figure 1. presents electrokinetic potential, ζ, and PDA ratio, R, vs concentration of CTAB, C_s, for 0.003 % aqueous suspension of CNT.

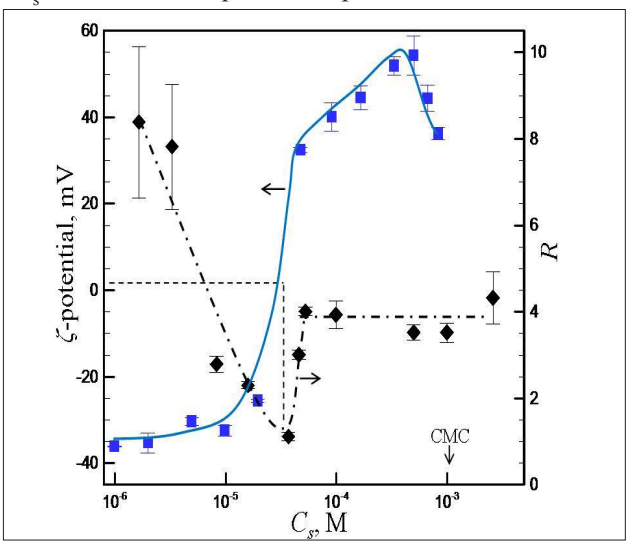


Figure 1. ***Electrokinetic potential, ζ, and PDA ratio, R, vs concentration of CTAB, C_s, for CNT aqueous suspensions. Concentration of CNTs was C_n=0.003 %. pH 6.0***

In the absence of CTAB, CNTs have rather high negative charge (ζ≈-40 mV) related to presence of different ionisable groups on the surface of these nanoparticles. A change in the ζ-potential from negative to positive values with increasing the CTAB concentration, C_s, was observed. The position of the isoelectric point (IEP) was about $C_s \approx 3.5 \cdot 10^{-5}$ M at pH 6.0. It corresponds to 0.51 mg of CTAB/m^2 of the CNT surface ($X_s = m_s/m_n = 0.13$ g/g). This concentration is in a twofold lesser than the previously reported value X_s=0.29 g/g (at ζ=0) (de la Cruz et al., 2012). The observed overcharging is in full correspondence with the reported data (Xiao et al., 2007). The value of ζ reached maximum at $C_s \approx 5 \cdot 10^{-4}$ M and above this concentration it began to decrease. This decrease of the ζ-potential can be explained by formation of CTAB micelles and their adsorption onto NTs surface. This causes a shift of the slip plane toward solution and correspondingly a decrease of the zeta potential value.

Variations of the PDA ratio, R, evidenced that at CTAB contents $C_s \approx 3 \cdot 10^{-5}$ M (below IEP) stabilization of the CNTs suspension takes place. No substantial further changes in the degree of aggregation with subsequent increase of C_s were registered. That means that for destabilization of the CNTs aqueous suspension concentration of $C_s > 3 \cdot 10^{-5}$ M, which correspondents to CTAB/CNT ratio of X_s>0.13 g/g, should be used.

Effect of electrolytes

Figure 2 shows the effect of increasing amount of electrolytes with mono-, bi- and trivalent counterions (cations) on the electrokinetic potential of CNTs. It is seen that addition of KCl solution leads first to a substantial increase of the absolute (negative) value of the ζ-potential (from -19 mV to -32 mV) with a subsequent decrease of its value. As expected, the increasing concentration of bivalent counterions gives a marked decrease of the ζ-potential, whereas addition of trivalent cations (Al^{3+}) results in the overcharge of the CNT surface. These regularities correspond to the electrophoretic behavior of classical hydrophobic colloids in electrolyte solutions.

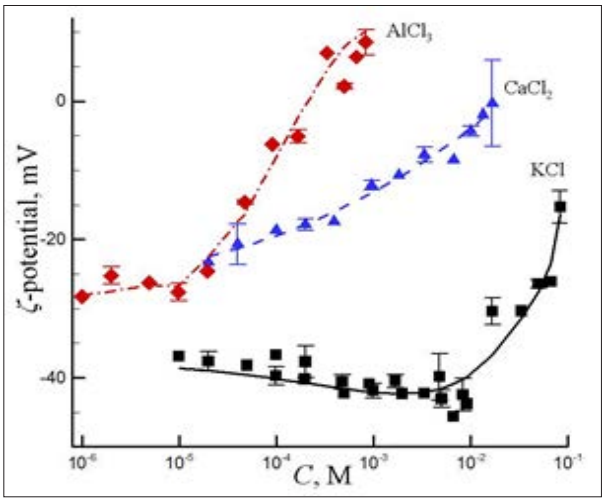


Figure 2. ***Zeta potential of CNT particles, ζ, vs concentration of electrolyte, C, for KCl, $CaCl_2$ and $AlCl_3$. Concentration of CNTs was C_n=0.003 %. pH 6.0***

Figure 3 illustrates the time dependence of the degree of aggregation (R value) at different concentration of added KCl solution. No stirring the suspension was applied in these experiments. The results demonstrate that, unexpectedly, in a wide concentration interval (10^{-4} M – $1.6 \cdot 10^{-2}$ M) the added salt in the first 1-2 minutes of the process gives a decrease in the R value, i.e. results in de-aggregation of CNTs. After 3-4 minutes of contact an intensive aggregation of CNTs takes place, especially at low KCl content (10^{-4} M), see Fig. 3. The big aggregates formed quickly settled. Analogous anomaly behavior was observed at addition of increasing amounts of $CaCl_2$ (10^{-4} - $7 \cdot 10^{-4}$ M) to the CNT suspension: a decrease of R in the first moments after the reagent addition and a subsequent sharp increase of its values testifying the intensive aggregation of CNTs in the time interval (1-10 min) studied.

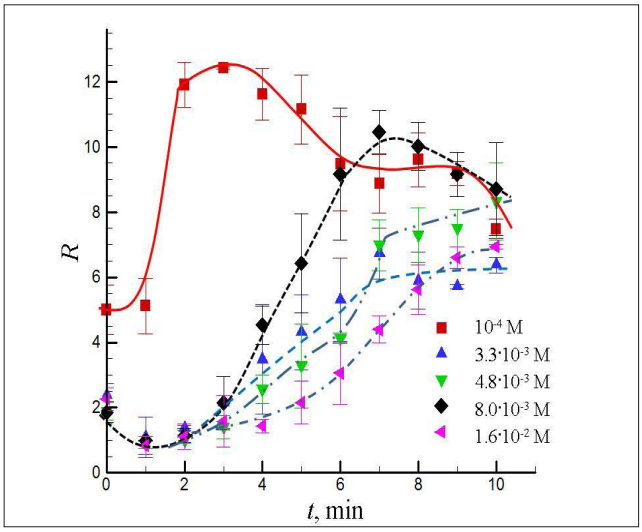


Figure 3. ***Time dependence of the degree of aggregation of CNT suspensions at different KCl concentrations (indicated) Concentration of the suspension was 0.003 %, no stirring was applied***

If one compares the results on the effect of electrolytes on the zeta potential (Fig. 2) and degree of aggregation of CNT (Fig. 3), a correlation between these parameters can be seen. Intensive aggregation with subsequent sedimentation of CNT at KCl concentration of $8 \cdot 10^{-3}$ M and $CaCl_2$ concentration of 10^{-4} M takes place, i.e. at electrolyte concentrations at which the ζ-potential reaches ≈-25 mV. This corresponds to classical ideas about critical zeta potential and it is an evidence of the electrostatic mechanism of stabilization of carbon nanotubes.

Effect of stirring and solid content on the aggregation behavior of CNTs

Carbon nanotubes aqueous suspensions possess low stability due to strong attractive hydrophobic forces between individual fibres. We have studied in detail the aggregation stability of CNT aqueous suspensions as a function of the solid content and intensity of mechanical stirring of the system nature and concentration of the added electrolytes.

Figure 4 shows the time dependence of the degree of aggregation/size of CNT aggregates in a 0.01 % suspension at different rates of mechanical stirring the system. Before measurements the suspension was subjected to intensive ultrasonic treatment which results separation of CNT fibers from bundles. It is seen that without stirring (black curve) large quickly sedimenting aggregates are formed in the suspension. This gives a sharp decrease in the R values (the disperse phase content substantially diminished). Applying moderate stirring of 80, 100 and 150 min^{-1}, we obtain relatively stable suspension, the R value remained constant

(about 8) within 13-15 minutes of stirring. At stirring rate over 200 min^{-1} the size of aggregates exceeds the measuring limit of the PDA-2000 device (R about 12).

Our experiments testify that relatively stable suspensions, not sedimenting within several hours, can be prepared only at low content of the dispersed phase (0.003 – 0.005 %) and moderate stirring the system (150 min^{-1}). At these parameters the degree of aggregation characterized by the R value, can be accurately measured (Fig. 5).

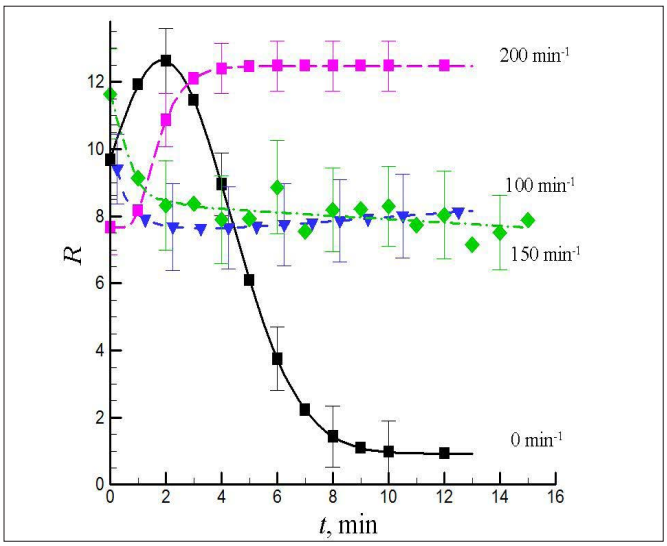


Figure 4. ***Time dependence of the degree of aggregation of CNT suspensions at different rate of mechanical stirring the system (indicated). The concentration of CNT was 0.01 %***

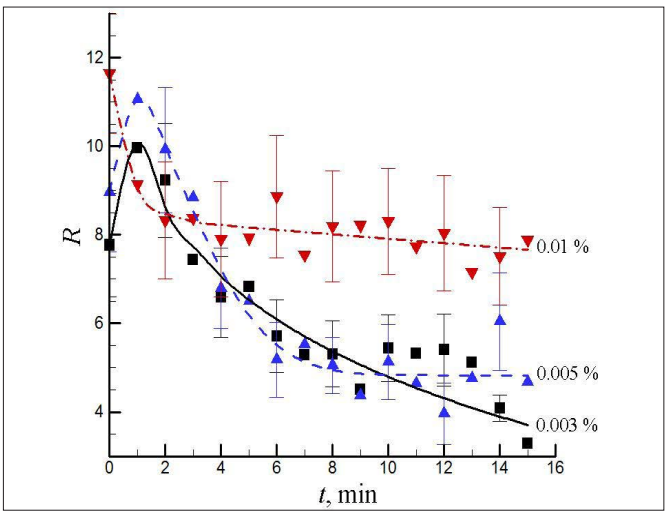


Figure 5. ***Time dependence of the degree of aggregation of CNT suspensions of different concentration (indicated) at optimum stirring rate the system (150 min^{-1})***

The low stirring rate enhances flocculation of CNT aqueous suspensions with high solid content. If we have suspensions with high solid content only high stirring rate can be used for CNTs extraction.

Impact of polymers on carbon nanotubes suspensions

We have studied the effect two samples of cationic (FO 4125 and FO 4800) and two samples of anionic (AN 934 and AN 905) polyelectrolytes (PE) on the electrokinetic potential and sedimentation stability of CNT suspensions. Figure 6 shows dependences of zeta potential of CNTs versus polymer concentration. The behavior of the suspension at polyelectrolyte additions is typical for the majority of systems: small additions of cationic PE lead to overcharging the CNT surface and increasing amounts of anionic PE resulted in an increase of the negative zeta potential value. As expected, higher is the anionic PE charge density, bigger zeta potential values were measured.

Addition of even extremely small amounts of both anionic and cationic PE (0.001 g/dm^3) resulted in quick sedimentation of CNT in aqueous suspension independently of the charge density of polymers. This might be the evidence of non-electrostatic mechanism of flocculation of CNTs by these reagents, with domination of polymeric bridges formation between carbon nanotubes.

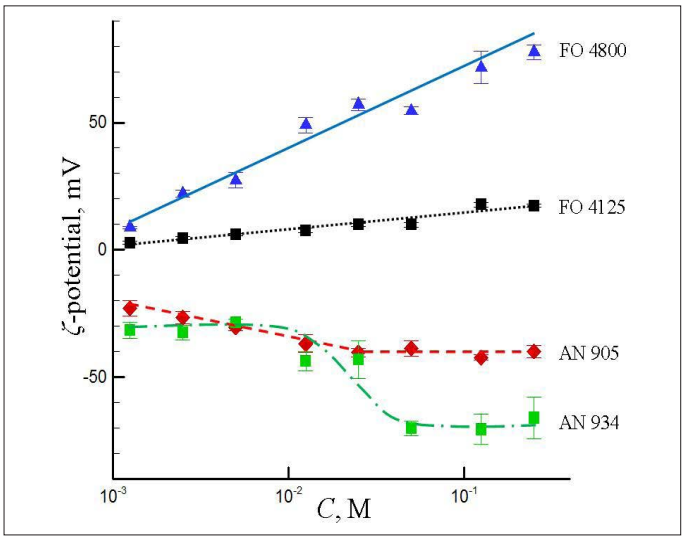


Figure 6. ***Zeta potential of CNT particles, ζ, vs concentration of different polymers, C. Concentration of CNTs was C_n=0.01 %. pH 6.0***

CONCLUSIONS

Carbon nanotubes gain increasing application in many branches of modern technology and represent substantial threat for the environment. Although aqueous

suspensions of carbon nanotubes possess low stability against aggregation because of existence of strong attractive forces between individual CNTs, the task of their efficient and quick removal from wastewaters is on agenda. We have shown that for these purposes electrolytes with counterions of different charge, cationic surfactant as well as both anionic and cationic polyelectrolytes can be used.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was in part supported by the project „Korszerű anyagok és intelligens technológiák FIEK létrehozása a Miskolci Egyetemen" GINOP-2.3.4-15-2016- 00004

REFERENCES

1. Abbas, A., Al-Amer, A.M., Laoui, T., Al-Marri, M.J., Nasser, M.S., Khraisheh, M., Atieh, M.A., others, Sep. Purif. Technol., 157 (2016), 141.
2. Barany, S., Gregory, J., Colloid. J., 58 (1996), 13.
3. Charitidis, C.A., Trompeta, A.-F., Vlachou, N., Markakis, V., Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 41 (2016), 1.
4. Christou, A., Stec, A.A., Ahmed, W., Aschberger, K., Amenta, V., Crit. Rev. Toxicol., 46 (2016), 74.
5. de la Cruz, E.F., Zheng, Y., Torres, E., Li, W., Song, W., Burugapalli, K., Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012), 3577.
6. Gregory, J., J. Colloid Interface Sci., 105 (1985), 357.
7. Gupta, V.K., Moradi, O., Tyagi, I., Agarwal, S., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Makhlouf, A.S.H., Goodarzi, M., Garshasbi, A., Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 46 (2016), 93.
8. Iyiegbuniwe, E.A., Nwosu, U.U., Kodali, S., Int. J. Environ. Sci. Dev., 7 (2016), 849.
9. Jakubus, A., Paszkiewicz, M., Stepnowski, P., Crit. Rev. Anal. Chem., 47 (2017), 76.
10. Manilo, M., Lebovka, N., Barany, S., Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.,462 (2014), 211.
11. Melezhyk, A. V, Sementsov, Y.I., Yanchenko, V.V., Russ. J. Appl. Chem., 78 (2005), 924.
12. Venkatesh, D.N., Bhavitha, K., Priya, V.K., World J. Pharm. Pharm. Sci., 5 (2016), 278.
13. Xiao, Q., Wang, P.-H., Ji, L.-L., J. Inorg. Mater., 22 (2007), 1122.
14. Zhang, S., Lan, Q., Liu, Q., Xu, J., Sun, D., Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 317 (2008), 406.

REMOVAL OF METAL IONS FROM WASTEWATER USING AMINO- AND MERCAPTO-CONTAINING SILICA SPHERES

I.V. Melnyk[1,2], N.V. Stolyarchuk[2], M. Vaclavikova[1]

[1]Institute of Geotechnics SAS,
Watsonova Str., 45, 04001, Kosice, Slovak Republic
[2]Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine,
Generala Naumova Str., 17, 03164, Kyiv, Ukraine
e-mail: in.melnyk@gmail.com

ABSTRACT

Spherical ethylene-bridged silica particles with $\equiv Si(CH_2)_3NH_2$ and $\equiv Si(CH_2)_3SH$ surface layers were produced by a one-step approach using the modified Stöber method. The samples were analyzed by SEM, photon cross-correlation spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption-desorption to reveal their morphology and structure. The presence of bridged elements and functional groups were analyzed by DRIFT, and their content was calculated from CNHS analysis data. It was shown that the particle size depends on the nature of the functional groups, and their porosity can be varied regarding the ratio of initial silanes. All the amino-functionalized bridged particles showed ~100% removal efficiency of groups of metal ions from aqueous solution, whereas mercapto-functionalized samples could adsorb only Cu(II), Pb(II) and Cd (II) ions from model wastewater.

Keywords: *sol-gel method, functionalized bridged polysilsesquioxane particles, nitrogen- and sulfur-containing functional groups, metal ions adsorption, wastewater treatment.*

INTRODUCTION

Improved extraction of metals from different environments is one of the most pressing environmental problems. With the rapid development of industries, such as metallurgical and metal processing companies, plating plants, transport companies, heavy metals wastewaters are directly discharged into the aquatic environments. Heavy metals can accumulate in living organisms and many heavy metal ions are known to be toxic or carcinogenic. Toxic heavy metals which are of particular concern in the treatment of industrial wastewaters include zinc, copper, nickel, mercury, cadmium, lead and chromium (Fu, 2011).

Recently, adsorption has displayed promising and effective results as a treatment technology for wastewater. Silica is the most frequently chosen initial matrix for production of highly effective and selective adsorbents (Schumacher, 2006; Li, 2014; Kothalawala, 2013).

Bridged polysilsesquioxane materials are a form of combination of inorganic silica network and organic bridges, resulting in some novel physicochemical properties compared with standard mesoporous silicas (Shea, 2001). Another important feature of such materials is their structure-adsorption characteristics, which could be controlled in the process of synthesis. The surface design and synthesis

of such hybrid materials with well-defined structures have attracted intense interest and have extended the area of their application; one of them is adsorption (Dabrowski, 2007). Specific adsorption implies the presence of adsorption centers that can be introduced in such materials during the one-step synthesis. Amino and mercapto groups are of particular interest, due to their ability to adsorb noble and heavy metal ions (Li, 2014; Kothalawala, 2013).

Therefore, the one-pot synthesis of such adsorbents is highly appealing. Such synthesis can be conducted using a sol-gel technique of polymerizing and gelling carefully selected organosilanes. Thus, it is very important both to obtain high surface concentration of active groups, and to form materials with necessary morphology. In this paper we have presented the production of bridged silica particles by varying the proportions of initial components in the sols of same composition: bridged polysilsesquioxane precursor $(OEt)_3Si\text{-}C_2H_4\text{-}Si(EtO)_3$ and alkoxysilanes with functional groups $-(CH_2)_3NH_2$ or $-(CH_2)_3SH$). The aim of the research was to analyze the sorption properties of the obtained bridged nitrogen- (**BNP**) and sulfur-containing (**BSP**) particles.

METHODS

Syntheses

Initially the following compounds were used: 1.2-bis(triethoxysilyl)ethane, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_2Si(OC_2H_5)$ (BTESE, 97%, ABCR); 3-aminopropyltriethoxysilane, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$ (APTES, Aldrich, 98%), 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2SH$ (MPTMS, 95%, Aldrich); NaF (98%, ITES), ethanol (99.8%, Central Chem), NH_4OH (25%, Lach-Ner).

BNP1. 0.9 cm^3 of BTESE and 2.0 cm^3 of 0.1% NaF were added to 25 cm^3 of ethanol solution and this mixture was stirred for an hour at a room temperature. After that, 0.6 cm^3 of APTES (0.3 cm^3 for **BNP2**) and 2.0 cm^3 of ammonia solution were added and the suspension was stirred for 1 hour.

BSP1 and **BSP2** syntheses were carried out similarly to **BNP1**, but the amounts of MPTMS were 0.47 and 0.235 cm^3, respectively, and after the addition of ammonia solution the suspension was stirred for 4 hours.

The white precipitate was centrifuged (6000 rpm/15 min) and washed with ethanol three times. The samples were dried in an oven at 100ºC during 48 h.

Metal ions adsorption experiment

The following substances were used to study sorption: copper (II) nitrate trihydrate, $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$ (98%, ITES s.r.o. Vranov, Slovakia); lead (II) nitrate, $Pb(NO_3)_2$ (pure p.a., Lachema a.s., Czech Republic); cobalt(II) sulfate heptahydrate, $CoSO_4{\cdot}7H_2O$ (99%, Lachema a.s., Czech Republic); nickel(II) sulfate hexahydrate, $NiSO_4{\cdot}6H_2O$ (pure, Lachema a.s., Czech Republic); cadmium (II) nitrate tetrahydrate, $Cd(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ (99%, ITES s.r.o., Slovakia); zinc(II) nitrate

hexahydrate, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (pure p.a., POCH s.a., Poland); sodium nitrate, $NaNO_3$ (analytical grade, ITES s.r.o. Vranov, Slovakia).

Metal ions adsorption from mixture (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}) was carried out in a dynamic mode (m = 0.05 ± 0.0005 g, V = 25 ml, initial solution pH ~5.8, ionic strength ~ 0.1). The capped polyethylene vials with suspensions were placed inside constant orbital shaker at room temperature. The samples were collected in 24 hours, filtered through paper filters, and the metal ions concentrations were quantified by Varian AA 240 FS AAS.

Characterization

The morphology of the BNP samples was analyzed with the scanning electron microscope (SEM) JSM 6060 LA (Jeol, Japan), and the MIRA3 FESEM microscope (TESCAN, Czech Republic) was used for the BSP samples. The granulometric analysis was carried out by photon cross-correlation spectroscopy (PCCS) using a Nanophox particle size analyzer (Sympatec, Germany). DRIFT spectra were recorded on a Thermo Nicolet Nexus FTIR spectrometer in the 400–4000 cm^{-1} range, with a resolution of 8 cm^{-1}. The samples were ground with KBr at the weight ratios of sample:KBr = 1:20. The CHNS analysis was performed by elementary analyzer Vario MACRO cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Germany) using thermal conductivity detector. The low temperature nitrogen adsorption-desorption isotherms were recorded with a Kelvin-1042 instrument at –196°C (Costech Microanalytical). Before the measurements, the samples were degassed at 100°C for 2 h, in the helium atmosphere. The BET specific surface area was evaluated in the 0.03-0.35 range of relative pressures.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Both functionalized bridged silica particles with amino- and mercaptopropyl groups are obtained using hydrolytic polycondensation reaction of the 1.2-bis(triethoxysilyl)ethane and trifunctional silanes with $-NH_2$ and -SH groups. It should be noted that it is a challenging task to design the surface and structural properties of such materials, especially their morphology. Changing the proportions of reacting components and the nature of functional groups, it is possible to influence the content of groups in the surface layer and the specific surface area of such materials (Table 1). Synthesis and properties of such samples with amino groups we have described in (Stolyarchuk, 2016) and mercapto groups in (Stolyarchuk, 2017).

Table 1. ***Some characteristics of bridged polysilsesquioxane particles***

Sample	Ratio of silanes BTESE/ APTES (or MPTMS)	$S_{sp.}$, m^2/g	$C_{f.gr.}$ from elem. anal.	d particles, nm from PCCS	d particles, nm from SEM
BNP1	1/1	20	4.7	298, 575	60
BNP2	2/1	480	4.3	621	50, 80
BSP1	1/1	15	5.5	287, 575	650
BSP2	2/1	104	4.3	255, 575	400, 800

SEM was used to examine the morphology of the samples (Fig. 1) and PCCS – to get particle size distributions (Table 1). Comparing photon cross-correlation spectroscopy data and SEM images for amino-containing particles we could get more accurate understanding of the particles sizes and interactions. Thus, SEM images show that the samples consist of 50-60 nm particles, and according to PCCS these particles are agglomerated. And this is logical, because amino groups create alkaline environment, in which the particles of smaller sizes are formed. For mercapto- containing samples, it can be concluded that data of these two methods are also correlated.

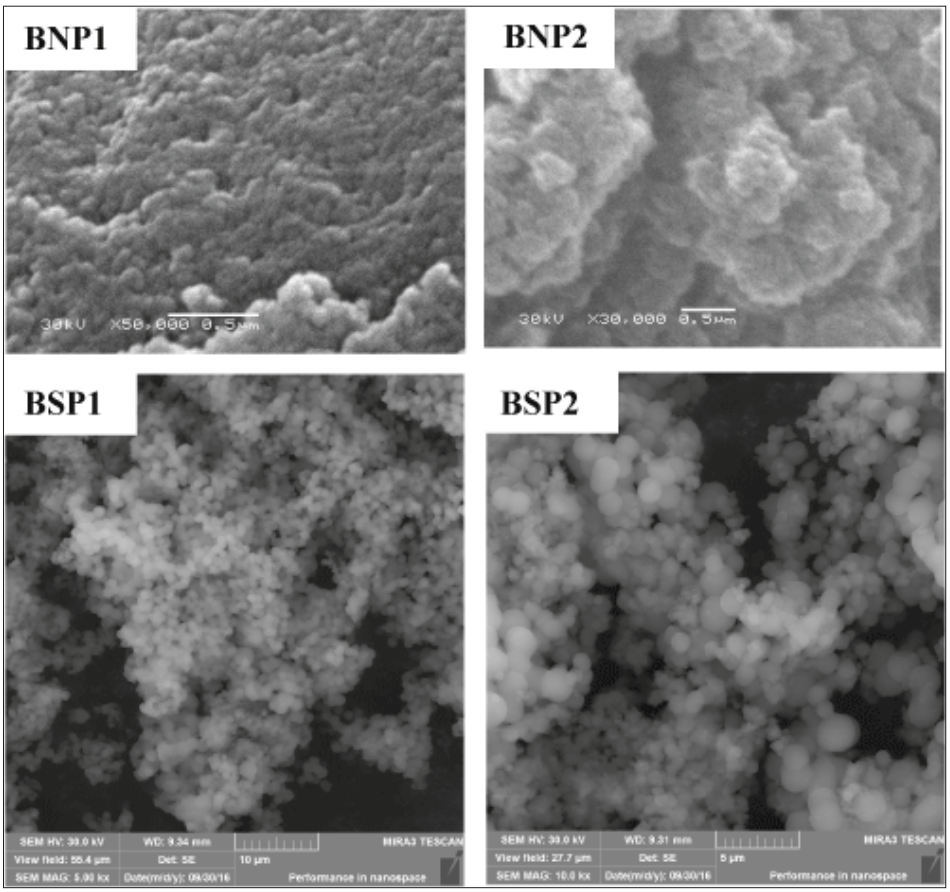


Figure 1. ***SEM images of functionalized bridged polysilsesquioxane particles***

It is important to mention, that the molar ratio of silanes was reflected both in the surface area values and concentration of functional groups (see Table 1). As the average particle size did not change much with the ratio of silanes, we can assume that the increasing porosity of the particles is generated by the increasing contribution of bridged silane.

The synthesized materials were investigated using IR spectroscopy. Characteristic absorption bands from DRIFT spectra and their assignment are presented in Table 2. DRIFT spectra of BNP1 and BNP2 samples with amino groups feature absorption band at 1590 cm^{-1}, which can be attributed to the δ (NH_2) and two low-intensity absorption bands at 3300 and 3366 cm^{-1}, characteristic of stretching vibrations $\nu_{s,as}$(NH) of amino groups. The distinctive feature of BSP1 and BSP2 samples is the presence of an absorption band at 2560 cm^{-1} attributable to the stretching vibrations ν (SH) of 3-mercaptopropyl groups. As $-CH_2-$ units in the synthesized samples can refer to propyl chains, ethylene bridges, or residual ethoxy groups, more detailed assignment is presented in Table 2. It also should be mentioned, that there is a band around 1412 and 1416 cm^{-1}, which is attributed to δ(CH_2) vibrations of carbon connected to Si atom. The most intense and broad absorption band at 1100-1120 cm^{-1} with a shoulder at higher frequencies corresponds to the asymmetric stretching vibrations of silicon network, ν_{as}(Si−O−Si) for polysilsesquioxane samples. This is due to the presence of ethylene bridges, and is an additional confirmation of the formation of polysilsesquioxane structure for BNP and BSP samples.

Table 2. ***The main absorption bands in the IR spectra (cm^{-1}) and their assignment***

Sample	[ν(Si-OH) and δ(Si-OH)]	[$\nu_{s,as}$(NH), δ(NH_2)]	ν(CH)	ν(SH)	[w (CH_2), δ(Si-CH_2), δ_{as}(CH_2)]	ν(SiOSi)
BNP1 BNP2	3730 w, 922 m	3300 w, 3366 w, 1590 w	2882 w, 2973 m	-	1269 m, 1412 w	1024 s, (1100 s)
BSP1 BSP2	3750 m, 916 s	-	2893 m, 2920 m, 2977 w	2560w	1270 m, 1416 m, 1440 w	1020 s, (1120 s)

m – medium intensity; s – strong; w – weak

The samples were tested for the removal of metal ions from model individual solutions (Stolyarchuk, 2016; Stolyarchuk, 2017). But real wastewaters contain mixtures of metal ions and they can compete for surface active centers during adsorption. For this reason, we tried to model the wastewater composition and tested our samples for the adsorption of metal ions from their mixtures. Data on water analysis before and after sorption are shown in Table 3.

Table 3. ***Wastewater analysis before and after treatment with functionalized bridged particles***

Metal ion	Analysis before treatment, ng/ml	Analysis after BNP1 treatment, ng/ml (%)	Analysis after BNP2 treatment, ng/ml (%)	Analysis after BSP1 treatment, ng/ml (%)	Analysis after BSP2 treatment, ng/ml (%)
Cu^{2+}	8.8	<0.05 (100)	<0.05 (100)	<0.05 (100)	<0.05 (100)
Ni^{2+}	9.3	<0.1 (100)	0.3 (96.8)	9.3 (0)	9.3 (0)
Co^{2+}	12.5	0.1 (99.2)	0.2 (98.4)	12.5 (0)	12.5 (0)
Zn^{2+}	11.2	0.05 (99.6)	0.04 (99.7)	11.2 (0)	11.2 (0)
Pb^{2+}	8.4	<0.2 (100)	<0.2 (100)	6.0 (28.0)	5.2 (38.1)
Cd^{2+}	10.2	0.09 (99.1)	0.13 (98.7)	10.2 (0)	4 (61.0)

Surprisingly, that according to Table 3 the BNP1 sample adsorbs almost 100% of all the metals from the mixture, while the BNP2 sample also showed 96-100% removal efficiency. So, in this case the efficiency of metals extraction is not influenced by the porosity, but may be due to the functional groups content. But for BSP samples, the number of available sorption centers increases with increasing porosity, or through the introduction of more bridged precursor the distance between neighboring 3-mercaptopropyl groups increases, and it prevents the formation of disulfide bridges.

CONCLUSIONS

Modified one-stage method of synthesis of 3-aminopropyl- and 3-mercaptopropyl bridged silica nanoparticles was developed. SEM data were used for morphology investigation, IR spectroscopy and elemental analysis for content determination. Depending on the ratio of initial silanes the number of functional groups can range from 4.3 to 5.5 mmol/g.

The sorption properties were studied using water solutions containing mixtures of metal cations. It was shown that the samples with aminopropyl groups adsorb all metals from water with metal concentration which several times exceeds the maximum permissible. The samples with 3-mercaptopropyl groups adsorb only chalcophylic elements from the mixture of metal ions.

ACKNOWLEDGEMENT

The research is financed from the SASPRO Programme No. 1298/03/01. The work leading to these results has received funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme under REA grant agreement No. 609427 co-funded by the Slovak Academy of Sciences.

REFERENCES

1. Fu F., Wang Q. J. Environ. Manage., 92 (2011), 407.
2. Schumacher C., et al. Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006), 5586.
3. Li Z.-Y., et al. Mater. Lett., 128 (2014), 140.
4. Kothalawala N. et al., J. Colloid. Interface Sci., 392 (2013), 57.
5. Shea K.J., et al. Chem. Mater., 13 (2001), 3306
6. Dabrowski A., et al. Croatica Chemica Acta, 80 (3-4) (2007), 367.
7. Stolyarchuk N., et al. Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications, 183 (2016), 415.
8. Stolyarchuk N., et al. Nanoscale Research Letters (2017) in press

ГІГІЄНІЧНА ОЦІНКА НОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ПРОМИСЛОВИХ ТА ПОБУТОВИХ СТОКІВ НА БАЗІ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ З ПОДАЛЬШОЮ УТИЛІЗАЦІЄЮ ОТРИМАНОГО ОСАДУ

О.А. Никитюк, С.Т. Омельчук, К.Ю. Загороднюк

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, бульвар Т. Шевченка, 13, 01601, м. Київ, Україна
e-mail: kostiantyn.zagorodniuk@nmu.ua

ABSTRACT

The global community acute challenges comprise development of renewable energy sources, energy saving, reduction in environmental pollution, and reduction in greenhouse gas emissions. New efficient smart environmental friendly sustainable integrated technology of biofuel (methane) generation by methanogenesis intensification using bioconversion of syngas obtained from organic fraction of industrial and municipal sewage sludge was assessed. Technology combines in a single process:
-methane fermentation of waste water organic components in bioreactor;
-dewatering of sewage sludge to a moisture content of 20-30% by magnetic separation;
-gasification of dewatered sewage sludge in the process of medium- and high-temperature pyrolysis resulting in generation of synthesis gas;
-feeding the synthesis gas to a bioreactor with conversion to methane by a consortium of methanogenic microorganisms.
It was found out that main advantages of this new technology are:
-complete utilization of the sewage sludge, significant reduction in the greenhouse gas emissions;
-increasing biogas yield by 80-100% compared to the conventional technology;
-increasing methane concentration in biogas up to 90-98%;
-customers are all waste water treating plants in municipal economy, industry and agriculture.
Keywords: *waste water treatment, sludge utilization.*

АКТУАЛЬНІСТЬ

Видалення та утилізація відходів є одним з вирішальних факторів екологічної безпеки будь-якої держави [1]. Кількість рідких відходів, які утворюються сьогодні в світі, значно перевищує кількість твердих, що пов’язано з необхідністю використання води в усіх сферах діяльності людини. В силу неймовірно великих об’ємів, утилізація рідких відходів неможлива без їх ефективного розділення на складові, основними з яких є: вода (дисперсійне середовище) і розчинні та нерозчинні домішки (дисперсна фаза) [2].

Завданням всіх відомих на сьогодні методів очищення промислових та побутових стоків є зниження вмісту дисперсної фази з метою подальшого скиду очищеної води у природні водні об’єкти. При цьому утилізується

лише очищена вода, вміст якої в деяких випадках перевищує 99,5% об'єму рідких відходів, а дисперсна фаза у вигляді отриманих осадів накопичується та завдає суттєвої шкоди навколишньому середовищу (виділення парникових газів, забруднення грунту, грунтових вод тощо) [3].

Разом з цим складові дисперсної фази, що розкладаються мікроорганізмами чи при нагрівання по суті являють собою паливно-енергетичну сировину, а її термостійкі компоненти є золою. Вміст мінеральних речовин (зольність) осадів стічних вод коливається від 5 до 30% сухої частини. Від 10 до 20% зольного залишку складають розчинні солі Na_2CO_3 та K_2CO_3. Із нерозчинних речовин найважливішими є вапно, вуглекислі та фосфорнокислі солі магнію, заліза, марганцю. Додавання золи, наприклад до цементних сумішей, значно покращує їх характеристики, що перетворює золу з відходу в сировину для іншої галузі промисловості [4].

Найбільш перспективною технологією, що одночасно забезпечує очищення стічних вод та утилізацію органічних відходів харчових, житлово-комунальних та сільськогосподарських підприємств є технологія, що основана на анаеробному метановому бродінні в біореакторах-метантенках. Дана технологія базується на конверсії консорціумами мікроорганізмів складових дисперсної фази стічних вод у біогаз. При цьому використання цієї технології не забезпечує належного рівня зниження концентрацій розчинних і нерозчинних домішок до рівнів, що дозволили би подальший скид очищеної води у природні водні об'єкти, а відтак стічні води потребують подальшого доочищення, та не використовує складові дисперсної фази на всі 100%, що спричинює утворення вторинних відходів [5].

Для подолання вказаних недоліків фахівцями з України, Ізраїлю та Німеччини була розроблена нова технологія, яка ґрунтується на останніх досягнення в галузі метагеноміки, мікробіології, біохімії, фізики та хімії поверхні та поєднує в єдиному технологічному процесі метанову ферментацію органічних компонентів стічних вод у біореакторі, зневоднення осаду до вологості 20-30% шляхом магнітної сепарації, газифікацію зневодненого осаду шляхом середньо- та високотемпературного піролізу з утворенням сингазу, повернення піролізного газу (сингазу) до біореактору з подальшою його конверсією у метан консорціумом метаногенних мікроорганізмів.

Метою наших досліджень стала гігієнічна оцінка запропонованого новітнього єдиного технологічного процесу очищення промислових та побутових стічних вод.

Оскільки запропонована нова технологія може бути використана для очищення як промислових, так і побутових стоків для досягнення поставленої мети нами було сформульовано наступні **завдання**:

1) Визначити склад біогазу отриманого з стічних вод солодовні методом анаеробного метанового бродіння в лабораторній моделі біогазової установки.
2) Вивчити ефективність магнітної сепарації сирого осаду стічних вод станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні від води.
3) Встановити склад сингазу, отриманого з використанням пілотної піролізної установки.
4) Визначити склад біогазу, отриманого методом біологічної конверсії поверненого у біореактор піролізного газу (сингазу).
5) На підставі проведеної гігієнічної оцінки надати пропозиції щодо удосконалення нової технології з метою мінімізації можливого негативного впливу на довкілля та здоров'я працюючих.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Гігієнічна оцінка нової технології очищення промислових та побутових стоків на базі магнітної сепарації з подальшою утилізацією отриманого осаду була проведена за матеріалами, отриманими Ю.В. Загороднюком (ГО "Фонд розвитку водоочисних технологій", м. Київ, Україна), Е.Т. Брук-Левінсоном (AMTR Scientific Ltd., м. Петах-Тіква, Ізраїль), В.М. Салтанюком (ПАТ "Оболонь", м. Київ, Україна), А.В. Чорнокозинським (ДП "Центральна лабораторія якості води та грунтів" Інституту водних проблем і меліорації НААН України, хутір Гора Київської області Бориспільського району, Україна) та нами в процесі лабораторних досліджень та випробувань пілотної установки на солодовому заводі ПАТ "Оболонь" у смт. Чемерівці Хмельницької області (далі солодовня). Випробування пілотної установки, що забезпечує реалізацію нової технології очищення промислових та побутових стоків, проводили в рамках підготовки матеріалів проектної пропозиції SEFITMI-LCE-06, що була подана на розгляд Європейської Комісії по програмі Горизонт – 2020 (ID 763950-1, 28.11.2016 р.).

Для проведення досліджень були використані стічні води солодовні, сирий осад Бортничиської станції аерації та надлишковий активний мул солодовні. Для отримання біогазу з стічних вод солодовні методом анаеробного метанового бродіння в лабораторній моделі біогазової установки був використаний спеціально культивований консорціум метаногенних мікроорганізмів (автори висловлюють подяку д.мед.н., професору кафедри мікробіології, вірусології та імунології НМУ імені О.О.Богомольця В.Г. Войцеховському за надання консультативної допомоги при виконанні цього фрагменту роботи).

Для вивчення ефективності магнітної сепарації сирого осаду стічних вод станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні від води були використані коагулянт залізовмісний хлористо-сульфатний за ТУ У 24.1-33075701-002:2011, аніонні та катіонні флокулянти, NaOH, CaO, суспензія

дрібнодисперсних магнітних частинок, магніти, що створюють статичне магнітне поле, on-line pH-метри, магнітні мішалки та дистильована вода. Ефективність магнітної сепарації визначали шляхом порівняння кількості зважених частинок до та після відділення за допомого магнітних сил, що на порядки сильніші за гравітаційні, від води флокул, які утворювалися після додавання до модельних розчинів сирого осаду стічних вод станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні різних кількостей та співвідношень коагулянту, флокулянтів та дрібнодисперсних магнітних частинок.

Для визначення складу біогазів, як отриманого з стічних вод солодовні методом анаеробного метанового бродіння в лабораторній моделі біогазової установки, так і отриманого методом біологічної конверсії поверненого у біореактор піролізного газу (сингазу), була використана методика визначення складу біогазу хроматографічним методом - ГОСТ 14920-79 «Газ сухой. Метод определения компонентного состава». Для визначення складу біогазів використовували хроматограф ЛХМ-80. Параметри налаштувань хроматографа: газ-носій – аргон, сорбент – полісорб-1, довжина колонки – 2 м, діаметр колонки – 3 мм, об'єм газової петлі – 0,1237 мл, об'єм проби – 20 мл, температура колонки - 22-23°C, струм детектора - 100 мА, швидкість подачі газу-носія – 10 мл/хв, швидкість руху стрічки - 720 мм/год. Визначення складу отриманого газу проводили із використання еталонів CO_2, O_2, H_2 та еталонної суміші: 28% CO_2, 72% CH_4. Визначення відповідності часу утримання кожній речовині визначали методами добавок та порівнянь. Розрахунок складу суміші проводили методом внутрішньої нормалізації.

Аналіз піролізного сингазу проводили на газовому хроматографі 6890N фірми Agilent. Умови проведення досліджень: температура детектора - 200 ºC; газ-носій – аргон. Аналіз легких газів проводили з використанням колонки MOSLIV довжиною 15 м, а вуглеводнів – колонки PLOTQ довжиною 15 м.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення експерименту із виробничих стічних вод локальних каналізаційних очисних споруд солодовні було виготовлено два зразка об'ємом по 1,5 дм^3 кожний, що були поміщені в два реактори-метантенки лабораторної модельної біогазової установки.

Загальну кількість біогазу вимірювали за 20 діб, сумуючи об'єми газу в дм^3. Надлишок газу видалявся із газгольдера мікрокомпресором та спалювався на газовій горілці.

Середній вміст метану визначали в пробах, що були відібрані на 3-й, 7-й, 14-й та 21-й день експерименту.

Загальна кількість біогазу отриманого на лабораторній моделі біогазової установки методом анаеробного метанового бродіння з стічних вод солодовні та його склад наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. ***Склад біогазу отриманого на лабораторній моделі біогазової установки методом анаеробного метанового бродіння з стічних вод солодовні***

Назва зразку	Загальна кількість біогазу за 20 діб, дм^3	Середній вміст метану по днях, об.%			
		3 день	7 день	14 день	21 день
Стічні води солодовні №1	4,5	12,0	32,0	42,0	16,5
Стічні води солодовні №2	5,0	11,0	36,5	50,1	14,5

Для вивчення ефективності магнітної сепарації сирого осаду стічних вод станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні від води нами були приготовані їх модельні розчини, які досліджували за каламутністю, колірністю та ХСК до та після проведення магнітної сепарації. Результати ефективності очистки модельних розчинів, виготовлених з сирого осаду стічних вод Бортничиської станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Параметри очистки модельних розчинів, виготовлених з сирого осаду стічних вод Бортничиської станції аерації та надлишкового активного мулу солодовні ПАТ "Оболонь"

Параметри, одиниці вимірювання	Ефективність очистки,%	
	Модельний розчин, виготовлений з сирого осаду стічних вод станції аерації	Модельний розчин, виготовлений з надлишкового активного мулу солодовні
ХСК, мг/дм^3	94,70	70,0
Колірність, градуси	99,01	99,0
Каламутність, FAU	99,59	99,5

Вологість осадів, що були отримані в результаті пробних обробок досліджуваних зразків з використанням методу магнітної сепарації коливались в межах 70-87%. Отриманий осад спонтанно та досить швидко зневоднюється: вже через 60 хв після відділення його вологість складала 65-80%, а на 3 добу досягає 20-30% і не змінюється в подальшому.

Наведена вище інформація дає можливість організувати процес виробництва паливних пеллет до складу яких входить отриманий осад. Застосування середньо- та високотемпературного піролізу цих пеллетів, що супроводжується виділенням сингазу, забезпечить повну утилізацію осадів стічних вод, оскільки отримана зола, як було наведено вище, може бути використана як добавка до цементних сумішей.

Склад піролізного газу (сингазу) отриманого із пеллетів наведено в таблиці 3.

Таблиця 3. ***Склад піролізного газу (сингазу), отриманого із пеллетів***

Компоненти	Колба №1,%	Колба № 2,%	Колба №2,% (без H_2O)
H_2	18,00	0	0
O_2	0	4,67	4,74
N_2	49,41	80,29	81,62
CO	20,07	0	0
CH_4	1,54	0	0
CO_2	9,14	13,42	13,64
C_2H_4	0,28	0	0
C_2H_2	0,05	0	0
C_2H_6	0,01	0	0
H_2O	1,50	1,62	0
	100	100	100

Піролізний газ (сингаз), отриманий з осадів стічних вод повертали в біореактор. Склад біогазу, отриманого методом біологічної конверсії поверненого у біореактор піролізного газу (сингазу) наведено у таблиці 4. Проби біогазу відбирали тричі.

Таблиця 4. ***Склад біогазу отриманого методом біологічної конверсії сингазу***

Вміст газів (%)	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
CO_2	9	11	9
O_2	0	0	0
H_2	0	0	0
CH_4	82	78	81,5
C_nH_n	9	11	9,5
	100	100	100

Наведені вище результати проведених досліджень дозволяють стверджувати, що потенційними споживачами нової запропонованої технології є всі підприємства харчової та легкої промисловості, житлово-комунального та сільського господарства в будь-якій країні світу.

В умовах України термін окупності перших каналізаційних очисних споруд (КОС) на базі нової технології з урахуванням витрат на розробку конструкторської, технологічної, проектної документації та науково-технічного супроводу складе близько 4 років. Термін окупності наступних КОС буде складати від 1 до 3 років в залежності від наявності на об’єкті впровадження елементів запропонованої технології.

ВИСНОВКИ

1. Нова технологія очищення промислових та побутових стоків на базі магнітної сепарації дозволяє повністю утилізувати отриманий осад, що суттєво зменшить викиди парникових газів, які утворюються при накопиченні та зберіганні осадів.

2.Технологія біологічної конверсії піролізного газу (сингазу) дозволяє підвищити вихід біогазу на 80-100% у порівнянні з класичною технологією, яка основана на анаеробному метанову бродінні в біореакторах-метантенках та отримувати біогаз із високим (більше 80 об.%) вмістом метану.

3. Технічного доопрацювання потребують конструкції, що забезпечують реалізацію нової технології очищення промислових та побутових стоків з метою зменшення кількості підсмольної рідини, контролю температури та pH процесів піролізу та метаногенезу, збору та повернення в цикл очищення води, що утворюється при спонтанному зневодненні отриманих осадів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Татаринов А.В. Екологічна безпека та сталий розвиток у сучасному світі. Київ (Україна).Стратегічні пріоритети, №3(16), 2010, С. 83-88.
2. Zagorodniuk K., Bardov V., Omelchuk S., Zagorodnyuk Yu., Pelo I. Hygiene of water and water supply: science, practice, enlightenment work and teaching activity in the Ukraine at the modern stage of its development. Geneva (Switzerland), “Driven to discovery”, 2015, P. 189-199.
3. Frost & Sullivan (2015) Analysis of the European Water Utility Services Market.
4. Петрук В.Г., Северин Л.І., Васильківський І.В., Безвозюк І.І. Природоохоронні технології. Навчальний посібник. Ч. 2: Методи очищення стічних вод. Вінниця (Україна), 2014, 254 с.
5. Zagorodniuk K., Bardov V., Omelchuk S., Zagorodnyuk Yu., Pelo I. Ukraine’s population water supply: nowadays realities and ecologically-hygienic assessment of possible ways of branch’s development. Vena (Austria), “The unity of science”, 2015, P. 193 – 202.

МЕЗОПОРИСТІ Mn/TiO_2 ТА Cu/TiO_2 ПЛІВКИ ДЛЯ ЕКОЛОГІЧНОГО ФОТОКАТАЛІЗУ

І. Петрик, Н. Смірнова, А. Єременко*

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, Україна, 03164
e-mail: irinapetrik@ukr.net

АНОТАЦІЯ

Темплатним золь-гель методом синтезовано нанорозмірні мезопористі плівки діоксиду титану, модифікованого йонами Mn^{3+} та Cu^{2+}. Плівки охарактеризовано методами РСФА та оптичної спектроскопії. Після термообробки при 450 °С в дифрактограмах є лише рефлекси нанокристалічної фази анатазу (8–15 нм). Досліджено фотокаталітичну активність синтезованих зразків на прикладі реакцій відновлення йонів Cr(VI) до Cr(III) в присутності ЕДТА як донора електронів. Концентраційні залежності ступеня конверсії йонів хрому свідчать що оптимальною для плівок анатазу, допованих йонами Cu^{2+} та Mn^{3+} є концентрація 5 % та 1 %, відповідно.

Ключові слова: *плівки TiO_2, допованого йонами металів, співвідношення анатаз-рутил, фотовідновлення Cr(VI) до Cr(III).*

ВСТУП

Накопичення токсичних йонів шестивалентного хрому в стічних водах зумовлює постійне зменшення використання його сполук у промисловості. Однак, очистка стічних вод та видалення іонів Cr(VI) є надзвичайно актуальним, в звязку з неможливістю повної заміни сполук хрому в промисловості та проблемами, пов'язані з їх потраплянням в водоносні шари при вилуговуванні старих звалищ [1]. З іншого боку, стічні води промислових підприємств містять комплекс забруднювачів як неорганічного, так і органічного походження. Зокрема, часто використовують різноманітні комплексоутворювачі органічної природи для підвищення розчинності іонів металів і покращення технічних характеристик покриттів [2]. Тому реалізація як процесів відновлення, так і окиснення за участі діоксиду титану при фотозбудженні напівпрвідника УФ-світлом в процесах очистки стічних вод комплексного складу від забруднювачів є перспективним напрямком збереженні екологічних ресурсів планети [2-4].

Одним з підходів, що дозволяє збільшувати фотокаталітичну активність TiO_2 є модифікування йонами перехідних металів [5]. Крім того, допування йонами Co, Ni та Mn надає матеріалам магнітних властивостей [6]. При допуванні наноструктурного TiO_2 йонами марганцю зменшувалася температура фазового перетворення TiO_2 з анатазу в рутил за рахунок в забороненій зоні TiO_2 створення кисневих вакансій, що полегшувало переміщення атомів в структурі анатазу. та температури термообробки збільшувалося концентраційне співвідношення фаз рутилу до анатазу [7]. Високу фотокаталітичну

активність Cu/TiO_2 в реакціях осадження металічної міді та фоторозкладу мурашиної кислоти, ціанідів та ціанатів [8, 9] пов'язують з ефективним захопленням електронів рівнями Cu^{2+} and Cu^{+} в забороненій зоні TiO_2.

Метою роботи було одержання мезопористих плівок діоксиду титану, допованого йонами мангану та міді, та вивчення впливу йонів допантів на структуру та фотокаталітичну активність M^{n+}/TiO_2 плівок в реакції фотовідновлення токсичних йонів хрому в присутності ЕДТА як донора електронів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Мезопористі нанорозмірні плівки TiO_2, TiO_2/Mn^{3+} та TiO_2/Cu^{2+} були синтезовані золь-гель методом згідно з [10] використанням $Ti(OiPr)_4$, $CuSO_4.5H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, C_2H_5OH, H_2O та HCl. Неіонний амфіфільний триблок сополімер сурфактант Pluronic (P123) було застосовано як темплатний, а ацетилацетон - як комплексоутворюючий агент. Витягували плівки на скляні підкладинки зі швидкістю 8 см/хв. Одразу після нанесення плівки піддавали термообробці: при 130 °C, 300 °C, 400 °C протягом 16 годин. Спектри поглинання плівок і розчинів до і після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Товщина та показник заломлення плівок вимірювались за допомогою багатокутового еліпсометра ЛЕФ-3М (λ=632,8 нм). Рентгенофазовий аналіз 5-шарових плівок на кремнієвому субстраті проводився за допомогою рентгенівського дифрактометру ДРОН-4-07 (CuK_α). Масова частка рутилу (X_r) в зразках була обчислена за формулою [11]:

$$X_r = \frac{1}{1 + K\, I_a / I_r}$$

де I_a та I_r інтегральна інтенсивність смуг анатазу (101) та рутилу (110) відповідно; стала K визначена за допомогою ренгенофазового аналізу комерційного порошку (Degussa P-25) з відомим співвідношенням анатаз:рутил=80:20 і дорівнює 0,79 [12].

Фотокаталітичну активність зразків було досліджено на прикладі реакції фотовідновлення біхромату калію в присутності ЕДТА як електрон-донора. Концентрація $K_2Cr_2O_7$ і ЕДТА у розчині становила $2\cdot10^{-4}$ моль/л і $1\cdot10^{-4}$ моль/л відповідно, до pH=2 доводили $HClO_4$. Опромінювання (ртутною лампою високого тиску ПРК-1000) проводили в кварцовому реакторі з водним контуром для термостатування (20 °C) при вільному доступі повітря та постійному перемішуванні. Ефективність реакції оцінювалася за падінням інтенсивності смуги поглинання 350 нм у спектрі поглинання розчину, яка відповідає поглинанню іонів Cr(VI). Спектри поглинання плівок і розчинів до і після опромінення реєстрували за допомогою спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Рентгено-фазний аналіз проводився за допомогою рентгенівського спектрометра ДРОН-4-07 (CuK_α).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Структурні властивості плівок TiO_2/Mn^{n+} та TiO_2/Cu^{n+}

Плівки TiO_2/M^{n+}, після термообробки при 450 °С, в рентгенограмах проявляють тільки кристалічну структуру анатаза. Середній розмір кристалітів, розрахований за формулою Шерера по найінтенсивнішому піку (101) анатазу для TiO_2 дорівнював 8 нм, а для Mn/TiO_2 та Cu/TiO_2 (5%) – 15 нм. Таким чином, додавання йонів перехідних металів в прекурсор при синтезі плівок прискорює кристалізацію, збільшуючи розмір кристалітів. Близькі йонні радіуси Ti^{4+}, Mn^{3+} та Cu^{2+} (68, 80 та 72 пм, відповідно) дозволяють їм розташовуватися у міжвузлях решітки анатазу. Це спостерігається тільки для купруму, про що свідчить зміщення піку 101 в дифрактограмах Cu/TiO_2 плівок (≤5% Cu). При зростанні концентрації йонів мангану та купруму утворюються аморфні оксиди (Mn_2O_3, CuO), або титанати (Cu_2TiO_3 and Cu_3TiO_4), що проявляються рефлексами в рентгенограмах порошків після 650 °. Спостерігалась і присутність рутилу. В той час як для 5 % Cu/TiO_2 реєстрували малоінтенсивні піки, вміст рутилу в 5% Mn/TiO_2 складав 41%.

Оптичні властивості плівок TiO_2/Mn^{n+} та TiO_2/Cu^{n+}

З оптичних спектрів плівок TiO_2/Mn^{n+}, одержаних на кварцевих субстратах, наведених на рис. 1 а, видно що плівки чистого діоксиду титану йонами Mn прозорі, високої оптичної якості. Аналогічна й поведінка оптичних спектрів плівок та TiO_2/Cu^{n+} рис.1 б. Показник заломлення *n* цих плівок TiO_2,становить 1,87, а допованих 5% йонами міді 1,94, при аналогічній концентрації йонів марганцю у плівках діоксиду титану показник заломлення не змінюється і становить 1,87. З ростом концентрації йонів марганцю до 10% показник заломлення знаходиться в межах від 1,87 до 1,94, при збільшенні концентрації допанта до 20% він зростає до значення 2,6, що може бути викликане як утворенням нової фази у структурі покриття, що перевищує показник заломлення об'ємного анатазу, який становить 2,5, також на його зміну може впливати і зменшення поруватості структури і як наслідок, меншого внеску повітря у порах в ефективний показник заломлення плівки. Виміряна за допомогою метода елліпсометрії товщина недопованих плівок становить 64 нм, при допуванні йонами міді товщина покриття залишається майже незмінною, так для плівок TiO_2 з вмістом 5% Cu^{n+} вона становила 60 нм.

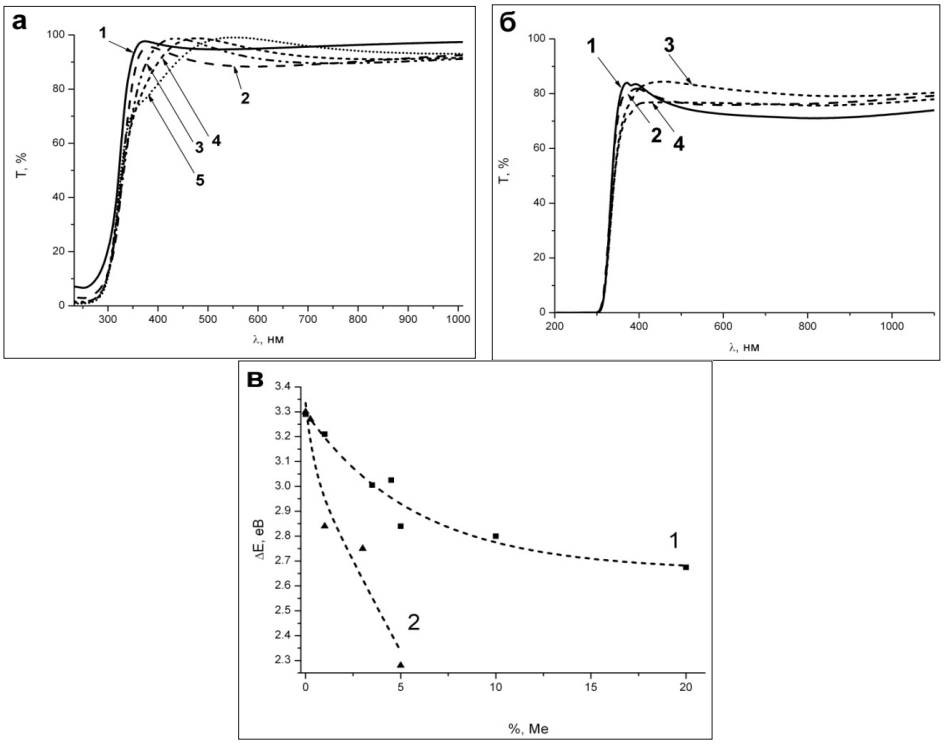


Рисунок. 1. а) - ***Спектри пропускання плівок TiO_2 (1), TiO_2 / Mn^{n+} 1% (2), TiO_2 / Mn^{n+} 5% (3), TiO_2 / Mn^{n+} 10% (4), TiO_2 / Mn^{n+} 20% (5).***

б) – ***Спектри пропускання плівок TiO_2 (1), TiO_2 / Cu^{2+} 0,25% (2), TiO_2 / Cu^{2+} 0,25% (3), TiO_2 / Cu^{2+} 5,5% (4).***

в) – ***Залежність ширини забороненої зони від концентрації йонів допанта для плівок TiO_2 / Mn^{n+} (1), та . TiO_2 / Cu^{2+} (2)***

При допуванні йонами Mn^{n+} товщина покриття зростає в середньому на 40-50 нм. Так при вмісті Mn^{n+} 1% товщина плівки становить 100 нм, при вмісті 2%, 5%, 10% і 20% - 113, 108, 114 і 126 нм відповідно.

Спектри поглинання плівок з різним вмістом йонів мангану та купруму наведено на рисунках 1 а та 1 б. Ширина забороненої зони була обрахована і з використанням оптичних спектрів плівок за допомогою залежності $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ як для непрямих переходів. так як це описано в [13] і наведена на рисунку 1 в. Положення краю поглинання плівок TiO_2 мало залежить від процентного вмісту домішки міді, що співпадає з даними інших авторів [14]. Входження йонів міді у міжвузля кристалічної гратки анатазу при малих концентраціях міді спричиняє зменшення Eg_{indir} становить від 3,31 еВ до 2,84 еВ, для концентрацій міді, менших за 2,5%, після чого спостерігається зростання Eg_{indir} до 3,52 еВ. Суттєве зменшення ширини забороненої зони

відбувається зі зростанням концентрації допанту і для Mn/TiO_2 плівок рис. 1 в, кр.1. Ймовірно, на зменшення ширини забороненої зони Mn/TiO_2 впливає і формування фази рутилу, якому сприяє присутність йонів мангану.

Як було показано раніше за допомогою електрохімічних вимірювань в [16], ширина забороненої зони для TiO_2 плівок при допуванні йонами Mn^{n+} зменшується, змінюючи положення «дна» зони провідності в анодну область, а «стелі» валентної зони – в катодну область. При допуванні йонами Cu^{n+} ширина забороненої зони залишається сталою, 3,08 еВ, лише змінюючи положення енергетичних рівнів валентної зони і зони провідності в анодну область.

В спектрах плівок допованого йонами металів діоксиду титану через їх відносно невелику товщину важко виділити смуги поглинання йонів міді і марганцю в довгохвильовій області – вони маскуються інтерференцією. У спектрах поглинання мідь-вмісних порошків, одержаних желюванням прекурсорів, з яких витягували плівки, в області λ>600 нм (рис.2) присутні широкі безструктурні смуги поглинання йонів Cu^{2+}. Імовірно, при збільшенні концентрації йонів міді, на поверхні відбувається утворення кластерів оксидів Cu^{2+} або Cu^{1+}. Відносно широка малоінтенсивна смуга з максимумом 570 нм в спектрі Mn^{n+}/TiO_2 відповідає йонам Mn^{3+} в октаедричному оточенні. Смуги поглинання йонів Mn^{2+} і Mn^{4+} в октаедричному оточенні знаходяться в області поглинання більш інтенсивної смуги діоксиду титану і накладаються на неї.

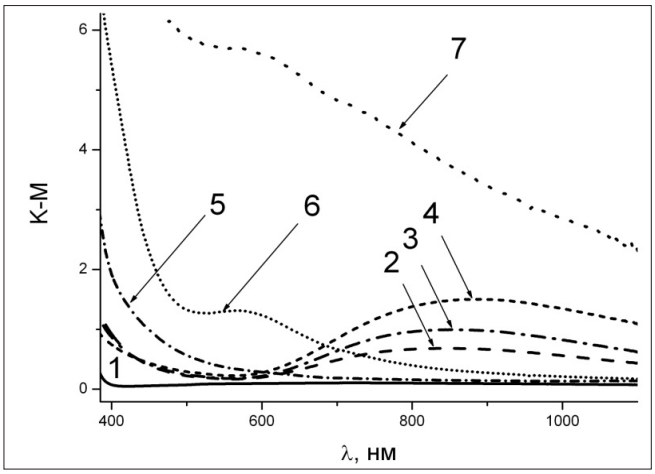


Рисунок 2. ***Спектри поглинання порошків TiO_2 (1) и TiO_2 / Cu^{n+} з вмістом Cu^{n+} в концентрації 3% (2), 7% (3), 20% (4) та вмістом Mn^{n+} 3% (5), 7% (6), 20% (7).***

Фотокаталітична активність

Фотокаталітичну активність отриманих плівок було досліджено у процесі фотовідновлення біхромату калію. При УФ-опроміненні фотокаталітичної системи спостерігається поступове зменшення концентрації біхромату калію

у розчині. У спектрах поглинання відбувається зниження інтенсивності піку поглинання при 350 нм, що відповідає Cr(VI), та виникнення нової смуги при 650 нм з поступовим збільшенням її інтенсивності, що свідчить про появу у розчині Cr(III) [3]. Процес фотовідновлення відбувається навіть за відсутності ефективного донору електрону, хоча і з невисокими константами швидкості. Введення електронодонору (ЕДТА) дозволяє оптимізувати окислювальну гілку окисно-відновного процесу та значно збільшити його швидкість. Фотовідновлення біхромат-аніону описується відомою схемою [3, 17]. При опроміненні діоксиду титану УФ світлом відбувається збудження електронів валентної зони у зону провідності:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+.$$

Реакція фотовідновлення Cr(VI) до Cr (III) є триелектронною Ступені відновлення, запропоновані в [18].для порошків діоксиду титану та цирконію, дають стабільний кінцевий продукт:

$$Cr(VI) \rightarrow Cr(V) \rightarrow Cr(IV) \rightarrow Cr(III),$$

$$\tfrac{1}{2}H_2O + h^+ \rightarrow \tfrac{1}{4}O_2 + H^+.$$

Сумарна реакція в кислому середовищі:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \rightarrow 4Cr^{3+} + 8\,H_2O + 3O_2$$

Адсорбція йонів Cr(VI) на поверхні діоксиду титану різко зменшується при підвищенні pH середовища, що пояснюється зміною адсорбційної здатності різних форм іону Cr(VI) (біхромат-йон – гідрохромат-йон – хромат-йон) при різних значеннях pH системи на поверхні TiO_2 [19].

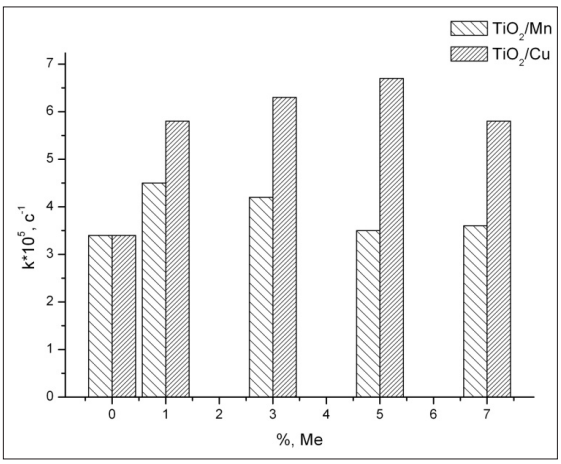


Рисунок 3. ***Залежність швидкості фотовідновлення йонів Cr(VI) до Cr (III) від концентрації йонів допанта у плівках TiO_2 / Mn і TiO_2 / Cu***

Крім цього, при зміні pH змінюються фізико-хімічні властивості поверхні фотокаталізатора. Точка нульового заряду поверхні діоксиду титану знаходиться в області pH=6,25 [20], тобто, при значеннях pH, нижчих

зазначеного (сильно кислотне середовище), поверхня TiO_2 заряджена позитивно, і, таким чином, на ній адсорбуються переважно негативно заряджені аніони $Cr_2O_7^{2-}$. В роботі [21] було встановлено, що йони хрому (III) саме при pH 1-2 найгірше адсорбуються на поверхні TiO_2, оскільки зі збільшенням кислотності реакційної середи відбувається нейтралізація заряду поверхні та адсорбція катіонів на TiO_2 швидко зменшується. В цих умовах полегшується відведення від поверхні діоксиду титану йонів Cr(III), що утворюються в процесі фотореакції. Також підвищення pH негативно впливає на відновлення йонів Cr(VI) прямим переносом електронів з поверхні TiO_2 через електростатичне відштовхування між частинками діоксиду титану та аніонами $Cr_2O_7^{2-}$. З іншого боку, ступінь перетворення біхромат-йонів вільними радикалами ЕДТА зростає завдяки електростатичному відштовхуванню від частинок TiO_2 цих радикалів в об'єм розчину [22]. Тому для дослідження фотокаталітичної активності синтезованих нанокомпозитів реакцію відновлення хрому проводили при pH=2. Досліджено залежність ступеню розкладу біхромат-аніону протягом двох годин опромінення від вмісту металу-модифікатора.

Усі модифіковані зразки проявили більшу фотокаталітичну активність у порівнянні з плівкою TiO_2. Встановлено оптимальні концентрації металів у плівках, які забезпечують найбільший ступінь розкладу біхромату калію. Як видно з приведених кривих, для Cu/TiO_2 - 5%, для Mn/TiO_2 – 1%. Це свідчить про те, що локалізовані стани допанту служать пастками фотогенерованих носіїв зарядів, при цьому зразки Mn^{2+}/TiO_2 можуть проявляти підвищену фотокаталітичну активність за рахунок синергетичного ефекту в бікристалічній решітці анатазу та рутилу. Як було показано раніше, наполовину заповнена зовнішня оболонка дозволяє Mn^{2+} виступати в якості неглибокої пастки носіїв заряду [23], а розташування рівнів Cu^{1+} та Cu^{2+} в забороненій зоні TiO_2 робить енергетично вигідним захоплення як електронів зони провідності, так і дірок валентної зони. При збільшенні концентрації металу-модифікатору спостерігається погіршення фотокаталітичної активності, що може бути обумовлене утворенням нової менш активної фази титанатів металів та зменшенням доступу світла до діоксиду титану.

ВИСНОВКИ

Синтезовано мезопористі плівки діоксиду титану, доповані йонами купруму та мангану, на скляних підкладинках. Для Mn^{n+}/TiO_2 плівок зменшення ширини забороненої зони Eg зі збільшенням вмісту допанту пов'язано з формуванням нових фаз. Встановлено оптимальні концентрації металів у плівках, які забезпечують найбільший ступінь розкладу біхромату калію. Для Cu/TiO_2 ця концентрація становить 5%, а для Mn/TiO_2 – 1%. При подальшому збільшенні концентрації металу-модифікатору спостерігається погіршення фотокаталітичної активності, що може бути обумовлено

утворенням нових менш активних металвмісних фаз: титанатів, оксидів металів та зменшенням доступу світла до діоксиду титану.

ПОДЯКА: Автори висловлюють подяку О.К.Фроловій за еліпсометричні вимірювання та обрахунок показника заломлення і товщини плівок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chenthamarakshan C.R., Rajeshwar K., Wolfrum E.J. Langmuir,16(2000), 2715.
2. Prairie M.R., Evans L.R., Stange B.M., Martinez S.B. Environmental Science and Technology, 27(1993), 1776.
3. Colon G., Hidalgo V.C., Navio J.A. Langmuir, 17(2001), 7174.
4. Schrank S.G., José H.J., Moreira R.F.P.M. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 147(2002), 71.
5. Choi V.W., Termin A., Hoffmann M.R. J. Phys. Chem., 98(1994), 13669.
6. Yao M., Chen J., Zhao C., Chen Y. Thin Solid Films. 517(2009), 5994.
7. Xu J.P., Shi S.B., Li L., Wang J.F., Lv L.Y., Zhang F.M., Duc Y.W. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 70(2009), 511.
8. Kobasa I.M, Mazurkevich Ya.S, Zozulya N. I. Teoreticheskaya i Experimental'naya Khimiya. 40(2004), 110.
9. Chiang K, Amal R, Tran T. Advances in Environmental Research, 6(2002). 471.
10. Єременко Г.М., Смірнова Н.П., Петрик І.С., та ін. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології, 2(2004), 477.
11. Bakardjieva S., Subrt J., Stengl V., et al. Applied Catalysis B: Environmental, 58(2005), 193.
12. Akhtar M.K., Xiong Y., Pratsinis S.E. AIChE J., 37(1991), 1561.
13. Spanos N., Slavov S., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Colloids and Surfaces: A., 97(1995), 109.
14. Choi H.-J., Kang M. International journal of hydrogen energy, 32(2007), 3841.
15. Lopez R., Gomez R., Llanos M. E. Catalysis Today, 148(2009), 103.
16. Келип А.А., Петрик И.С., Довбешко Г.И., Воробец В.С., Смирнова Н.П., Колбасов Г.Я. Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». 26(2013), 261.
17. Lin W.-Yu, Wei Ch., Rajeshwar K. J. Electrochem. Soc., 140(1993), 2477.
18. Вітюк Н., Дивінський Я., Єременко Г., Смірнова Н., Оранська О. Хімія, фізика та технологія поверхні, 9(2003), 76.
19. Hongxiang F., Gongxuan L., Shuen L. Ads. Sci. and Techn., 16(1998), 117.
20. Kormann C., Bahnemann D., Hoffmann M. Environ. Sci. Technol., 25(1991), 494.
21. Liang P., Qin Y., Hu B., Li C., Peng T., Jiang Z. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 368(2000), 638.
22. Wang X., Pehkonen S., Ray A. Ind. Eng. Chem. Res., 43(2004), 1665.
23. Devi L.G., Kottam N., Murthy B.N., Kumar S.G. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 328(2010), 44.

BIOLEACHING OF VULCANISATION SULPHUR

L. Bokányi[1] *and T. Varga*[2]

[1]Associate Professor, Head of Department of Bioprocessing and Reaction Techniques, University of Miskolc, Miskolc-Egyetemváros 3515 Hungary;
ejtblj@uni-miskolc.hu
[2]Research Fellow, University of Miskolc, Miskolc-Egyetemváros 3515 Hungary;
e-mail: ejtvater@uni-miskolc.hu

ABSTRACT

The recycling of waste car tyres is a very important environmental task. The waste tyres usually are re-used or recycled by thermal processes like pyrolysis, gasification or incineration. The main problem associated with these processes is the sulphur content of waste tyres, which pollutes the environment and the valuable products as well. In our research the desulphurisation of waste, mechanically pre-treated tyre sample was carried out by the biosolubilisation with Acidithiobacillus thiooxidans, strain Karitas*. It was found that sulphur does solubilise, the solubilised sulphur then forms bioprecipitates. The bioprecipitates form in the solution bulk, as well as on the surface of rubber particles. The origin of the precipitates was investigated using XRD and scanning microscopy with micro probe.*
Keywords: *tyre desulphurisation, bioleaching, biomineralisation.*

INTRODUCTION

Waste tyres are generating all over the world in a huge amount. In Europe the recycling of waste tyres is related to their reuse or thermal treatment under the target "Waste to Energy". The sulphur content originated from the vulcanisation of rubber is the bottle-neck of the recycling. There are some attempts to develop a bioprocess for the rubber desulphurization: aerobic and anaerobic treatment and both the metabolic pathways and associated enzymes degrading and recycling tyre rubber waste [1]. Autotrophic acidophilic microorganisms were also tested [2, 3, 4, 5]. Nevertheless, there are still a lot of questions to answer including the mechanism of desulphurization by Acidithiobacillus ferrooxidans.

MATERIALS AND METHODS

A sample of waste rubber originated from not truck waste tyres was ground below 0.5 mm using Retsch cutting mill, then the steel wires were removed by magnetic separation and hand picking. The average composition of the prepared rubber sample is shown in Table 1 as it was revealed by micro probe, Zeiss scanning electron microscope at Materials Science School, University of Miskolc.

Table 1. Average composition of the rubber sample (micro probe, the ICP measured S-content was as high as 1.75%)

ELEMENT	Wt%	At%
C	77.47	87.33
O	10.18	8.61
Na	0.11	0.07
Al	0.26	0.13
Si	1.93	0.93
S	2.93	1.24
K	0.37	0.13
Ca	1.03	0.35
Fe	0.88	0.21
Zn	4.84	1.00
Total	100.0	100.0

Acidithiobacillus ferrooxidans strain Karitas obtained by courtesy of Slovak Academy of Sciences, Košice was cultivated at 25°C for six days with 9K nutrition medium.

The bioleaching experiments were carried out using Erlenmeyer flasks of 250 mL. Solid concentration was 10g/L. All Erlenmeyer flasks were shaken at 30°C and 150 rpm by Wise Cube shaker with adjustable heating. The residence time was 7 days. Parallel, the experiment using sterile 9K medium was also carried out under the adequate conditions. After that the solid-liquid separation by filtration was performed. Since a yellow coloured precipitate was observable in both experiments, the mixtures of rubber and precipitates were then separated by density using poly-tungstanate solution of ρ=1.5 kg/dm^3, the light and the heavier fractions were investigated further. The micro probe (SEM, Materials Science School, University of Miskolc), the X-ray diffraction analysis (the Institute of Mineralogy and Geology, University of Miskolc), the optical microscopy and the ICP chemical analyses (Institute of Chemistry, University of Miskolc) were applied.s

EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

The optical image of the rubber and the precipitate particles is shown in Fig. 1 for the leaching with 9K and the bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas. In both cases the precipitates are yellow coloured. pH drop from the initial pH=2.5 in case of the solubilisation with 9K was down to 2.0; in case of the biosolubilisation down to 1.99.

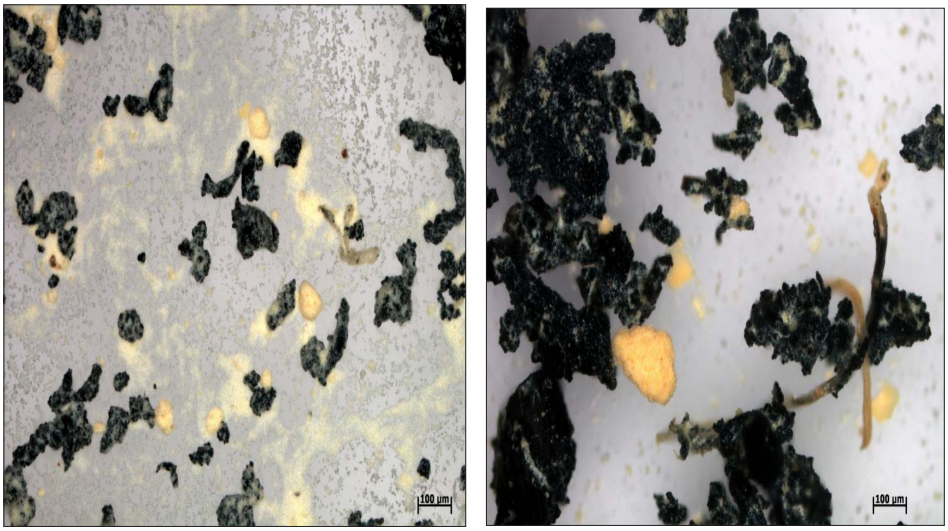


Figure 1. ***The rubber and precipitate particles after the leaching with 9K (left side photo) and after the bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas (right side photo)***

As it could be seen from the liquid phases separated after the experiments had different colours: after the bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas the colour was darker, in case of the leaching with 9K it was turbid, which is the evidence of the not complete solid-liquid separation.

The X-ray diffraction patterns are shown in Fig. 2 and 3. It was revealed that while in the process of the sulphur solubilisation with 9K medium the jarosite ($KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$) forms, the process of the biosolubilisation with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas is accompanied by the formation of the jarosite and the halotrichite ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$) as well. The density of the minerals differs: 3.09 as opposite 1.89 kg/dm^3. That can be an explanation of the different precipitate yields shown in Table 2.

The ICP-measured sulphur content of the separated precipitate obtained in the solubilisation with 9K was 2.95%, while that formed in the process of biosolubilisation with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas was 4.15%!

It can be seen that the mass of the solid phase after the biosolubilisation with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas is higher by 24%, while that after the solubilisation with 9K is lower by 22.5% as compared with the initial sample mass (2g). Nevertheless, the

Table 2. ***The mass balance of rubber biosolubilisation with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas and solubilisation with 9K***

Experiment	Mass of solids after the solubilisation (g)	Separation density (kg/dm^3)	Light fraction (%)	Heavier fraction (%)
KARITAS	2.48	1.5	93.55	6.46
9K	1.55	1.5	83.24	16.13

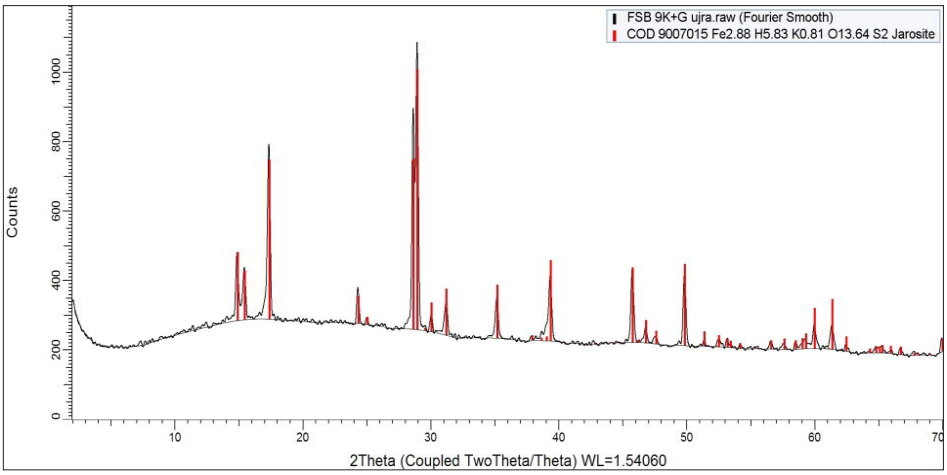


Figure 2. ***X-ray diffraction pattern of precipitate originated from the leaching with 9K (jarosite $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$)***

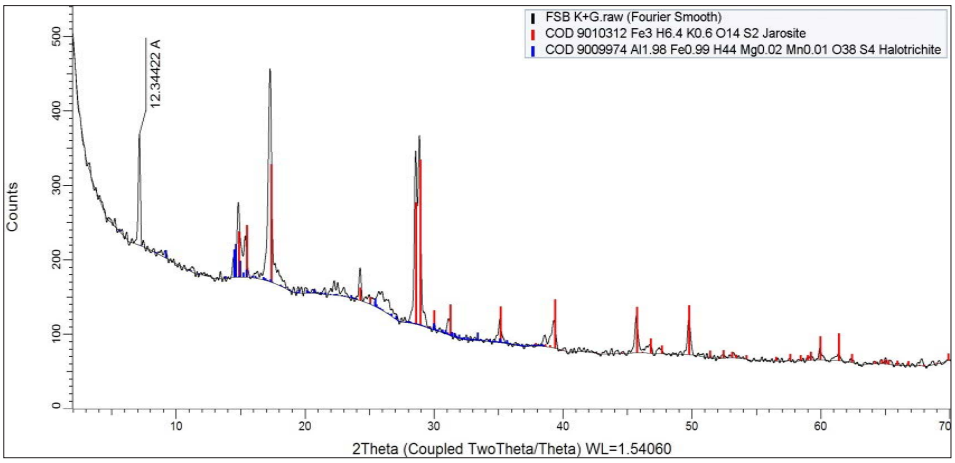


Figure 3. ***X-ray diffraction pattern of precipitate originated from the bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas (jarosite $KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$ and halotrichite $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$)***

Yield of the pure precipitate is higher by almost 10% in case of solubilisation with 9K as compared with the bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas.

Micro probe measurements showed that the average iron content of solid phase increased from 0.88 up to 63.52% in case of 9K, and up to 36.91% in case of Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas.

The formation of the jarosite is already clarified by several researchers [7, 8].

Oxidation of ferrous iron:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ = 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (1)$$

Ferric iron hydrolyzes in aqueous solutions:

$$Fe^{3+} + H_2O = FeOH^{2+} + H^+ \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)^{2+} + 2H^+ \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ \quad (4)$$

The extent of the ferric iron hydrolysis is dependent on the pH; in general, ferric iron has an extremely low solubility at a pH of >2.5. A competing reaction for the hydrolysis is the formation of basic ferric sulphates with general formula $XFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, where X = K+ (potassium jarosite), Na^+ (natrojarosite), NH_4^+ (ammoniojarosite), or H_30^+ (hydronium jarosite). Jarosite precipitation is also an acid-producing reaction:

$$3Fe^{3+} + X^+ + 2HSO_4^- + 6H_2O = XFe_3(SO_4)_2(OH)_6 + 8H^+ \quad (5)$$

Theoretically the aluminium source for the formation of the halotrichite ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$) can be either aluminium oxide, or aluminium silicate, both are fillers in rubber.

Nevertheless, the reaction mechanism whereby aluminium hydroxide species are brought into solution in acidic medium, probably involves various intermediate stages in which some form of double OH bridging is attacked by H^+ to yield hydrated Al^{+3} . So that the aluminium originated from $Al(OH)_3$ could not be found in the solid phase. Therefore, the aluminium silicate should be the source for the precipitation of the halotrichite. This precipitation is the product of the biomineralisation, since in the abiotic chemical environment this mineral does not form.

CONCLUSIONS

Series of experiments were carried out to study the possibility of the desulphurisation of waste tires by bioleaching with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas. Parallel, the solubilisation with 9K nutrition medium was also tested.

It was revealed that the rubber sulphur does solubilise due to both the bio- and the chemical leaching.

The mechanisms of the bio- and chemical solubilisations are rather different as it was found and experimentally proved by several tests.

The solubilised sulphur forms precipitates. The precipitates form in the solution bulk, as well as on the surface of rubber particles. The origin of the precipitates

is also different: while in the process of the sulphur solubilisation with 9K medium the jarosite ($KFe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$) forms, the process of the biosolubilisation with Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas is accompanied by the formation of the jarosite and the halotrichite ($FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$) as well. The formation of the latter is the biomineralisation. Further research is needed to clarify the exact role of the Acidithiobacillus ferrooxidans Karitas in the solubilisation of aluminium silicate filler.

ACKNOWLEDGEMENTS

Sincere thanks to Dr. János Lakatos, Dr. Ferenc Kristály and Árpád Kovács for their invaluable analytical support.

REFERENCES

1. Stevenson, K.; Stakkwood, B.; Hart A.G. Tire Rubber Recycling and Bioremediation: A Review. Bioremediation Journal., V. 12, 2008, Issue 1, p.1-11.
2. Li , Y.; Zhai, S.; Zsang, L.; Wang, Y. Ann Mikrobiol (2013). 63…315-321.
3. Juszczak, A.; Domka, F.; Koalowski, M.; Wachowska, H. Fuel 1995, 74, 725.
4. Andrews, G.; Maczuga, J. Biotechnol Bioeng Symp Ser 1982, 12, 337
5. Jin Kuk Kim,Jjin W. Park. The Biological and Chemical Desulfurization of Crumb Rubber for the Rubber Compounding. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 72, 1543–1549 (1999).
6. Bokányi, L., 2014. Innovative mineral processing techniques in waste recycling. Invited paper. In: Üner Ipekoglu ,Vedat Arslan , Sezai Sen (ed.) Proceedings of the 14 th International Mineral Processing Symposium, Kusadasi, Turkey, 2014.10.15-2014.10.17. Izmir: Turkish Mining Development Foundation, 2014. pp. inv55-inv62. (ISBN:978-975-441-436-3).
7. Sergei I. Grishin, Jerry M. Bigham and Olli H. Tuovinen Characterization of Jarosite Formed upon Bacterial Oxidation of Ferrous Sulfate in a Packed-Bed Reactor. APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY, Vol. 54, No. 12, Dec. 1988, p. 3101-3106
8. B. Nazari, E. JORJANI, H. Hani, Z. Manafi, A. Riahi Formation of jarosite and its effect on important ions for Acidithiobacillus ferrooxidans bacteria Trans. Nonferrous Met. Soc. China 24(2014) 1152−1160.

COLLOIDAL AND CHEMICAL ASPECTS OF SLUDGE WASTE UTILIZATION

K.V. Kalinichenko, G.M. Nikovskaya

Department of colloid technologies of the natural systems
F.D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
Vernadsky Ave,42, 03142, Kiev, Ukraine
e-mail: KalinichenkoKira@bigmir.net

ABSTRACT

Widespread biological municipal wastewater treatment leads to the formation and storage of huge amounts of biosolids – stabilized sewage sludge from biological wastewater treatment plant that exposed at sludge fields for a long time. The biosolids or sludge solids are complex biocolloid systems which contain clusters of nanoparticles of heavy metal compounds (in slightly soluble or insoluble forms, such as phosphates, sulphates, carbonates, hydroxides, and etc.), microorganisms, humic substances, clays, sand particles and so on, involved in exopolysaccharides net matrix. Because of vast suburban fields occupation by biosolids the reducing of their volume and utilization is the problem facing many communities. Due to the presence of plant essential nutrients (macro- and microelements, vitamins, aminoacids), beneficial microorganisms and organic matter, the most rational and dominant approach to biosolids utilization is their use for plant nutrition.

We have proposed the biotechnology of biosolids conditioning from heavy metals excess by bioleaching due to sludge biota activation. The process includes initiation of microbial vital ability followed by the synthesis of exopolysaccharides, propagation of ecologically important microorganisms, loosening of the structure and weakening of the coagulation contacts between biosolids colloids. The conditioned biosolids (fertilizer) obtained satisfy the EU limits for the materials of agricultural utilization.

Soil enrichment with the biosolid fertilizer resulted in an improving of its structures, a faster growth of plants and substantial harvest increase, as compared with control (unfertilized) soil. The applying of the conditioned biosolids to soil provided the improving soil structure, namely the increasing of waterstable aggregates content (70 % vs. 20 %). It occurs due to flocculation ability of biosolids exopolysaccharides. The experimental modelling of mutual interactions in systems of soils – biosolid fertilizer were realized and their colloid and chemical mechanisms were formulated.

Keywords: *sewage sludge, biosolids, fertilizer, utilization, land application.*

INTRODUCTION

Widespread biological municipal wastewater treatment leads to the formation and storage of huge amounts of biosolids – stabilized sewage sludge from biological wastewater treatment plant that exposed at sludge fields for a long time. There are over 12 million dry tons of biosolids produced per year in Europe (Vesilind, 2001). So the reducing of sewage sludge volume and its utilization is the problem facing many communities.

Biosolids are complex biocolloid systems which contain clusters of nanoparticles of heavy metal compounds (in slightly soluble or insoluble forms, such as

phosphates, sulphates, carbonates, hydroxides, and etc.), microorganisms, humic substances, clays, sand particles and so on, involved in exopolysaccharides net matrix (Wang, 2004, Constantinescu, 2008). Today there are different ways of management of sludge solids depending on their composition (Fig. 1). Due to the presence of plant essential nutrients, beneficial microorganisms and organic matter the most rational approach to biosolids utilization is their use for land application. In this case biosolids can be considered as a free source of fertilizer that helps produce ample crops. The main obstacle for sludge solids application as a fertilizer is heavy metals excess. In appropriate concentrations they are the essential microelements for plant growth, but in high concentrations they are toxic.

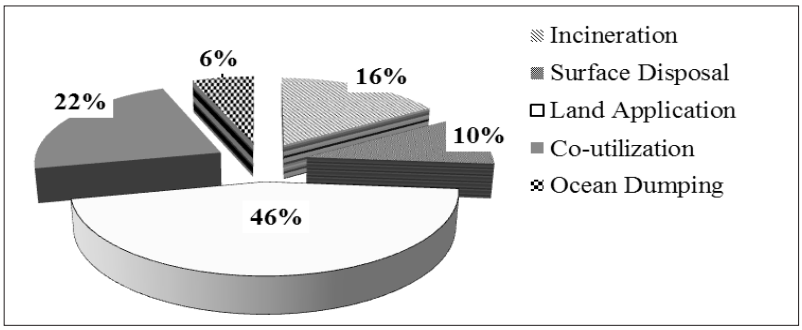


Figure 1. ***The methods of use of biosolids in the world***

The aim of our investigation was to develop a "green" biocolloid process of biosolids rational utilization for land application, to work out the experimental modelling of mutual interactions in systems of soils – biosolid fertilizer and to formulate their colloid and chemical mechanisms.

MATERIAL AND METHODS

The object of this study was sewage sludge (biosolids), stabilized (secured from pathogens) in aerobic and anaerobic conditions, sampled from sludge fields of municipal wastewater treatment plant (located in the region of Kyiv, Ukraine).

For heavy metals removing from the sludge solids the method of bioleaching was used. This method was based on target regulation of heterotrophic sludge microbiota vital activity by adding sodium acetate as a carbon and energy source for providing alcaligeneous vector of metabolism. A sludge suspension (at solid to liquid phase ratio S : L = 1 : 10) was incubated in a shaker at 228 rpm and 22–24°C up to the constant pH value. Sludge suspensions after bioleaching procedure were separated on liquid and solid phases which were used in further experiments.

Concentration of metals (Cu, Zn, Mn, Co, Pb, Ni, Cr) in supernatant was determined by the atomic absorption and X-ray fluorescence methods. The methods are detailed described in (Nikovskaya, 2011). The pH values were measured by the potentiometric titration. The content of total organic carbon in soil–microbe

dispersions was characterized by the COD value, which was determined by the umpire analysis (Lur'e, 1984). The content of exopolysaccharides was estimated by anthrone analysis after their extraction with ethanol (Byrdarov, 1965.). Microscopic study of soil dispersion samples was carried out with a BS-340 scanning electron microscope (Tesla) recording images with the aid of a SEO DISS digital output system (Golstein, 1984). Enterobacteria content as a direct indicator of pathogen level was calculated after seeding on agarized Endo medium.

The quality of the biomineral fertilizer was demonstrated in vegetation experiments. Sweet basil (*Ocimum basilicum*) was selected to study the influence of the fertilizer on plant growth in the pots. During the experimental period the temperature varied between 20 and 25°C. The pots with plants watered daily as required. Fresh sod-podzolic soil was placed in every pot. No fertilizer was added to the control sample. In experimental ones the fertilizer at an application rate of 4 % (weight of dry matter / weight of soil) was added. Its effect on the growth and plants yield over a period of 3 weeks was analyzed by weighting raw herbs and measuring the length of the roots by Root Elongation Test (Wang, 1987) after release from soil and washing.

The plant samples were washed thoroughly with distilled water and dried at 65°C to constant weight. Obtained dry biomass grinded into a powder and burned in the muffle furnace at 500°C. The ash was dissolved in 1M nitric acid and HMs concentration in solution was analyzed as described above.

All experiments and controls were performed in triplicate to ensure that the data were statistically reliable.

RESULTS

The "green" biocolloid process was developed in biosolids system by initiation of heterotrophic microbial vital ability followed by the synthesis of exopolysaccharides, propagation of ecologically important microorganisms, loosening of the structure and weakening of the coagulation contacts between biosolids colloids (Kalinichenko, 2012, Kalinichenko, 2013) Changes in the surface properties and stability of biocolloids of a sludge system upon extraction of heavy metals. Colloid Journ. 75(3) : 274–278.). Its scheme is shown in Fig. 2.

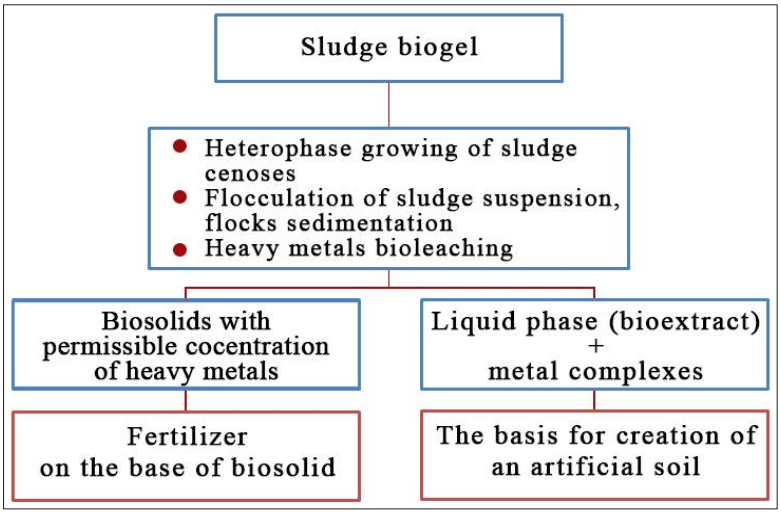


Figure 2. ***Schemes for obtaining sludge fertilizer for plant nutrition***

The final products of heavy metals bioleaching after flocks sedimentation and flocculating sludge suspension separation were sediment with ≈ 95 – 99 % huimidty and liquid phase (bioextract). The sludge concentrate is a biomineral fertilizer with immobilized nutrients. The bioextract with stable harmless heavy metals hydroxycarbonate ultracolloidal complexes can be used as a source of bioelements for creation of an artificial soil. The principal of formation of the artificial soil are described in (Kalinichenko, 2016).

The composition of the fertilizer on the base of sludge solid phase is shown in Table 1. In general, it meets heavy metals, organic matter and pathogens requirements according to (Council directive 86/278/EEC). Despite of rather high Cr and Pb residual concentrations, these metals are unavailable to plants because of extremely high values of stability constants of their complexes and salts.

The control of the state of colloidal phase in water and soil with microorganisms has a great importance for the theory and practice of conditioning these ecosystems. Biocolloids that are present in water and soil can be involved into the changes of aggregative stability of natural colloidal systems owing to the developed surface having diverse reactive groups and to the formation of metabolites with flocculating activity. The aggregation of colloids has a specific role in the soil where the presence of aggregates is one of basic indicators of its fertility (Shein, 2003). In accordance with current notions (Shein, 2003), the structurization in soil systems is based both on the coagulation of colloids that depends on their surface properties, the nature of cations saturating the absorbing soil complex and other factors, and on the adhesive bonding of coagulums by amorphous mineral and organic “glues” of presumably microbial origin.

Table 1. ***The characteristics of the sludge fertilizer***

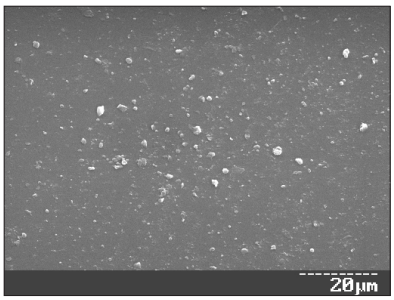
Parameter	Content	
	Sludge solids	EU limits
Cu (μg · g-1)	257	1000
Zn (μg · g-1)	618	2500
Mn (μg · g-1)	887	2000
Co (μg · g-1)	25	100
Pb (μg · g-1)	224	750
Ni (μg · g-1)	228	300
Cr (μg · g-1)	433	1000
Enterobacteria (PFU · g-1)	90	< 100
Organic matter, %	65.0	> 40
pH	8.0	5.5–8.5

Note: EU limits according to (Council directive 86/278/EEC)

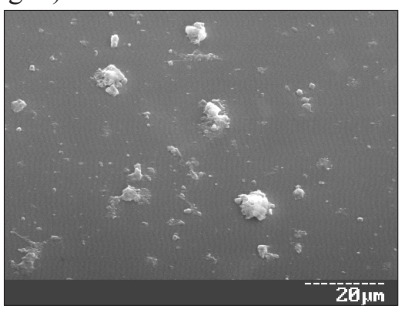
As was demonstrated in our previous studies (Nikovskaya, 2006), the coagulation intensification of soil dispersions can be reached upon the addition of the complex of activated sludge biocolloids with various physical and chemical properties on the one hand and in the process of microorganism activity on the other hand.

The experimental modelling of mutual interactions in systems of soils – biosolids (with metabolizing microorganisms) were realized, and it showed that the applying of fertilizer on the base of biosolids to soil provided the improving soil structure, namely the increasing of waterstable aggregates content up to 70 % vs. 20 %. It occurs due to the synthesis of exopolysaccharides that contribute to the formation of aggregates with varying degrees of stability and particles size 5 – 10 times higher than the original soil colloids (Fig. 3).

a



b



c

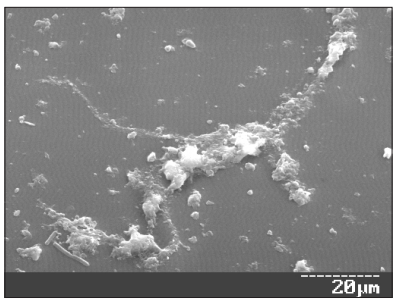


Figure 3. ***The formation of aggregates in the dispersions of soil colloidal fraction under the sludge microbial metabolites (exopolysaccharides): (a) initial soil dispersion, (b) the dispersion after incubation for 2 days with biosolids, (c) the dispersion after incubation for 4 days with biosolids***

The aggregates of soil colloids conserved after the peptization with water do not disintegrate upon the acidification or alkalization of soil dispersions up to pH 2.0 and 10.0, respectively. At the same time, the degree of the aggregates stability depends on the value of organic carbon in soil (Nikovskaya, 2006). Thus, the performed studies demonstrated the possibility of the control of aggregation of soil colloids by the addition of activated sludge microbocenosis and the targeted action of substrate on the microbial metabolism. The approach proposed in this work can be used for the remediation of soil structure.

As it is known, the most harmonious plant growth comes at a prolonged entering of nutrients under the action of plant roots exudates which include pool of organic acids and polysaccharides (Dakora, 2002). Special investigations showed that under the influence of exudates excreted by growing plants, the biosolids microelements can release gradually from immobilized state into environment and are able to absorb by plants (Kalinichenko, 2016). Thus, the biosolids can serve as an active component of soil substrate.

The obtained biomineral fertilizer with prolonged action was assayed in vegetation experiments. The results of the plant growth are shown in Fig. 4, a. The fertilizer application provides a faster growth of basil plant and increase harvest of 10 times as compared with control (unfertilized) soil. To assess the toxicity of the fertilizer environmental biomonitoring Root Elongation Test was used. The toxic effect was not detected by the test. The application of the fertilizer does not lead to a reduction of the stem and root lengths but rather increases these parameters by 130 % and 280 % respectively in comparison with plant grown in control (unfertilized) soil (Fig. 4, b). Besides, there were no phytoftoroz (blight) symptoms in plants grown, both in control and fertilized soil samples.

a *b*

Figure 4. ***Effect of the fertilizer application on sweet basil plant growth. (1) control, unfertilized soil; (2) soil sample with the sludge fertilizer***

We have compared the heavy metals content in the basil plant grown in fertilized and unfertilized soils samples with the HMs content in the plant according to the suitable safety standards as determined by the Maximum Permissible Concentrations (Table 2). The results obtained show the food safety of the target plant. Thus, the fertilizer obtained by our technology is ecologically friendly, provides the increase of agricultural products harvest and rational utilization of municipal sludge wastes.

Table 2. ***The content of heavy metals in the sweet basil plant***

Metal	Content of metal, μg/g of dry weight		MPC*, μg/g of dry weight
	Growth on control soil	Growth on soil with fertilizer	
Zn	25.07	35.80	50.00
Cu	9.02	13.40	20.00
Pb	0.60	0.84	1.00

*Note: * MPC - Maximum Permissible Concentrations on the basis of the National Food Standards according to (Directive 90/496/)*

CONCLUSIONS

We proposed the technology of biosolids conditioning from heavy metals access by bioleaching due to sludge biota activation. The fertilizers obtained satisfy the EU limits for the materials of agricultural utilization.

Soil enrichment with biosolid fertilizer resulted in an improving of its structures - favourable for the formation of waterstable 1 – 2 cm aggregates which are soil fertility indicator, a faster growth of plants and substantial harvest increase, as compared with control (unfertilized) soil.

Our experience in formation of biosolid fertilizer and study their impact on soil and environment have opened the prospects for solving the problem of remediation of exhausted soils and rational utilization of biosolids.

REFERENCES

1. Byrdarov S.V. Experimental Microbiology. Sofia, Meditsina i Fizkultura, 1965, 488 p.
2. Constantinescu L. Research Journal of Agricultural, 40 (2008), 41.
3. Council directive 86/278/EEC on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture", Official Journal L. 181 (1986), 6.
4. Dakora F.D., Phillips D.A. Plant and Soil, 1 (2002), 35.
5. Directive 90/496/EEC on Nutrition labeling for foodstuffs: discussion paper on revision of technical issues, (2006), 15 p.
6. Golstein D., N'yuberi D., Dzhoi D. Scanning electron microscopy, Moscow, Mir, 1984, 348 p.
7. Kalinichenko K.V., Nikovskaya G.N., and Ulberg Z.R. Colloid Journ., 74 (2012), 553.

8. Kalinichenko K.V., Nikovskaya G.N., and Ulberg Z.R. Colloid Journ., 75 (2013), 274.
9. Kalinichenko K.V. et al., In: Nanophysics, nanophotonics, surface studies, and applications, Switzerland, Springer International Publishing, 2016, 439.
10. Lur'e, Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial wastewater, Moscow, Khimiya, 1984, 448 p.
11. Nikovskaya G.N., et al. Colloid Journal. 68 (2006), 345.
12. Nikovskaya G.N. et al Journ.of Water Chem. and Techn., 33 (2011) 333.
13. Shein E.V., Milanovskii, E.Yu. Pochvovedenie, 1 (2003), 53.
14. Vesilind P.A., Spinosa L. In: Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization. IWA Publishing, London, 3.
15. Wang W. Environ. Toxic. and Chem., .6 (1987), 409.
16. Wang J.-Y., et al. Water Sci. Technol., 49 (2004), 147.

A REZISZTENS ALMAFAJTÁK SZEREPE A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN

Éva Komonyi

II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola,
Biológia és Kémia Tanszék,
Beregszász, Kárpátalja, Ukrajna
e-mail: komonyi @kmf.uz.ua

ABSTRACT

In the case of environmentally friendly cultivation technology adoption and with the observance of strict technological rules, the cultivation of apple varieties that are resistant to disease is much needed. These sorts make it possible to use less pesticides, and in many cases, they can better adapt to the cultivation conditions of the area.

Few data are available about the development of quality indicators of apples under the local environmental conditions and vintage properties which, from nutritional and enjoyment points of view, are very important. In addition little is known about the behaviour of these sorts during storage. The present study aims at giving answers to these questions as well as finding out the extent to which the cultivation and propagation of resistant apple varieties in Transcarpathia is justified.

Keywords: *environmentally friendly cultivation technology, better adaptation, resistant apple varieties, less pesticides, qualitative index.*

BEVEZETÉS

A vegyszerfelhasználás csökkentésében, és ezáltal a környezet valamint az emberi egészség megóvásában, fontos szerepe van az olyan gyümölcsfajták alkalmazásának, amelyek által csökkenthetjük a vegyszeres terhelést ültetvényeinkben. A fenntartható növényvédelem szempontjából a tájfajták mellett (ma már sajnos inkább helyett) a *rezisztens* fajták használata látszik a legkézenfekvőbbnek.

Nemcsak a súlyosbodó ökológiai helyzet, hanem a betegségeknek kedvező éghajlati változások is, olyan almafajták használatát sürgetik, amelyek az új kihívásoknak megfelelnek.

A rezisztens fajták termesztésbe vonása nemcsak a környezet terhelését csökkenti, hanem a fogyasztók egészségét is óvja, a kevesebb növényvédő szer használat miatt. Ukrajna más területein már folytak ezzel kapcsolatos vizsgálatok, mely szerint a betegségeknek ellenálló almafajták használata 26,4%-kal csökkentették a növényvédő szerek felhasználását, termesztésük 20 %-kal bizonyult rentábilisabbnak a kontroll fajták termesztéséhez képest (Pavel, 2007).

A jelenlegi piaci követelményeknek is leginkább azok a fajták felelnek meg, amelyek kevesebb vegyszerfelhasználással termeszthetők, de külső piacosságuk mellett beltartalmi értékeik is kiválóak. Ezek a mutatók fontosak a fogyasztók számára is, annál is inkább, mert a rezisztens fajtákkal szemben, még mindig vannak előítéletek ezen a téren.

A termesztők fajtaválasztását megnehezíti, hogy helyi tapasztalatok híján, külföldi tapasztalatokra, adatokra kell támaszkodniuk. Kevés adat áll rendelkezésünkre arról, hogy a helyi környezeti viszonyok és évjárati sajátosságok mellett a rezisztens almafajtáknál, milyen beltartalmi értékek tudnak kialakulni, ami táplálkozásbiológiai és élvezeti szempontból nagyon fontos, és hogyan viselkednek ezek a fajták a tárolás során. Ezeknek a tulajdonságok nagyban meghatározzák az alma áruértékét.

A VIZSGÁLAT ANYAGA ÉS MÓDSZEREI

A VIZSGÁLAT ANYAGA

Az összehasonlító beltartalmi vizsgálatokat tíz almafajta bevonásával végeztük el: öt rezisztens és öt hagyományos fajtát választottunk. A hagyományos ipari fajták kontrollként szolgáltak.

A rezisztensek közül: a *'Rajka', 'Florina', 'Rebella', 'Reanda', 'Freedom';* a hagyományosak közül: a *'Champion', 'Granny Smith', 'Idared', 'Jonagored'* és *'Golden Delicious B'* fajták kerültek vizsgálatra.

A fájták mindegyike M9 alanyon áll és 3-4 éve érték el a teljes termőkort. Az ültetvény talaja középkötött, agyagos-vályog, kielégítő tápanyag- és humusztartalommal rendelkezik, tápanyag-szolgáltató képessége jó. A gyümölcsösben csepegtető öntözést alkalmaznak. A tápanyag-utánpótlást a talaj- és növényi részek vizsgálatának eredményei alapján végzik.

A vizsgálat évében (2015) – az almatermesztés szempontjából - elég szélsőséges időjárás volt a területen. Egyenlőtlen hőmérséklet- és csapadékeloszlás volt jellemző: a gyümölcsfejlődés időszakában sok volt a száraz, forró napok száma, ugyanakkor a gyümölcsérés idején nagy mennyiségű eső esett.

Az ültetvényben négyszer történt növényvédelmi permetezés. Az első permetezés, a korai lemosó permetezés volt, amit rügypattanás előtt hajtottak végre Bravo 500 SC kontakthatású gombaölő szerrel. A második permetezés virágzás előtt, rügyfakadás után történt Score 250 EC, illetve Chorus 50 WG szisztémikus hatású fungicidekkel. Június első felében egy újabb fungicides kezelés történt a Dithane M45 nevű szerrel. Az utolsó permetezés az őszi lemosó permetezés volt (ez már jóval szüret után történt) VEGESOL eReS-el. A tavaszi és őszi lemosó permetezés minden fára kiterjedt, míg a többi fungicides kezeléseket csak a hagyományos fajtáknál végezték el.

A VIZSGÁLAT MÓDSZEREI

Az almafajtákat az adott fajtára jellemző érési időben szedtük meg. Érettségi állapotukat keményítőpróbával (Pricsko, 1995) ellenőriztük. A gyümölcsfejlődés során az almaterméű gyümölcsökben poliszacharidok, többek között keményítő halmozódik fel, ami az érési fázisban, a klimaktérikus minimumhoz közeledve fokozatosan egyszerű cukrokká alakul. Minél érettebb a gyümölcs, annál kevesebb – jódpróbával kimutatható – keményítőt tartalmaz. A szedésre és tárolásra

ideálisnak tartott állapotban a magház környéke és a gyümölcs középső kétharmada nem színeződik meg, de a héj közelében megsötétedik, jelezve, hogy ott a szövetekben lévő keményítő még nem alakult át cukorrá.

Az almákat +3C^0-on, természetes légterű hűtőben tároltuk, napi kétszeri természetes szellőztetés mellett. A beltartalmi vizsgálatokhoz véletlenszerűen emeltünk ki fajtánként 2-2 almát, melyeket héjuktól megtisztítva aprítottunk és homogenizáltunk, elkészítettük a szükséges kivonatokat, oldatokat, majd a kiválasztott módszerekkel elvégeztük a vizsgálatokat. Minden mérést és titrálást fajtánként 5-5 mintán végeztünk el, majd átlagokat számoltunk. Az átlagokból megfelelő képletek segítségével kaptuk meg a vizsgált beltartalmi mutatót.

A vízben oldható szárazanyag-tartalom értékét (Brix%) közvetlenül a szűrt almaléből határoztuk meg kézi refraktométer segítségével. A kézi refraktométerrel végzett vizsgálat rendkívül gyors és megbízható, már hőmérséklet korrekcióval adja az eredményt. 1 Brix% l 1g vízben oldható szárazanyagnak felel meg 100 g oldatban, esetünkben szűrt almalében.

Az alma összcukor tartalmának meghatározása a Nemzetközi Cukorkémiai Társaság által kidolgozott átváltó-táblázat felhasználásával, az Y = 2,1486 X + 82,591 függvénnyel történt, ahol Y= cukortartalom (g/l), X= Brix%.

Az éretlen gyümölcsben a savak általában sók formájában fordulnak elő, kálium-, magnézium- vagy kalciumionokhoz kötődnek, ezért titrálással nem mutathatók ki. A fejlődés, érés során aztán fokozatosan szabaddá és titrálhatóvá válnak.

A titrálás átlageredményét a magadott képletbe helyettesítve, megkaptuk az összes szabadsav mennyiségét (g/100g):

$$\text{Összes szabad sav \%} = \frac{a * fk * k * 0{,}0064 * 100}{n}$$

Ahol: *a* - titráláshoz fogyott 0,1 n NaOH ml-ek száma,

fk - 0,1 n NaOH faktora,

k - az egész kivonatra való átszámítási faktor, esetünkben k = 10,

n - a bemért anyag g-ban (20g).

Almánál a cukor- és savtartalomból számított minőségi index fontos minőségi mutató. Kiszámítása a cukor g/l + 10 x titrálható savtartalom g/l képlet segítségével történt (Thiault, 1970).

A gyümölcsök C-vitamin-tartalom mérésére jodometriás módszert alkalmaztunk. Ez a módszer az összehasonlító vizsgálatokra igen alkalmas. A titrálásra fogyott KIO_3-oldat átlagmennyiségéből könnyen kiszámítható a C-vitamin tartalom (mg/100g) a következő képlettel:

$$\text{C- vitamin mg \%} = \frac{a * 0{,}3522 * k * 100}{n}$$

Ahol: *a* - a fogyott 0,004 n KIO_3 ml-ek száma,

k - átszámítási koefficiens a sósav kivonatának egész mennyiségére, esetünkben k = 10,

n - bemért anyag g-ban (20 g).

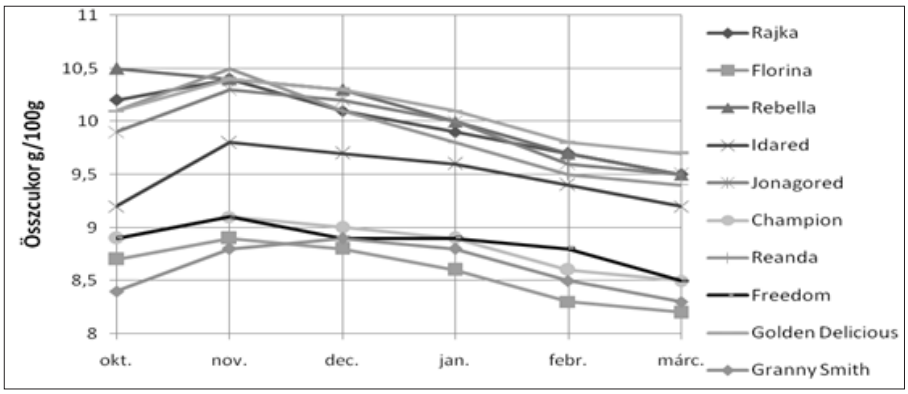
A beltartalmi vizsgálatok mellett a fajták apadási veszteségét is mértük, tömegméréssel. A beltartalmi mutatókat, az almák tömegét a betárolás időpontjában és ezen kívül még 5 alkalommal mértük meg.

A VIZSGÁLAT EREDMÉNYEI ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

Az almafajták minőségi mutatóinak szüret utáni vizsgálatai megmutatták, hogy az almák maximális minősége – fajtától függően a tárolás alatt alakult ki, de a hagyományos tárolási feltételek miatt az elfogadható minőség csak december-januárig maradt meg.

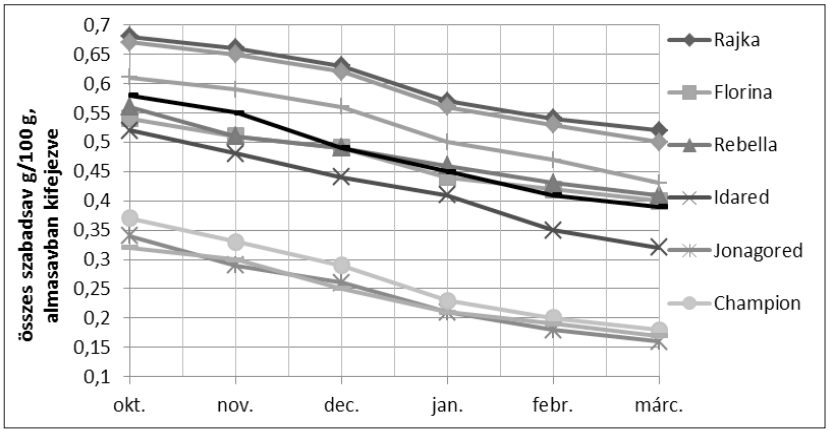
A maximális minőség elérése után a betárolt gyümölcsök beltartalmi értékei csökkentek, minőségük romlott. Ezek a változások összefüggésben állnak a fajta genetikai adottságaival, a tárolás feltételeivel és hosszával, az adott évjárat sajátosságaival.

A vizsgálat évében látható volt a gyümölcsök minőségét, érettségét, fiziológiai állapotát is jelző savtartalom dinamikus csökkenése, az összcukor érték stabilitása, vagy csekély mértékű csökkenése mellett (1. ábra).



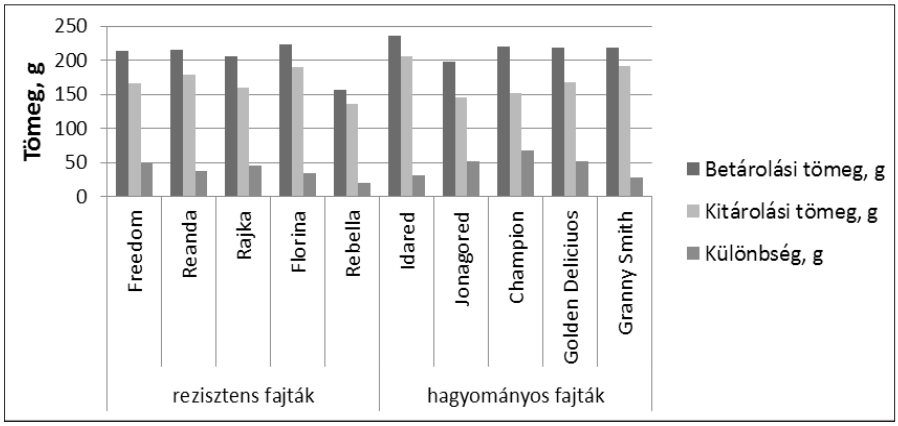
1. ábra. ***A vizsgált almafajták összcukor tartalmának változása a tárolás alatt***

A fajták között nemcsak a gyümölcsök savtartalmában voltak nagy eltérések, hanem a savlebomlás ütemében is. A savtartalom erőteljes csökkenése, amely az alma öregedési állapotát jelezte mindegyik almafajtánál más-más időben, ugrásszerűen következett be (2. ábra). Az összcukor csökkenésének üteme szembetűnően lassúbb volt, mint a savak esetében, aminek magyarázata a savak nagyobb mértékű bevonása a légzési folyamatokba (Oszokina-Hajdaj, 2005).



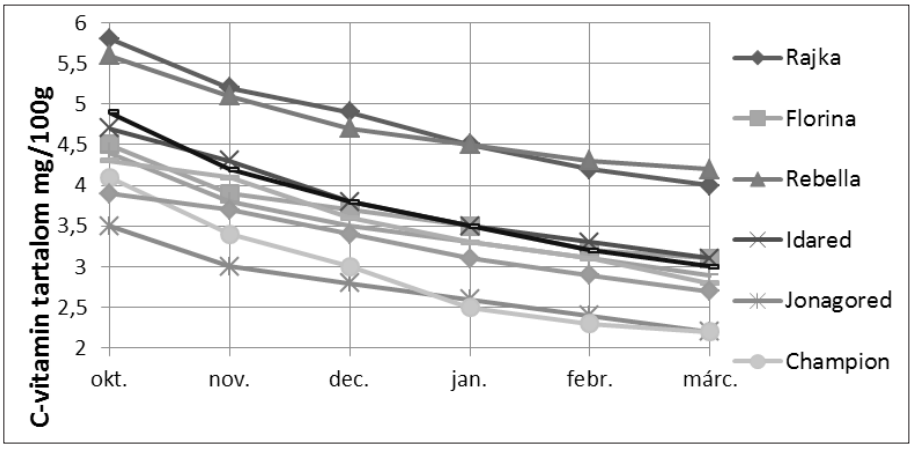
2. ábra. ***A vizsgált almafajták összes szabadsav változása a tárolás ideje alatt***

Savtartalmukat hosszabb ideig megőrző rezisztens fajták jobban tárolhatóak, náluk a tömegcsökkenés mértéke is alacsonyabb (3. ábra).



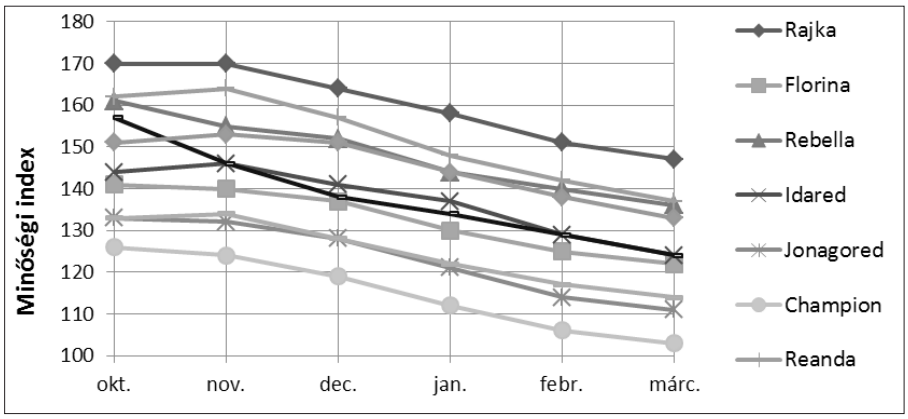
3. ábra. ***A vizsgált almafajták tömegváltozása a tárolás alatt***

A vizsgálat eredményei azt mutatják, hogy a legtöbb fajtánál a rezisztenciát sikerült egyesíteni nemcsak a gyümölcsök jó minőségével és magas C-vitamin tartalmával (4. ábra).



4. ábra. ***A vizsgált almafajták C-vitamin tartalmának változása a tárolás alatt***

A betárolt almák minőségváltozásáról pontosabb információt a minőségi index ad, amit az almákban mért összcukor és titrálható szabad sav mennyiségekből számoltunk (5. ábra).



5. ábra. ***A vizsgált almafajták minőségi indexének változása a tárolás alatt***

Soltész (1998) besorolását véve alapul, eredményeinknek megfelelően a legjobb minőségi kategóriába a *'Rajka'*(170), *'Rebella'*(161), *'Reanda'*(162) rezisztens fajták sorolhatók. Ezek a fajták mutatták a legjobb minőségi indexet a betárolásnál és tartották meg egész a vizsgálat végéig. A *'Florina'*(141) és *'Freedom'*(157) rezisztens fajtákat a feltüntetett minőségi indexük alapján a közepes minőségi kategóriába sorolhattuk, bár az utóbbinak a tárolás végére kedvezőtlen lett a minősége.

A vizsgált almafajták tárolás során bekövetkező minőségváltozásáról egy tárolási időszak alatt végzett vizsgálat eredményei alapján messzemenő következtetést nem vonhatunk le, ugyanakkor megállapíthatjuk, hogy valamennyi

rezisztens fajta a hagyományos fajtákat megközelítő vagy számos esetben azokat felülmúló beltartalmi értékekkel rendelkezett az optimális szüreti időpontban és a tárolás alatt egyaránt. Tárolhatóságban sem maradnak el a hagyományos fajtáktól.

Kárpátaljának a kedvező környezeti adottságai és a piac új versenyképességi kihívásai miatt még jobban felértékelődnek a jobb alkalmazkodóképességű, betegségeknek ellenálló, a környezetkímélő termesztéstechnológiákba jól beilleszthető almafajták. Az eddigiekben megfogalmazottak alapján viszont teljes mértékben egyet kell, értsünk Kondratenko (2015) megállapításával, miszerint a fajta kiválasztásánál nemcsak a termőképességet, termeszthetőséget kell figyelembe venni, hanem azt is, hogyan tudja a fajta az adott feltételek mellett produkálni a rá jellemző íz-aroma és egészségvédő anyagokat, magát a fajtára jellemző íz világot és meddig tárolható nagyobb minőségvesztés nélkül a rendelkezésre álló tárolási feltételek mellett.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Gorjacsova O. O., Kajnas A.P. (2009): Doszlidzsennja himicsnoho szkladu jabluk riznyh pomologicsnyh szortiv. In: O. O. Gorjacsova (szerk.): Harcsova nauka i tehnologija, 4: 33-34 p.
2. Guz M. I. (1975): Biohimicseszkije izmenenija v plodah jabloni v zaviszimoszti ot uszlovij vyraszscsivanija. Naucsnyje osznovy hranyenija plodov, ovoscsej i kartofelja v Leszosztyepi i Poleszje USzSzR. In: M.I. Guz (szerk.) : Naucsnyje trudy USzHA. Kijev, Akademija, 160: 21-25 p.
3. Kállay T. (2010): Az almatárolás biológiai alapjai. Budapest: Mezőgazda Kiadó.
4. *Kondratenko T. E. (2015): Szort, szmak i region. Szadivnyctvo po-ukrajinszki* №5. http://www.agrotimes.net/journals/journal/28-sadivnictvo-po-ukrayinski
5. Krivencov V.I. (1989): Metodicsni rekomendacii po analizu plodiv na biohimicsnij szklad. Jalta, Krimszojuzpecsat, 22 p.
6. Krivorot A. M. (2004): Technologija hranenije plodov. Mn. UP „IVCMinfika", 260 p.
7. Lakatos L., Szabó T., Sun Z., Soltész M., Szabó Z., Dussi M.C., Nyéki J. (2010): The role of meteorological variables of blossoming and ripening within the tendency of qualitative indexes of sour cherry. International Journal of Horticultural Science, 16 (1):7–10.
8. Oszokina N.M., Hajdaj G.Sz. (2005): Technologija zberihannja i pererabotki produkciji roszlynnyctva. Umany. Polihraficsne Pidprijemsztvo.
9. Pavel A. R. (2007): Biohimicseszkaja harakterisztika i tovarnyje kacsesztva plodov novyh immunyh k parse szortov jabloni szelekciji VNIISZPK. Orlov.
10. Pricsko T. G. (1995): Opredelenije szjomnoj zreloszti jablok. Szadovodsztvo i vinogradarsztvo, 7: 12-13 p.
11. Sabalina A. M. (1979): O szvjazi nekotoryh pokazatelej himicseszkovo szosztava plodov jablonyi sz pogodnymi uszlovijami. In: A. M. Sabalina

(szerk.): Bjuleteny glavnovo botanyicseszkovo szada. M.: Nauka, 112: 60-66 p.

12. Siró I. (2007): Gyümölcsök táplálkozásbiológiailag előnyös összetevőinek analitikai vizsgálata. In: Barta, J. (szerk.) A gyümölcsfeldolgozás technológiái. Mezőgazda Kiadó, Budapest, 258-276 p.
13. Soltész M. (szerk.) (1998): Gyümölcsfajta-ismeret és - használat. Mezőgazda Kiadó, Budapest.
14. Thiault J. (1970): Bull. Techn. d′ Information CERAFER. 248, 1-11. AIX-EN-PROVENCE.

КИСЛОТНО АКТИВИРОВАННЫЕ СМЕКТИТЫ ХМЕЛЬНИЦКОЙ ОБЛАСТИ КАК ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ

В.А. Нестеровский[1], В.А. Богатыренко[2], И.И. Бойко[3]

[1]Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
[2]Национальный педагогический университет им. М. П. Драгоманова
[3]Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р. Е. Кавецкого НАН Украины
e-mail: nesterovski@univ.kiev.ua; vitabog@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена изучению состава, структуры и адсорбционных свойств природных сапонитов, обнаруженных в месторождении смектитов Хмельницкой области. Показано, что сапониты являются «экологически чистыми» глинами, содержащими в качестве изоморфных примесей биологически активные микроэлементы. Установлено, что кислотная активация увеличивает содержание кислотных центров поверхности и адсорбционную активность сапонитов. На основе проведенного исследования авторами предлагается использовать природные сапониты не только в качестве адсорбентов и кормовых добавок, но и в медицине.

Ключевые слова: *сапониты Украины, кислотная активация, сорбционная активность, применение сапонитов.*

ВВЕДЕНИЕ

К основным видам промышленных адсорбентов с заданной пористой структурой относят активированный уголь, кремнезем, активный алюминий оксид, цеолиты, пористое стекло, а также различные смешанные адсорбенты. Адсорбционные свойства проявляют также алюмосиликаты – глинистые минералы – смектиты, ресурсы которых в Украине составляют более 30 млн.т. [1-4]. С точки зрения биологического действия, смектиты обладают высокой специфической активностью в отношении кишечных вирусов разных таксономических групп, бактерий (сальмонеллы, шигеллы, энтеропатогенные кишечные палочки, холерный вибрион и другие) [5, 6, 8-9]. Они также избирательно связывают из водной среды и биологических жидкостей соли тяжелых металлов (Америций, Стронций и др.) [7]. Используя адсорбционные свойства смектитов для лечения острых диарей в последнее время выпускают фармпрепарат «Смекта» (Франция). В Украине еще не созданы лекарственные препараты эфферентного действия из триоктаэдрических смектитов, хотя известно их широкое использование в качестве кормовой добавки [20].

В конце XX века было обнаружено, что триоктаэдрические смектиты месторождения Ташки Хмельницкой области содержат уникальное природное сырье – триоктаэдрический смектит – сапонит (мыльный камень, от лат.

“sapo” – мыло), область практического использования которого еще требует тщательного изучения. Сапонит имеет высокую катионную емкость и большой адсорбционный потенциал благодаря наличию в его составе монтмориллонитового комплекса, который наполовину представлен магниевой разновидностью железосодержащего минерала нонтронита, и других соединений. Для сапонитов, как и для всех представителей монтмориллонитовой группы глинистых минералов, характерна способность к набуханию, что, в свою очередь определяет их высокие связующие, катионообменные свойства и возможность их использования для очистки гидросферы от полютантов разного генезиса [19]. Исследования последних лет свидетельствуют и о наличии у этих минералов каталитических свойств, в частности в процессах полимеризации пропилена, этилена и других олефинов на кислотных центрах их поверхности.

В кристаллической структуре сапонита катионы Алюминия частично или полностью изоморфно замещены катионами Магния, поэтому теоретическая формула сапонита – $Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$. Однако, кроме катионов Al и Mg, имеется также достаточно большое содержание катионов Феррума. Трехслойные пакеты связаны обменными катионами Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и дополнительными молекулами воды.

Целью нашей работы был анализ возможности получения фармпрепаратов на основе природных смектитов, в частности сапонитов месторождения Ташки Хмельницкой области, основываясь на том, что применение глинистых минералов как адсорбентов, ионитов или катализаторов связано с необходимостью их предварительной активации и модифицирования.

Материалы и методы. Среднее содержание химических елементов (Si, Al, Mg) сапонитов Ташковского месторождения колеблется в таких пределах (в составе оксидов, мас %): SiO_2 – 42,90-48,50; Al_2O_3 – 12,42-13,52; Fe_2O_3 – 8,81-13,30; FeO – 1,20-4,65; MgO – 8,20-10,91; H_2O –4,70-8,47. Содержание оксидов CaO, Mn_2O_7 и TiO_2 составляет 1 – 2 %. В количестве 0,1-1 % присутствуют P_2O_5, K_2O, CO_2. Содержание Na_2O незначительно, однако изменяется в наиболее широких пределах: от 0,06 до 2,90 %.

Сапониты подвергали предварительной подготовке, которая включает такие этапы: отбор грубых примесей; отмучивание сырья в дистиллированной воде; осаждение; высушивание; измельчение. Подготовленные таким образом образцы далее активировали обработкой кислотой HCl различной концентрации. В образцах проб природных (№ 1, 2) и дополнительно активированных кислотой (№ 3, 4) сапонитов аналитически определяли содержание отдельных химических элементов, минеральный состав, а также показатели адсорбции и емкость катионного обмена по адсорбции красителей – кислотному метиловому фиолетовому (МФ) и основному метиленовому голубому (МГ) [12, 21].

Для оценки показателя адсорбции и емкости катионного обмена по красителю навеску природной глины массой 0,3 г высушивали, после чего вносили в коническую колбу емкостью 250 см^3, доливали 25 см^3 дистиллированой воды и кипятили 2-3 мин. Содержимое колбы с суспензией охлаждали холодной водой и доливали 1 см^3 раствора сульфатной кислоты с молярной концентрацией 5 моль/дм^3. Далее, продолжая перемешивать содержимое колбы взбалтыванием, проводили титрование раствором красителя, добавляя через каждые 20 с порцию раствора по 1 см^3. После добавления порции красителя содержимое колбы интенсивно взбалтывали и тонкой стеклянной палочкой наносили каплю суспензии на фильтровальную бумагу «синяя лента» (или на хроматографическую бумагу). До тех пор, пока в суспензии отсутствует свободный краситель, на фильтре остается пятно окрашенных частиц. После того, как в суспензии появился излишек красителя – т.е., когда вокруг темного пятна на фильтре формировался ореол, – содержимое колбы перемешивали еще 2 мин и снова наносили каплю суспензии на бумагу. Если через 2 мин ореол красителя исчезал, то титрование продолжали. Титрование считали оконченым, если ореол красителя вокруг капли не исчезал после 2-х минут перемешивания. Для точного определения показателя адсорбции проводили повторное определение, добавляя раствор красителя вблизи конечной точки титрования объёмом по 0,5 см^3. Показатели адсорбции красителей сорбентом (A, мг/г) вычисляли по формуле: $A = (C_m V)/m$, где C_m – массовая концентрация раствора красителя, 3 мг/см^3; V – объем раствора красителя, который был израсходован на титрование, см^3; m – масса навески сорбента, 0,3 г. Емкость катионного обмена сорбента ($E_{екв}$, ммоль/100 г сухого сорбента) рассчитывали по формулам: $E = [A/319{,}9]\cdot 100$ (для МБ), $E = [A/393{,}94]\cdot 100$ (для МФ), где A – показатель адсорбции, мг/г; 319,9 – молярная маса красителя метиленового голубого, г/моль; 393,94 – молярная маса красителя метилового фиолетового, г/моль; 100 – перерасчет на 100 г адсорбента.

Адсорбционную способность Fe^{3+} на образцах сапонитов определяли при таких условиях: сапонит висушивали при температуре 100 ^{0}С на протяжении 3 часов. Брали несколько навесок сухого сапонита массой 1 г. Для проведения адсорбции образцы сапонита выдерживали в растворе ферум(III) хлорида с молярной концентрацией 0,01 моль/л в течении 1 часа, после чего растворы фильтровали. Фильтраты дополнительно центрифугировали (10 мин при 2000 об/мин) для удаления коллоидной фракции смектита, и далее колориметрировали. Адсорбционную способность ионов Fe^{3+} определяли с помощью прибора КФК-3 по методике [10]. Показатель адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C)\cdot V}{m},$$

где C_0 – начальная молярная концентрация раствора $FeCl_3$ (C = 0,01 моль/л);

C – молярная концентрация раствора $FeCl_3$ в фильтрате, которая определялась по калибровочному графику (моль/л);

V – объем раствора ферум(III) хлорида (V = 50 мл, C = 0,01 моль/л), который был использован для проведения адсорбционных исследований;

m – масса навески смектита, m = 1 г.

Концентрацию ионов Натрия, Кальция, Магния и Алюминия измеряли методом атомно-абсорбционного анализа [11]. Значение pH в растворе устанавливали с помощью универсальный прибора pH-метра MP 511.

Результаты исследований. По результатам рентгено-флуоресцентного анализа в минеральном составе исследуемых образцах сапонита (табл. 1) незначительно изменялось содержание Fe и примесных химических элементов (Рубидий, Стронций, Церий, Необий), примесей токсических и радиоактивных металлов не обнаружено [2, 5, 15, 17].

Table 1. ***Influence of acid activation on the impurity chemical elements content***

№	Название	Содержание компонентов					
		Fe, %	Rb, г/т	Sr, г/т	Y, г/т	Zr, г/т	Nb, г/т
1	Минерал природный	11,11	12	41	21	66	4
2	Минерал очищенный	10,95	13	47	20	75	2
3	Минерал активированный 0,1 М HCl	10,82	15	47	22	82	2
4	Минерал (изм.) активированный 0,15 М HCl	10,05	18	48	23	76	3
5	Фракция меньше 0,001мм	15,76	9	40	13	61	2
6	Фракция 0,001-0,25мм	13,99	9	43	16	64	3

Примечание: *смектиты месторождения Ташки Хмельницкой области; доминирующей фазой во всех пробах был сапонит. Также в пробах присутствовали Са-монтмориллонит, каолинит, кварц, в малых количествах – хлорит, гематит, кальцит.*

Различные способы кислотной активации сапонита ведут к незначительному уменьшению содержания Феррума в исследуемых образцах: природный минерал – 11,11 %, отмученный — 10,95 %, активированный кислотой HCl — 10,82 %, предварительно измельченный и активированный кислотой — 10,05 %.

При исследовании показателей эффективности сорбции образцов в отношении метиленового голубого (табл. 2, рис. 1) установлено, что наибольший показатель сорбции минерала, как по метиленовому голубому, так и по метиловому фиолетовому характерный для природного образца, активированного кислотой HCl (образец № 3). В процессе активации удалось достичь увеличения удельной сорбционной активности сапонита практически в 2 раза.

Table 2. ***The adsorption and cation exchange capacity of the saponites***

Образец	Характеристика образца	*V*, мл	*A*, мг/г	*E*, ммоль/100 г с.с.
За метиленовым голубым (МГ) – основным красителем				
1	Природный	24	240	75
2	Отмученный	46	460	143,8
3	Обработанный 0,1 М HCl	47	470	146,9
4	Обработанный 0,15 М HCl, (изм.)	39	390	121,9
За метиловым фиолетовым (МФ) – кислотным красителем				
1	Природный	10	100	25,4
2	Отмученный	19,2	192	48,7
3	Обработанный 0,1 М HCl	19,6	196	49,8
4	Обработанный 0,15 М HCl, (изм.)	16,3	163	41,4

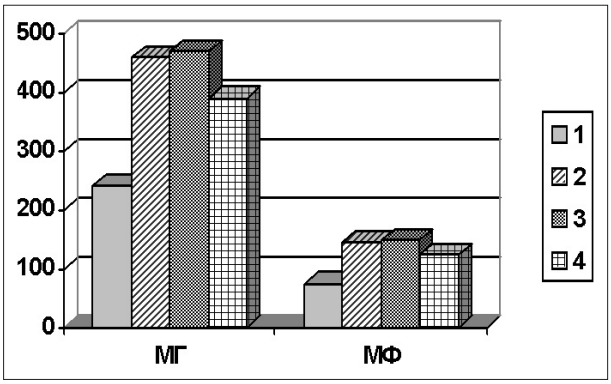


Figure 1. ***Histogram of adsorption of methylene blue (MB) and methyl violet (MV) on smectite samples with different surface activation method (number 1 - 4 according to Tables 2)***

Результаты фотоколориметрирования (табл. 3, рис. 2.) показывают, что кислотная активация бесспорно повышает способность сапонитов поглощать катионы Ферума(III) из водных растворов. Этот эффект является более выраженным в сапонитах, активированных разбавленными растворами сильных кислот. Следует также отметить, что свойства предварительно измельчённых и затем обработанных кислотой сапонитов (образец 4) практически не уступают свойствам природного кислотно активированного сапонита (образец 3).

Table 3. ***Adsorption of Fe^{3+}-cations from water solution***

Образец	Характеристика образца	Оптическая плотность	Концентрация $FeCl_3$ в фильтрате (моль/л)	*A*, ммоль/г
1	Природный	0,68	$7{,}25\times10^{-3}$	0,1375
2	Отмученный	0,53	$5{,}25\times10^{-3}$	0,2375
3	Активированный 0,1 М HCl	0,4	$3{,}75\times10^{-3}$	0,3125
4	Активированный 0,15 М HCl, (изм.)	0,43	$4{,}0\times10^{-3}$	0,3

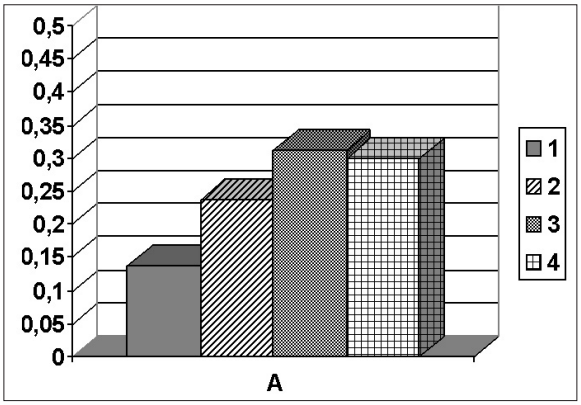


Figure 2. ***Histogram of Ferrum adsorption of cations Fe(III) in the smectite samples with different surface activation method (№ 1 - 4 according to Table 3)***

ОБСУЖДЕНИЕ

Многочисленными исследованиями определен химический, микроэлементный состав и обменная емкость катионов смектитов – сапонитов месторождения Ташки Хмельницкой области [1-5]. В природе сапониты находятся в дисперсном состоянии и составляют от 60 % до 75 % породообразующего минерала. В образцах также содержится значительное количество оксидов Si, Mg, Fe, Al и других химических элементов [17]. Соединений As, Sb, Cd, Tl, Hg и радиоактивных элементов в сапонитах не обнаружено, что позволяет считать их экологически чистым продуктом.

В смектитах содержится до 50 % Силиция, который является жизненно необходимым микроэлементом для организма человека. Он влияет на формирование и функционирование эпителия и соединительной ткани, обеспечивает их прочность, эластичность и непроницаемость. Соединения Si предупреждают отложение липидов на стенках сосудов, регулируют обмен других микроэлементов в организме. Силиций принимает участие в формировании органической матрицы костной ткани, в синтезе, созревании и стабилизации коллагена.

Катионы Магния относятся к одному из главных энергетиков клетки, они активируют многие ферментативные процессы в клетке, в митохондриях активируют окислительное фосфориллирование, участвуют в реакциях цикла Кребса, стимулируют биосинтез белков и т.д. [16]. В организме Магний выступает как физиологический антагонист Кальция, он регулирует функциональную активность клеток, защищает *нервную систему* от стрессов, поддерживает *клеточный и гуморальный иммунитет*, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие. Благодаря способности катионов Магния связывать в моче до 40 % щавелевой кислоты, они

предотвращают осаждение соединений Кальция и *подавляют камнеобразование в почках*.

Особый интерес представляют соединения Ферума, которые входят как в структуру минерала, так и в виде примеси находятся на поверхности частиц сапонита. Феррумсодержащими фазами сапонита являются в основном оксиды – гидроксиды Fe и Fe-смектит [15]. Под электронным микроскопом (при увеличении х6000) в суспезионных препаратах чистого смектита, и смектита, содержащего примеси гидроксидов Феррума с размером частиц менее 0,001 мм, видны частички в виде «хлопьевидных» прозрачных и полупрозрачных скоплений, а также примеси непрозрачного гелевидного минерала [18]. Это и есть «автономные» выделения оксидов – гидроксидов Fe [15], которые в глинистих породах могут находиться в виде минеральных наноструктур глобулярно-пластинчатого типа с толщиной 50-100 нм и средним размером пор 1,6-3 нм [14].

Активность кислотно активированных сапонитов относительно катионов Fe может быть связана именно с тем, что сапонитовые глины Хмельницкой области содержат «автономные» включения оксидов – гидроксидов Феррума и Fe-смектита, которые выщелачиваются при обработке растворами кислот. В результате возникают дефекты микро- или макроструктуры, которые легко снова заполняются ионами Fe(III) из водной среды, что подтверждают исследования по адсорбции катионов Fe^{3+} из водных растворов сапонитами (табл. 3, рис. 2).

Высокое содержание Феррума в исследуемых смектитах открывает перспективы использования их в качестве магнитоуправляемых наносорбентов для решения конкретных задач при детоксикации организма с различными патологическими состояниями, в том числе и онкологических заболеваниях. Другое немаловажное направление – использование таких смектитов как кормовой добавки. Известно, что молярная концентрация хлоридной кислоты в желудочном соке может достигать значений 0,16 моль/л, при этом показатели pH снижаются до 1,0-2,0. Под действием HCl в желудке катионы Феррума(II) и Феррума(III) переходят из структуры глинистого минерала в желудочный сок. Далее в двенадцатиперстной кишке йоны Fe(III) могут восстанавливаться до Fe(II) под действием аскорбиновой кислоты, содержащейся в пище. Только в форме йонов Fe^{2+} Феррум переходит в клетки слизистой оболочки кишечника и дальше в кровяное русло [22]. В организме Феррум входит в состав дыхательных ферментов (гемоглобина), участвует в процессах связывания и переноса кислорода в тканях, стимулирует функции кроветворения.

Та часть Феррума, которая строит кристаллическую решетку сапонита и не способна всасываться в кишечнике, также имеет важную физиологическую роль, связанную с нормализацией микробиоциноза кишечника. В кишечнике сапониты активно адсорбируют возбудителей кишечных инфекций

(бактерии, вирусы, токсины), связывают продукты метаболизма, предупреждают приживление патогенных и условно-патогенных микроорганизмов к слизистой кишечника; сапониты способны селективно выводить из организма радионуклиды.

ВЫВОДЫ

Использовать природное сырье – сапониты Хмельницкого месторождения – позволяет их «экологическая чистота» и богатый минеральный состав. После кислотной активации такие сапониты имеют достаточно высокое содержание поверхностных кислотных центров, что обуславливает их катионную активность. В целом, это придаёт сапонитам из группы смектитов универсальность и открывает широкие перспективы использования их в медицине – как субстанции для изготовления лекарственных препаратов эфферентного действия; ветеринарии как минеральной добавки в корм скоту; в сельском хозяйстве как «камень плодородия»; а также для охраны окружающей среды – разработки технологий очистки и обеззараживания воды различной степени загрязнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грицык В. Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения / Грицык В. Е. // Сб. тр. респ. научн. – техн. совещания «Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве УССР» – Киев, 1978. – С. 38 - 41.
2. Поляков Е. В. Состав и свойства сапонитов Украины / Поляков Е. В., Тарасевич Ю. И., Косоруков А. А., Грицык В. Е. // Укр хим журнал. – 2011. – Т. 77, № 2. – С. 95-99.
3. Співак В.В. Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонінів / Співак В. В., Астрелін І. М., Толстопалов Н. М., Атаманюк І. В. // Доп. НАН України. – 2012. – № 10. – С. 142-148.
4. Ганзюк А. Я. Дослідження собційних процесів на природному і кислотно активованому сапоніті / Ганзюк А. Я., Кулаков О. І. // Вісник Хмельницького національного університету, 2009. – № 2. – С. 85-90.
5. Гулієва Н. М. Хімічний аналіз та фізичні властивості природного матеріалу – сапоніту // Міжвузівський збірник "НАУКОВІ НОТАТКИ". Луцьк, 2014. – Вип. N 44. – С.78 - 82.
6. Пат РФ 5021173. Способ концентрации и очистки вирусов / Гирин В. Н, Бойко И. И., Волкова В. П. И др. – № 5021910/33. Заявл. 09.01.92. Опубл. 27.12.95.
7. Пат. Японии №52-127400. Адсорбент, извлекающий соединения фосфора и азота и тяжелые металлы из сточных вод / Кобаяси Тиаки, Хори Годзиро, Цунэто Канэо // N 54-61085. Заявл. 24.10.77. Опубл.17.05.79.
8. Гирін В. М. Природний мінерал сапоніт для знезаражування води / Гирін В. М., Бойко І. І., Рудиченко В. Ф. // Лікарська справа, 1999. – № 1. – С. 33-35.

9. Бойко И. И. Использование диоктаэдрических смектитов в профилактике и лечении язвенной болезни / Бойко И. И., Попенко В. Н., Гаркавий С. И. и др. // Охорона здоров'я України. – 2009. – №1(33). – С. 53-54.

10. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М. : Химия, 1973. – 376 с.

11. Хавезов И., Цалиев Д. Атомно-адсорбционный аналіз / И. Хавезов, Д. Цалиев. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.

12. ГОСТ 21283-93 «Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики».

13. Дмитриенко Ю. А. Сорбция соляной кислоты сапонитом / Ю. А. Дмитриенко, А. В. Мамченко // Химия и технология воды. – 2013. – Т. 35, № 1. – С. 29-42.

14. Соколов В. Н. Наночастицы глинистых минералов / В. Н. Соколов, М. С. Чернов // Рос. Раб. совещание " Глины", 2011. – С. 78-79.

15. Погребной В.Т. Провинция сапонитовых и анальцим-сапонитовых глин на западном склоне Украинского щита // Рос. Раб. совещание " Глины", 2011. – С. 130-131.

16. Москалев Ю. И. Минеральный обмен. – М. : Медицина, 1985. – 288 с.

17. Сапоніт Ташківського родовища // Сертифікат якості. – Затв. на засіданні НТР ГГП «Північукргеологія», прот. № 36 від 18.09.1995 р. – Київ, 1995. – 5 с.

18. Рудь В. Д. Аналіз дослідження властивостей сапонітової глини / Рудь В. Д., Самчук Л. М., Савюк І. В., Повстяна Ю. С. // Технологический аудит и резервы производства. – 2015. – № 1/4 (21). – С. 54-57.

19. Співак В. В. Промислові стічні води. Очищення сапоніном від йонів важких металів / В. В. Співак, І. М. Астрелін // Хімічна промисловість України. – 2009. – Вип. 2 (91). – С. 55-59.

20. Использование сапонита и глауконита в кормлении цыплят-бройлеров: метод. рекомендации / Укр. НИИ птицеводства, Крымский филиал. – Харьков : б.и., 1992. – 16 с.

21. Парфит Г. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Г. Парфит, К. Рочестер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – М. : Мир, 1986. – 490 с.

22. Вплив феромагнітних наночасток заліза та їх композитів на ріст і метастазування карциноми легені Льюїс та солідної карциноми Ерліха // Мосієнко В. С., Кущевська Н. Ф., Шляховенко В. О., Бурлака А. П., Куртсеїтов Л. К., Карнаушенко О. В., Вербиненко А. В. // Клиническая онкология. – 2015. – № 2 (18). – С. 55-59.

FIGHTING WITH GREEN INHIBITORS AGAINST RED RUST IN STEEL REINFORCED CONCRETES

Tamás I. Török, Shaymaa Abbas Abdulsada, Ali I. Al-Mosawi

University of Miskolc, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Hungary
e-mail: fektt@uni-miskolc.hu

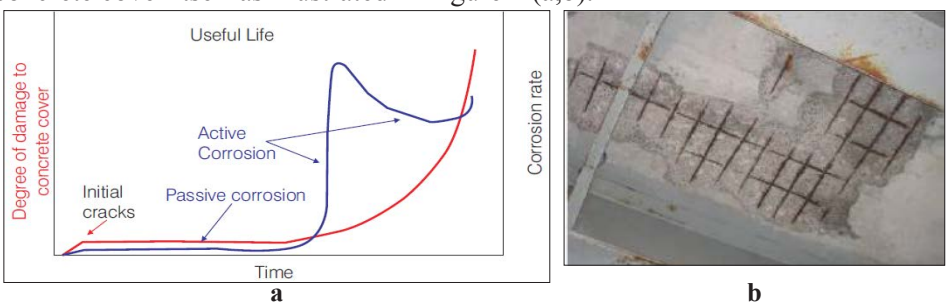
ABSTRACT

A novel approach of using plant extracts as so-called 'green inhibitors' to protect the corrosion of steels embedded in concretes is described in short together with presenting the preliminary results of an experimental study of testing the electrochemical response of a steel rebar sample immersed in an aqueous suspension of fenugreek seed powder soaked/dispersed in water containing 3.5 wt% sodium chloride at room temperature. A three-electrode-type testing cell powered by a computer controlled potentiostat was used to measure the polarisation and corrosion potentials in the function of the inhibitor concentration. The inhibitive property of the chosen green inhibitor was well proved in the given laboratory circumstances.

Keywords: *green inhibitor, rebar steel, fenugreek seeds, corrosion resistance.*

INTRODUCTION

Red rust is a well known corrosion product of pure iron and many common iron base alloys. Carbon steels, for example, are widely used for reinforcement and are well embedded in concretes. Hence, they might seem to be well separated from the environment and being well protected against corrosion. However, the concrete cover also contains the pore liquid and with time it may also develope tiny cracks reaching to the steel/concrete interface. Moreover, infiltration of agressive chemicals (water, CO_2, oxygen, chlorides, etc.) can accelerate the formation of corrosion products, which will eventually result in a major degradation of the concrete cover itself as illustrated in Figure 1 (a,b).



a **b**

Figure 1. ***Schematic of the time evolution of corrosion (a), and its final outcome (b) [1]***

One possible protective measure against such corrosion driven degradation of concrete structures is by adding some wisely chosen inhibitors to the mixing water of concrete or to apply such inhibitors to the surface. A recent innovation in this field is experimenting also with the so-called green inhibitors which are

obtained from living organisms, mostly from plant leaves and seeds, and so they are biodegradable.

In this paper this quite novel approach will be discussed and one example together with some preliminary experimental results will also be presented.

GREEN INHIBITORS TO MITIGATE STEELS CORROSION

It is believed that common steel rebars in contact with aqueous electrolyte solutions containing dissolved oxygen as well will corrode in a relatively wide pH (both acidic and slightly alkaline) ranges, but iron (and steel) are more or less „inert" or „passive" as long as the concrete pore solution's pH is highly basic and it does not contain much „agressive" anions like chlorides. However, the pore solution pH might change (e.g. through carbonation) and can dissolve oxygen from air and salts (e.g. NaCl) from the environment (e.g. in seashore regions). Therefore, incorporation into the structure of concrete of some adequate inhibiting components appears to be a clever approach to mitigate the rate of corrosion. Such chemical compounds (also the ones used for steels) often have good adsorptive properties and it is also true for several extracts of organic matter (extracts of herbs, leaves, seeds) as they contain polysaccharides and compounds with heterocyclic rings having functional groups like –OH, –COOH, $–NH_2$, –SH, $–SO_3H$. And, such water soluble compounds and their radicals can strongly interact with the surface of metals and block the cathodic and/or anodic corrosion sites and/or form thin protective films, and all of such surface effects may eventually reduce (i.e. inhibit) the rate of corrosion. Interestingly, although this novel idea came to life only for a few years ago, but there have been even some review papers [2,3] and books published in this topic by now. However, there are still many open questions and much room for further detailed scientific studies in this field. One racional approach towards the selection, for example, of the „best" green inhibitors seems to trying to identify those organic components of the plant extracts which can function in a similar fashion as the synthetic (and sometimes toxic) inorganic chemicals proved being effective and are available on the market. Such commercial 'organic type' so-called migrating corrosion inhibitors (MCIs) mostly contain amines, alkolamines and carboxylic part as it is illustrated in Table 1.

Table 1. ***Representative examples of commercial migrating corrosion inhibitors (MCIs) for concrete [4]***

Supplier	Name of product	Chemical ingredients disclosed in the MSDS*)	
		Type of ingredient	% by weight
Cortec	MCI 2021 & 2022 [88]	Aminocarboxylates **)	Not given
BASF	MCI-2006NS [89]	Sodium salt of oxycarboxylic acid	30 – 60
		Aminocarboxylates	< 30
	MCI-2020 [90]	3-aminopropyltriethoxysilane	< 10
		2-amino-2-methylpropanol	< 10
		Sodium salt of oxycarboxylic acid	< 10
		Aminocarboxylates	< 10
Sika	FerroGard 903, Norway [91]	2-aminoethanol	5 – 10
	FerroGard 903, Canada [92]	Alkanolamine	10 – 30
		Ethyl alcohol	1 – 5

*) MSDS = Material Safety Data Sheet (available at suppliers web page, August 2010)
**) MSDS is not available on supplier's web page due to restricted access. General information on recent MICs is given in a technical paper [88].

Important note: The references in Table 1 given as [88, 89, 90, 91, and 92] can be found in the original paper [4] on page 35.

FENUGREEK SEED POWDER TESTED AS A POTENTIAL GREEN INHIBITOR

For the electrochemical corrosion tests the fenugreek seed powders were soaked in 3.5 % NaCl solutions in open air with different powder concentrations up to 5 %. Then the linear polarisation curves were recorded with a carbon steel (rebar with C content of ~0.3 %) sample as the working electrode, following the common / standard computer controlled testing procedure to record the steel sample's current – potential characteristics. The so measured potentials are depicted in the function of the logarithm of the currents in Figure 2.

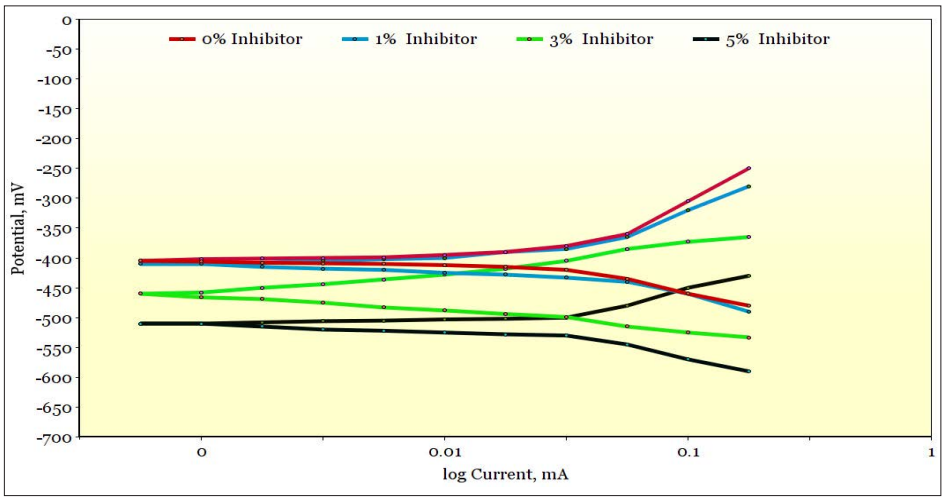


Figure 2. ***Potential – current curves recorded during the four electrochemical laboratory corrosion tests on rebar steel samples immersed in aqueous NaCl solutions containing fenugreek inhibitor with different concentrations***

Table 2. ***Polarization parameters for rebar steel corrosion in aqueous NaCl solution with different concentrations (Systems) of the fenugreek inhibitor***

System	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA cm^{-2})
0%	- 452.3	41.25
1%	- 419.4	27.20
3%	- 405.3	20.71
5%	- 516.3	35.56

As the preliminary laboratory experiments done in order to record the electrochemical polarization curves (Fig. 2) and to derive from them the typical polarization corrosion parameters (Table 2) were executed only in a close to ideal laboratory conditions, as for example the dissolved air (i.e. oxygen) was not removed prior to the measurements, therefore the influence of some side reactions due to the dissolved oxygen might also have occured at the steel rebar sample surface in contact with the aqueous electrolyte solutions containing the powdery inhibitors kept being suspended in it. Taking all this into consideration, it is not surprising that there was some scatter in the calculated corrosion potentials (E_{corr}). However, it is clearly seen from the corrosion current densities (I_{corr} /μA cm^{-2}) given in Table 2 that the rates of corrosion were decreasing with increasing concentrations (0, 1, 3 %) of the fenugreek seeds powder, which is a strong evidence of its inhibitive potential. Regarding the possible mechanisms (i.e. the types and rates of surface adsorption and surface chemical and electrochemical interactions) of the corrosion

inhibitive effect of the suspended powder of the fenugreek seed, first of all its major chemical constituents must be investigated. Although the tested fenugreek powder had not been chemically analysed, but it is well known that fenugreek seeds contain about 28 % mucilage (slimy water soluble polysaccharides), 22 % proteins (complex organic molecules composed of amino acids) and many other chemicals like trigonelline and choline (two alkaloids), trimethylamine, betain and so on [5]. Based on this it is well understandable for the corrosion specialists that the fenugreek seeds powder's water suspension has showed relatively strong inhibitive properties during the above described preliminary electrochemical corrosion tests. Therefore, it can convincingly be stated here that green inhibitors can really offer some new and positive perspective for further studies in fighting against corrosion of steels, i.e. the formation of 'red rust'.

CONCLUSION

Based on the experimental results obtained while testing the inhibitive potential of fenugreek seed powders suspended in aqueous NaCl electrolyte solutions on the given (~0.3 % C) carbon steel (rebar) samples, the following major conclusions can be drawn:

The natural product of fenugreek seeds can be considered as a safe and environmentally friendly corrosion inhibitor for rebar in aqueous media. In the tested aqueous electrolyte solutions containing 3.5 % NaCl in open air, the measured corrosion current densities were initially decreasing with increasing inhibitor concentrations (1 and 3 %). At a still higher inhibitor concentration of 5 % the inhibitor became less effective and the formation of a non protective oxide layer could be observed on the surface of the steel rebar sample.

REFERENCES

1. C. M. Hansson, A. Poursaee, S. J. Jaffer: *Corrosion of Reinforcing Bars in Concrete*, The Masterbuilder - December 2012, 106-124. www.masterbuilder.co.in
2. B. E. Amitha Rani, Bharathi Bai J. Basu: *Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview*, International Journal of Corrosion, 2012, 1-13.
3. M. Sangeetha, S. Rajendran, T. S. Muthumegala, A. Krishnaveni: *Green corrosion inhibitors – An Overview*, Zaštita Materijala 52 (2011) 3-19.
4. Roar Myrdal: *Corrosion Inhibitors – State of the art* COIN Project report 22 -2010 SINTEF, Norway
5. *Fenugreek: Archeology, Properties, Constituents and Biochemicals* http://www.mdidea.com/products/new/new00405.html (as of 21.12.2017)

ВМІСТ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ У ҐРУНТАХ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Ю.Ю. Бандурович, А.В. Фандалюк, О.О. Гливка, В.С. Полічко

Закарпатська філія державної установи
«Інститут охорони ґрунтів України»
e-mail: roduchistp@ukr.net

ABSTRACT

The results of the studies (2011-2015) on the content of mobile forms of manganese, copper, zinc, cobalt, boron and molybdenum in soils of Transcarpathian region are presented. The soils of the region are well-nourished with microelements and do not need any extra microfertilizer applying , except molybdenum; on the contrary, they need acid medium improvement to reduce the negative influence of the mobile forms of manganese, copper and cobalt.
Keyworlds: *soils, manganese, copper, zinc, cobalt, boron and molybdenum.*

АНОТАЦІЯ

Викладені результати досліджень щодо умісту рухомих форм марганцю, міді, цинку, кобальту, бору та молібдену у ґрунтах Закарпатської області за результатами досліджень у 2011 – 2015 рр. Ґрунти області добре забезпечені мікроелементами і не потребують додаткового внесення мікродобрив, за винятком молібдену, а навпаки, вимагають покращення кислотного середовища, щоб зменшити негативний вплив рухомих форм марганцю, міді та кобальту.
Ключові слова: *Ґрунт, марганець, мідь, цинк, кобальт, бор, молібден*

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Мікроелементи, в основному, являються функціональними елементами, так як входять до складу ферментів, вітамінів та інших біологічно активних речовин. Нестача того чи іншого необхідного для рослин мікроелементу в ґрунті викликає серйозні порушення обміну речовин і призводить до помітного зниження урожаю і якості продукції. Рослини від нестачі функціональних елементів часто страждають різними хворобами. Ґрунти Закарпаття за кількістю доступних для рослин форм мікроелементів дуже різні. Перш ніж застосувати мікродобрива, необхідно встановити, чи є у них потреба, а для цього потрібно знати уміст мікроелементів у ґрунті кожного конкретного поля.

МАТЕРІАЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

При проведенні агрохімічного обстеження ґрунтів області використовували загальноприйняту методику по відбору зразків ґрунту згідно ДСТУ 4287:2004. Визначення мікроелементів проводили в ацетатно-буферному розчині з pH 4,8, згідно ДСТУ 4770.1:2007 для марганцю; 4770.2:2007 для

цинку; 4770.6:2007 для міді, молібден за методом Григга і бор за методом Бергера і Труога.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За період досліджень (2011–2015 рр.) Закарпатською філією ДУ «Держґрунтохорона» було обстежено 238,61 тис. га сільськогосподарських угідь. Природні умови Закарпатської області характеризуються значною різноманітністю, що спричинює диференціацію формування ґрунтового покриву у гірській, передгірській та рівнинній території. В цілому ґрунти Закарпатської області сформувались в умовах помірного клімату з достатнім зволоженням, тому переважають різновиди дерново-підзолистих ґрунтів на низині та бурі гірсько-лісові, лучно-лісові на гірській території [1].

Закарпатська область за своїми рівнинними територіями є окремою природною й сільськогосподарською зоною з відповідними агрокліматичними та гідрологічними умовами, генезисом, властивостями і водним режимом ґрунтів. Характерною особливістю гірської й передгірської частин Закарпаття є надзвичайно велика інтенсивність ерозійни процесів, чому сприяє м'якість материнських ґрунтоутворюючих порід та значна розораність земель. Для всіх видів ґрунтів, що поширені на землях області характерний несприятливий поживний, фізико-хімічний та водно-фізичний режим по всьому ґрунтовому профілю. Всім ґрунтам притаманне оглеєння, яке в області є реліктовим, що негативно відбивається на поживному і водно-повітряному режимі, обмежує зростанню родючості й окультуренню ґрунтів. Більш родючіші ґрунти знаходяться в низинній зоні області по відношенню до рельєфу та заплавних землях гірських річок. Велика різноманітність ґрунтотворних порід, інтенсивне ґрунтоутворення, висока елювійованість по відношенню до великої кількості елементів, промивний водний режим виступають визначальними факторами вмісту мікроелементів у ґрунтах Закарпаття [2].

За агрохімічними показниками, в основному, переважають кислі ґрунти, які на середньому рівні забезпечені органічною речовиною і поживними речовинами, а забезпеченість мікроелементами досить строката, тому розглянемо більш детальніше по кожному із елементів.

Марганець як високоактивний метал приймає участь у реакціях біологічного окислення, фотосинтезі, відновленні гідроксиламіну до аміаку, перетворенні ди- і трикарбонових кислот при диханні, синтезі вітаміну С, поглинанні іонів із зовнішнього середовища. Тому марганець відповідає за накопичення та відтік цукрів у рослинному організмі, підвищуючи цукристість плодів та овочів, сприяє синтезу глютаміну, прискорює розвиток рослин і їх плодоношення. При дефіциті марганцю спостерігаються хлорози і плямистість листків, а при гострій його нестачі – повна відсутність плодоношення у редиски, капусти, томатів, гороху [3]. Марганець відноситься до елементів із високою контрастністю міграції. Кількість доступного для

рослин марганцю залежить насамперед від кислотності ґрунту. Природний рівень марганцю найвищий у буроземах, підзолистих і дерново-підзолистих ґрунтах. Причиною цього, як встановлено цілим рядом вчених, є особливості генезису цих ґрунтів, що утворились на кислих породах [4, 5].

Аналіз отриманих результатів за 5 років досліджень свідчить, що ґрунти області добре забезпечені марганцем і навіть мають його надлишок, так як понад 75 відсотків ґрунтів мають дуже високий вміст марганцю.. За рахунок зменшення площ з низьким, середнім, підвищеним і високим, значно зросли площі з дуже високим вмістом марганцю, що посприяло зростанню середньозваженого показника до 58,03 мг/кг з 34,39 мг/кг у минулому турі (рис.1). Особливо велика кількість марганцю накопичилась у ґрунтах Ужгородського, Мукачівського, Виноградівського і Іршавського районів, де ґрунти з дуже високим вмістом марганцю займають понад 90 відсотків від обстежених площ.

Подібно до марганцю мідь є сильним каталізатором біохімічних реакцій при засвоєнні мікроелементів. Фізіологічна роль міді значною мірою визначається її включенням до складу білків та ферментів. Вона посилює зв'язування молекулярного азоту з атмосфери, засвоєння азоту з ґрунту та добрив, накопичення білків, зменшує інтенсивність розпаду хлорофілу, знижує дію на ріст високих норм добрив та ріст активуючих речовин; підвищує здатність рослин протистояти виляганню, збільшує здатність їх до посухо-, морозо- та жаростійкісті. При нестачі міді у ґрунті, рослини страждають хлорозом, кінчики листків біліють, рослини не утворюють насіння, злакові дуже кущаться. Потреба міді зростає при застосуванні високих доз азотних добрив [4,6]. Крім того мідь – важливий фактор фунгіцидного впливу на рослини (захищає від грибкових захворювань).

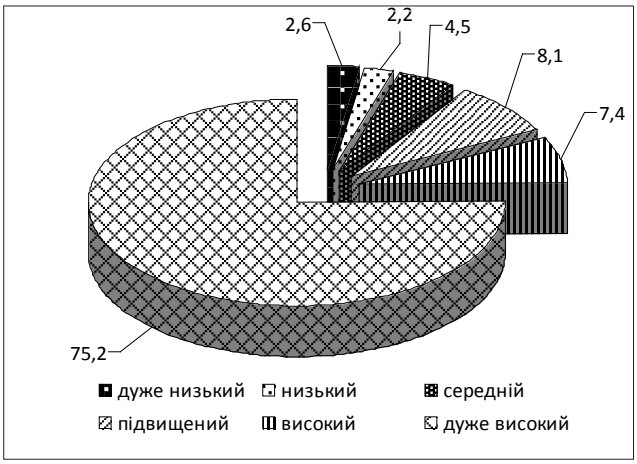


Рисунок 1. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомим марганцем, %***

В цілому по області за п'ять років досліджень спостерігається деяке зниження вмісту міді, так як появились ґрунти із дуже низьким забезпеченням (41,41 тис. га або 17,4 %) в той же час майже на 10 відсотків зменшились площі з дуже високим вмістом міді. Однак, середньозважений показник її залишився на дуже високому, навіть надлишковому рівні, не дивлячись на його зменшення із 1,38 до 0,87 мг/кг ґрунту. При цьому збільшилися площі із середнім, підвищеним та високим ступенем забезпеченості міддю (рис. 2). Понад 50 відсотків площ у Берегівському, Хустському і Міжгірському районах містять дуже високий вміст міді, а у Виноградівському районі таких ґрунтів понад 90 %.

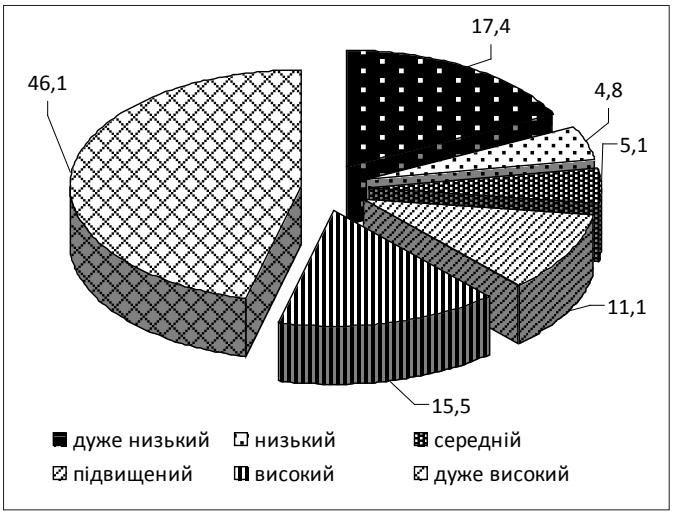


Рисунок 2. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомою міддю, %***

У ґрунтах цинк накопичується біогенним шляхом. Вміст його залежить від характеру материнських порід, з яких утворені ґрунти, вмісту органічної речовини, текстури ґрунту та його кислотності. Характерний склад породи – це головний фактор, який визначає вміст цинку у ґрунтах [7]. До нестачі цинку чутливі більшість плодових культур, особливо персик, вишня, груша, абрикос, яблуня, волоський горіх та виноград.

За результатами проведених досліджень земель сільськогосподарського призначення рівень забезпеченості цинком знаходиться на підвищеному рівні, не дивлячись на те, що 42,1 % ґрунтів з дуже низькою забезпеченістю (100,49 тис. га) і 11,1 % - з низькою. Однак, понад 30 відсотків ґрунтів містять його надлишок. Середньозважений вміст цинку у ґрунтах збільшився на 0,72 мг/кг і становить 2,74 мг/кг ґрунту (рис. 3).

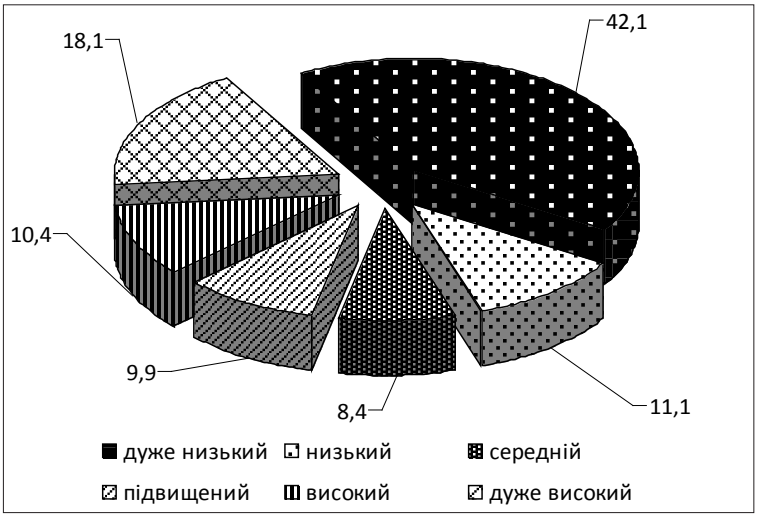


Рисунок 3. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомим цинком, %***

Кобальт у ґрунтах присутній у двох- та трьохвалентній формах. Двохвалентний кобальт легко мігрує у складі розчинів у вигляді хлоридів, сульфатів і бікарбонатів, але у ґрунтах Co^{2+} швидко переходить у Co^{3+}, який зв'язується у нерухомі форми органічною речовиною. Виходячи зі здатності кобальту змінювати валентність, його рухомість залежить від окисно-відновлювальних умов і зворотно пропорційна pH ґрунту, тобто з підвищенням pH рухомість кобальту зменшується. Його необхідність для життя рослин не доведена, але є відомості про позитивний вплив на урожай. У ґрунтовому покриві України вміст і розподіл кобальту залежить від його запасів у ґрунтотворній породі, кислотно-лужних умов, рівня окисно-відновлювального потенціалу, кількості та якості гумусу [2]. У Закарпатській області вміст кобальту у ґрунтах дуже високий, так як більшу частину обстежених площ займають ґрунти з дуже високим рівнем забезпечення – 113,50 тис. га або 61 % і тільки 9,2 % земель відчувають його нестачу (рис. 4). Середньозважений уміст кобальту становить 0,44 мг/кг ґрунту. Високий вміст кобальту пояснюється тим, що його рухомість зростає на кислих ґрунтах, які переважають в області.

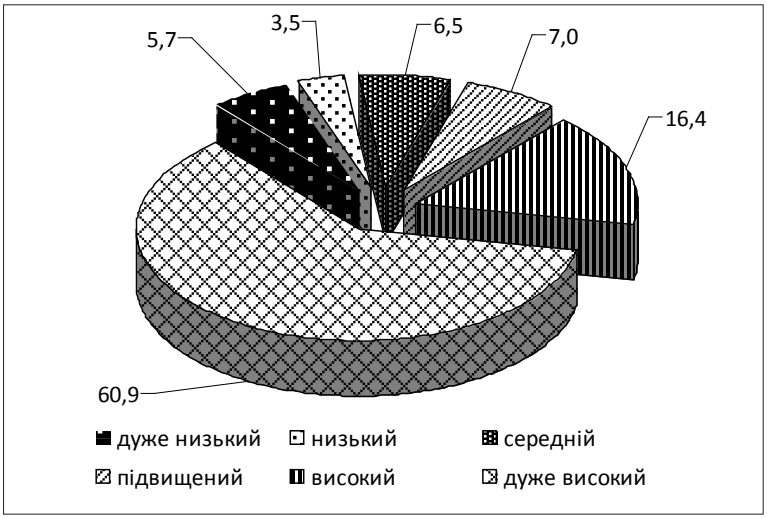


Рисунок 4. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомим кобальтом, %***

Бор впливає на ріст та розвиток кореневої системи, формування квіток, запилення, насіннєву продуктивність, на розвиток точок росту рослин. Нестача його проявляється насамперед у верхніх ярусах рослин. Вони довго цвітуть, погано зав'язується насіння, знижується урожайність. Бор сприяє синтезу стимуляторів росту, стимулює активність ферментів, осмотичні процеси, накопичення в рослинах вітамінів. Нестача бору посилюється в умовах посухи за надмірного внесення азотних і калійних добрив та вапна, це призводить не лише до зниження врожаю, а й до погіршення його якості. У ґрунтах з реакцією близькою до нейтральної рухомого бору більше, ніж у кислих та слабокислих. Вміст бору зростає із збільшенням органічної речовини у ґрунті. Біологічний розклад органічної речовини у ґрунті сприяє переходу бору в доступні для рослин форми [9].

За результатами проведених агрохімічних досліджень встановлено, що, в цілому, обстежені ґрунти (88,5 %) забезпечені бором на високому рівні (рис.5). Середньозважений показник рухомого бору складає 0,60 мг/кг ґрунту, що відповідає високій забезпеченості і тільки 8,3 % земель містять недостатньо цього мікроелементу.

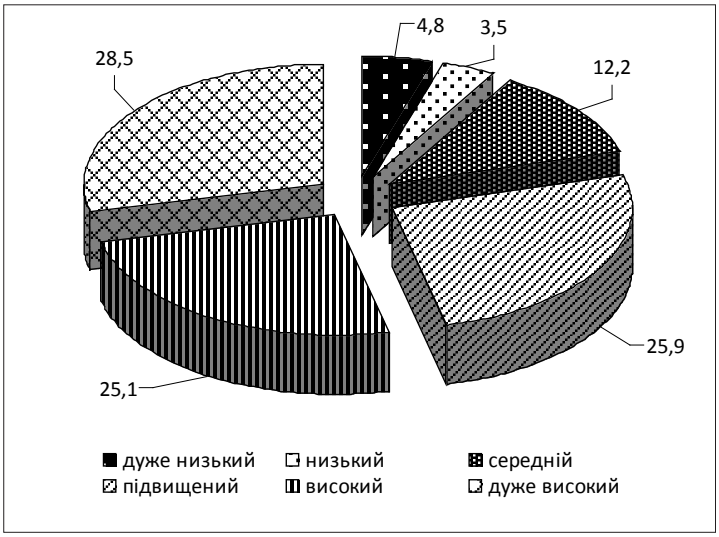


Рисунок 5. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомим бором, %***

Молібден відіграє значну роль у фіксації атмосферного азоту азотобактером. При відсутності цього елементу затримується розвиток меристематичних тканин, порушується азотний і водневий обмін у рослин. У кислих ґрунтах він практично недоступний для рослин, тому вапнування поліпшує надходження його до рослин [9]. Зовнішні прояви нестачі молібдену подібні до азотного голодування. Вони найчастіше проявляються на дерново-підзолистих, сірих опідзолених, чорноземах та осушених кислих торф'яниках [8].

Засвоюваність молібдену рослинами залежить від реакції ґрунтового розчину та вмісту окисів алюмінію і заліза. Із зменшенням кислотності доступність ґрунтового молібдену збільшується. Вапнування у багатьох випадках поповнює його нестачу.

За результатами проведених досліджень встановлено, що 107,38 тис. га, тобто 74,5 %, мають низьку і дуже низьку забезпеченість молібденом, а ґрунти з високим та дуже високим забезпеченням займають мізерні площі – 3,39 тис. га, тобто 2,3 % (рис.6). Середньозважений показник становить 0,06 мг/кг ґрунту і відповідає низькому рівню забезпечення. Низький вміст молібдену у ґрунтах області пояснюється тим, що обстежені ґрунти мають переважно кислу реакцію ґрунтового розчину, яка не сприяє утворенню розчинного молібдену і його уміст зменшується через призупинення хімічної меліорації земель.

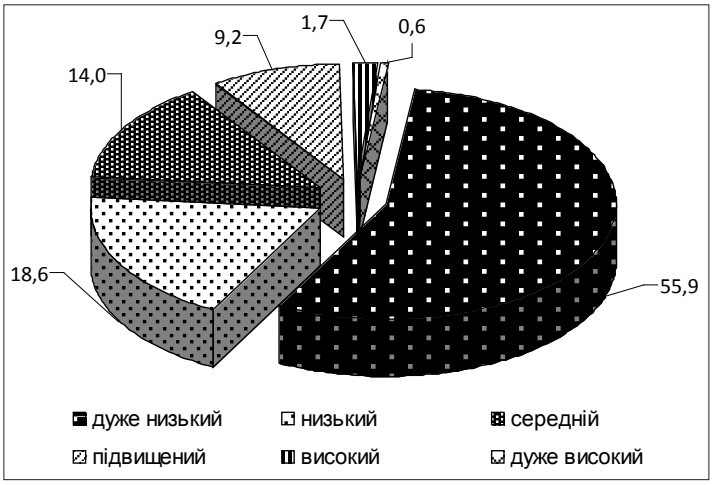


Рисунок 6. ***Розподіл обстежених площ ґрунтів Закарпатської області по забезпеченості рухомим молібденом, %***

ВИСНОВКИ

Таким чином проведені дослідження свідчать, що ґрунти Закарпатської області добре забезпечені мікроелементами, які ми визначали протягом Х туру і не потребують додаткового внесення мікродобрив за винятком молібдену, а навпаки, вимагають покращення кислотного середовища, щоб зменшити негативний вплив рухомих форм марганцю, міді, та кобальту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Природні багатства Закарпаття. /Кол.авт. упорядник В.Л.Боднар. –Ужгород: «Карпати»,1989. – 287с.
2. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / [За ред. А.І. Фатєєва, Я.В.Пащенко] – Харків, 2003. – 71 с.
3. Агрохімія. Підручник.–4-те вид. переробл. та доп. – К.: Арістей,–2008–936 с.
4. Приходько Н.Н. Важнейшие микроэлементы в почвах Закарпатской низины и предгорья//Автореферат дисс. канд. с.-х. наук. – Харьков. – 1973. – 23 с.
5. Білан А.М. Мікроелементи в ґрунтотвірних породах Лісостепової зони// Резерви збільшення виробництва продуктів сільського господарства в західних районах УРСР. Наукові праці, т.48. Львів – 1973, С. 64 – 68.
6. Якість ґрунтів та сучасні стратегії удобрення. Підручник. За ред.. Дж. Хофмана. К: «Арістей». – 2004. – 488 с.
7. Справочник по геохимии / [Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров] – М.: Недра, 1990. – 480 с.
8. Довідник працівника агрохімслужби / [За ред. Б.С. Носка].– К.: «Урожай». – 1986. – 309 с.
9. Попович І.А. Мікродобрива і врожай. – Ужгород: Карпати, – 1969. – 72 с.

Ce-Eu AND Cu-Eu DOPED GUARTS GLASSES AS MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

M. Ignatovych[1], M. Borysenko[1], L. Davydenko[1], M. Veres[2], L. Himics[2], M. Koos[2], A. Kelemen[3]

[1]Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine,
General Naumov Str., 17, 03164, Kyiv, Ukraine
[2]Institute of Solid State Physics and Optics HAS,
P.O. Box 49, 1525, Budapest, Hungary
[3]Center for Energy Research HAS,
P.O. Box 49, 1525, Budapest, Hungary
e-mail: ignatovych@ukr.net

ABSTRACT

The study is devoted to elaboration and spectral characterization of materials for radiation monitoring of environment.
The sets of newly developed materials - quarts glasses mono and double doped with cerium (0.02-0.36 wt %), copper (0.025-0.05 wt %) and europium (0.01-0.05 wt %) nanospecies were prepared using modified sol-gel method.
UV-vis optical absorption and steady-state photoluminescence excitation-emission techniques were applied for spectral characterization of samples. Absorption spectra for Ce/SiO_2 samples exhibited two intensive and broad bands of charge-transfer (CT) character at 240 and 300 nm that were attributed to the $O^{2-}\rightarrow Ce^{3+}$ and $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$ transitions, respectively. For Eu/SiO_2 and $CeEu/SiO_2$ samples, CT bands $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$ at 225 nm and non-resolved ones $O^{2-}\rightarrow Ce^{3+}$ at 245 nm, respectively were registered. Photoluminescence spectra of Ce/SiO_2 samples evidenced the presence of Ce^{3+} ions emitting in the range of 400-450 nm caused by the known interconfigurational 5d-4f transition.
Photoluminescence spectra of Ce/SiO_2 samples showed the presence of Ce^{3+} ions emitting in the range of 413–438 nm caused by the 5d–4f transition. Photoluminescence spectra of Eu/SiO_2 and $CeEu/SiO_2$ samples featured the characteristic orange-red emission arising from $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ manifolds (570–750 nm) of Eu^{3+} ions. The electric-dipole $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition at 615 nm dominated in the Eu/SiO_2 samples while the magnetic-dipole transition $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ at 591 nm dominated in the $CeEu/SiO_2$ double-doped samples.
Thus the comparison of photoluminescence emission spectra of single-doped Eu/SiO2 and doubledoped $Ce/Eu/SiO_2$ samples prove the change in the site-symmetry of Eu^{3+} ions.
Photoluminescence spectra of Cu/SiO_2 and $Cu/Eu/SiO_2$ samples revealed the Cu^{1+} nanospecies as site-depended emitting centers.
It is important to note that first results received on thermoluminescence of Ce/SiO_2 and $Ce/Eu/SiO_2$ samples under X-ray and β-irradiation showed good sensitivity thus can be considered as promising materials for radiation monitoring.
Keyworlds: *photoluminescence, optical absorption, cerium, europium, copper.*

INTRODUCTION

A great deal of research has been performed during the last two decades on solid matrices with incorporated transition and rare-earth (RE) species. Such materials have found a lot of attractive application in many different fields:

as laser media, X-ray luminophors, or scintillators (Melcher, 1996, Rossner, 1996). Numerous investigations devoted to doped materials using different activators and solid matrices are reviewed in details in the (Blasse, 1994). Cu, Ce and Eu species are very popular as activators in different solid host lattices (single crystals, polycrystalline and glassy powders, ceramics) for producing multifunctional materials: as scintillators for neutron registration and X-ray intensifying screens for medical purposes, photosensitive materials for biomedical diagnostics, etc. Previously we have reported on spectral characterisation thermoluminescence and dosimetric properties of Cu, Eu, Mn and Ag species in tetraborate single crystals and glasses (Ignatovych, 2004, 2007, 2012, 2016, Kelemen, 2012) and Cu, Ce, Eu species in fumed silica and quartz (Ignatovych, 2010, Borysenko, 2009).

Thus literature and our data confirm that elaboration and characterization of transition and rare-earth-doped materials are still strongly requested. As the spectral and the applicable characteristics of doped materials depend not only on nature of dopants and solid matrices but also on method of preparation. Thus the present study is aimed at these tasks.

EXPERIMENTAL

Samples preparation

The sets of cerium and europium-containing glasses were prepared using the modified sol-gel technique. The procedure involved the following subsequent stages: hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) in a three-component system $Si(OC_2H_5)_4$–H_2O–HCl with molar ratios of 1:16:0.01; addition of highly dispersed Ce/SiO_2 or Eu/SiO_2 or $CeEu/SiO_2$; thorough dispersion in an ultrasonic bath; centrifugation for separation of coarse impurities and agglomerates; neutralisation of the reaction mixture to pH = 5.0 using ammonia solution; casting of the sol into plastic containers; gelation; drying of the gel; sintering in a muffle furnace and holding at the temperature of 1140°C for 0.5 h. A desired concentration of doping constituents was attained through introduction of an additional volume of pure silica (Aerosil, A-300, Evonik).

The method enabled to obtain transparent and homogeneous materials with good mechanical properties that we denoted as Cu/SiO_2, Ce/SiO_2, Eu/SiO_2, $CuEu/SiO_2$ and $CeEu/SiO_2$. The main difference of our preparing approach from the conventional sol-gel technique lies in the doping of Cu, Ce and Eu nanospecies incorporated in fumed silica as is described in details in (Borysenko, 2009).

The samples were examined by XRD technique. Using the Scherrer equation the dimensions of nanoparticles of Ce and Eu oxides were evaluated and appeared to be about 3 nm (Borysenko, 2006) while CuO was near 80 nm.

Experimental techniques

The UV-vis optical absorption spectra were recorded within 190 - 700 nm by means of Lambda 35 UV-vis spectrometer (Perkin-Elmer). Non-doped silica sample was used as a reference. Photoluminescence study (PhL) included the steady-state excitation and emission spectra measurements using a Horiba Jobin Yvon model PL3-221 fluorescence spectrophotometer. For spectral study the circle polished plates (d-15 mm, h-1.5 mm) were used. Spectra were recorded mainly at RT, certain samples were measured at 10 K.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. *1A* presents the UV-vis optical absorption spectra of Ce/SiO_2 samples. Two overlapping intensive and broad bands at 240, 300 nm, and a shoulder at 350 nm were registered. High intensity, shape and energy position indicate that these bands have charge-transfer (CT) character $O^{2-}\rightarrow Ce$. As known, the stronger acceptor, the less the energy is required for CT. Thus reasoning, we attribute the band at 240 nm to the $O^{2-}\rightarrow Ce^{3+}$ transition, while that at 300 nm should be assigned to the $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$. This attribution is in good agreement with the photoluminescence excitation spectrum of CeO_2 nanocrystals (Masalov, 2014) and with excitation spectra of Ce/SiO_2 samples within 270-320 nm (see Fig. *2*, *A*).

Absorption spectra of Eu/SiO_2 and $CeEu/SiO_2$ samples are shown in Fig. *1, B*. It is seen that the intensities of all bands satisfactory reflect the dopants content in the samples. The bands at 225 nm are observed for mono doped Eu/SiO_2 that should be attributed to a known CT $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$ transition (Blasse, 1994). Spectra of the double doped samples $CeEu/SiO_2$ display the broadening and the shift of the bands (Fig. *1B, 3, 4*). For the both double doped samples the bands are observed at 245 nm which is very close to the band observed for mono doped Ce/SiO_2 (see Fig. *1A*) that we attributed to the CT $O^{2-}\rightarrow Ce^{3+}$ transition. At the moment, it is not clear why the CT $O^{2-}\rightarrow Eu^{3+}$ transition is absent in the double doped $CeEu/SiO_2$ samples. While this needs the further study, it is worthy to mention that also in the nanocrystalline $CeO_2:Eu^{3+}$ the authors considered only the CT $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$ transition (Li, 2009).

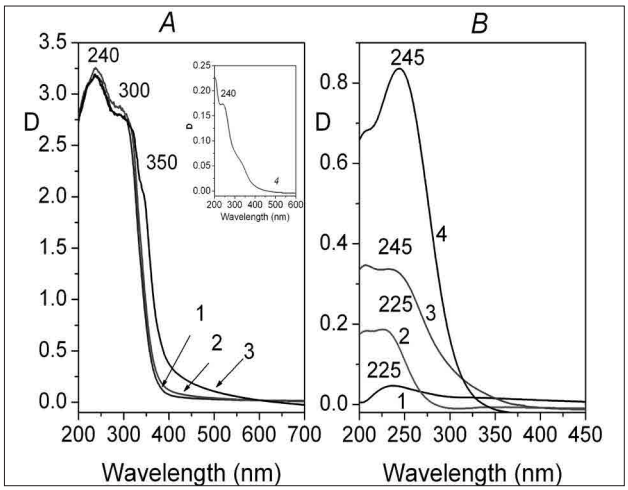


Figure 1. ***UV-vis spectra:*** *A-* ***Ce/SiO$_2$ samples with different Ce content:*** *1* ***- 0.12 wt %,*** *2* ***- 0.24 wt %,*** *3* ***- 0.36 wt % and 0.04 wt % (in the insert);*** *B-* ***Eu/SiO$_2$*** *(1, 2)* ***and Ce,Eu/SiO$_2$*** *(3-4)* ***samples:*** *1* ***- 0.03 wt % Eu,*** *2* ***- 0.04 wt % Eu,*** *3* ***- 0.04 wt % Eu, 0.02 wt % Ce,*** *4* ***- 0.04 wt % Eu, 0.04 wt % Ce***

Photoluminescence excitation and emission spectra of Ce/SiO$_2$ samples exhibited single bands peaked at 325 and 450 nm, respectively (Fig. 2A). Literature data concerning the shape and energy position of photoluminescence bands of Ce-containing materials permit us to attribute these bands to the 5d-4f transitions of Ce^{3+} ions (Blasse, 1994). There are also evidences that the pattern and the energy position of bands may differ depending on the nature of host lattice, preparation procedure and Ce content.

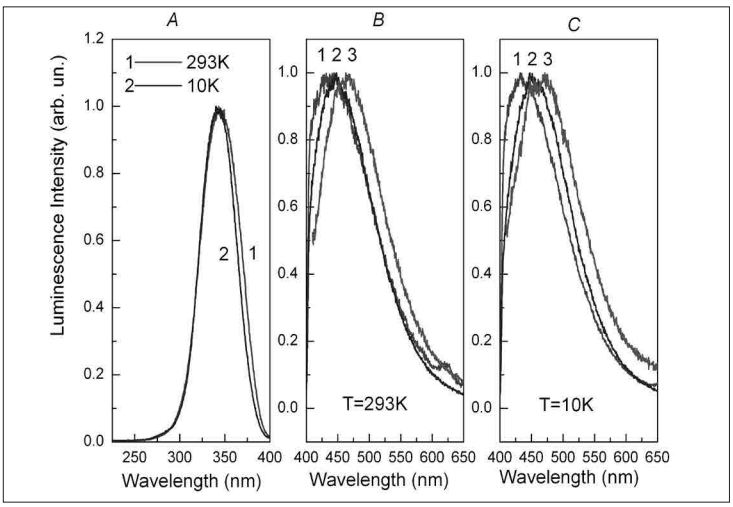


Figure 2. ***Photoluminescence spectra of Ce/SiO$_2$ sample (C_{Ce}=0.36 wt %): A – excitation (λ_{em}=450 nm) at RT and 10 K; B, C – emission at RT and 10 K: dependence of excitation wavelength***

It is known that at low temperature measurements the crystal field splitting of 5d and 4f states results in the multi bands structure of excitation and emission spectra of Ce^{3+} ions.

Thus emission spectra investigated in (Masalov, 2014) Ce-doped yttrium perovskites and garnets samples at RT were characterised by wide bands peaking from the near UV up to 550-570 nm but at 80 K ground state splitting of $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ caused double bands emission. In our case the measurements at 10 K did not change mono-band emission of Ce^{3+} nanospecies, at moment it is not clear why (Fig. 2A). We observed a certain shifts in emission band maxima (435-465 nm) in dependence of excitation wavelengths (325-380 nm) that appeared to be the same at RT and 10 K.

Fig. 3 shows the representative excitation (*1*) and emission (*2*) spectra of mono doped Eu/SiO_2 samples respectively.

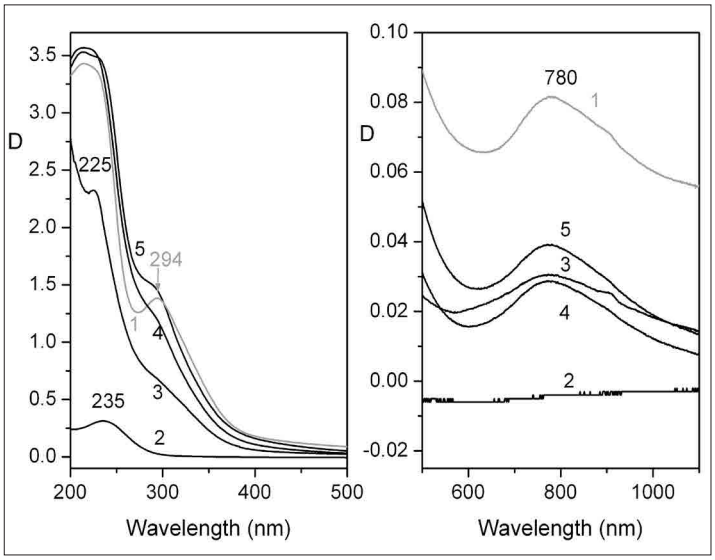


Figure 3. ***UV-vis spectra of Cu/SiO_2 (1), Eu/SiO_2 (2) and $Cu/Eu/SiO_2$ (3-5) samples: 1: 0.05 wt% Cu, 2: 0.05 wt% Eu, 3: 0.025 wt% Cu, 0.05 wt% Eu, 4: 0.05 wt% Cu, 0.05 wt% Eu, 5: 0.05 wt% Cu, 0.025 wt% Eu***

Fine line structure of spectra is quite characteristic for Eu^{3+} ions. Photoluminescence emission spectrum is arising from $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ manifolds (570-750 nm) (Fig. 3, *2*). Intensities distribution within the emission spectrum gives the information about the site symmetry of emitting Eu^{3+} ions. High ratio intensities of the electric-dipole $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ to the magnetic-dipole $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ transitions give evidence of the low site symmetry of Eu^{3+} ions. This is the case for the Eu/SiO_2 samples. Another feature displays the photoluminescence spectrum of $Ce/Eu/SiO_2$ where the magnetic-dipole transition at 591 nm becomes the most intensive (Fig.3, *2*).

It strongly points that the Eu^{3+} ion site possesses the inversion center. Thus, it is clear that the intensities of the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions considerably differ for Eu/SiO_2 and $Ce/Eu/SiO_2$ samples. The electric-dipole transition at 615 nm, typical for the low site-symmetry of Eu^{3+} ion, is dominant in the emission spectrum of mono doped sample, while the magnetic-dipole transition at 591 nm is the most intensive in the double doped sample (Fig. 4). It is important to note that the last pattern of the emission spectrum of Eu^{3+} ion was recently detected in the nanocrystals of $CeO_2:Eu^{3+}$ with a low concentration of Eu^{3+} ion (Masalov, 2014, Li, 2009).

UV-vis spectra of Cu/SiO_2 and $Cu/Eu/SiO_2$ samples are characterised by very intensive and wide bands in the range of 200-220 nm, which surely complies to CT transition $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$ (fig. 5). The presence of Cu^{2+} species in the samples is evident also from the spectra in the range of 600-900 nm. In this range are observed very weak and wide bands – typical for forbidden crystal-field d-d transition of Cu^{2+} species (fig. 6).

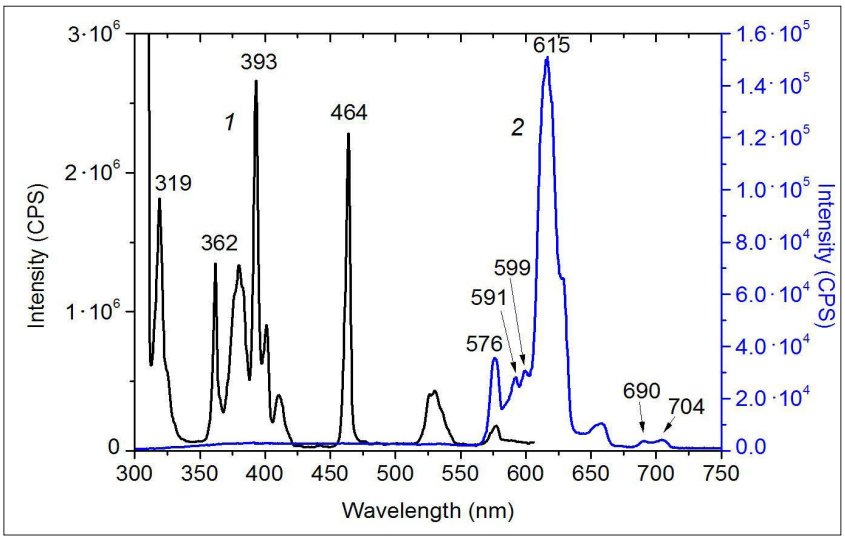


Figure 4. ***Photoluminescence spectra of Eu/SiO_2 sample (0.04 wt % Eu): 1 – excitation (λ_{em}- 615 nm) and 2 - emission (λ_{exc}- 270 nm).***

It is interesting to note that very similar spectral pattern (energy position and intensity) previously we reported for Cu-doped lithium tetraborate glassy samples (Ignatovych, 2004).

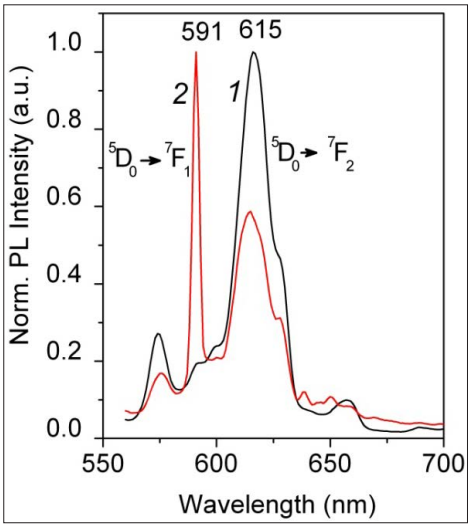


Figure 5. ***Photoluminescence emission spectra: comparison of the mono and double doped samples: 1 - Eu/SiO$_2$ (0.03 wt % Eu), 2 - CeEu/SiO$_2$ (0.03 wt % Ce, 0.01 wt % Eu).***

The bands peaked at about 300 nm we attribute to interconfigurational transition $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$.

For double doped samples spectra presented in fig 4 *A* also include the bands CT $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ peaked at about 225 and 235 nm.

Photoluminescence-excitation and emission spectra of Cu/SiO$_2$ are presented in fig. 6.

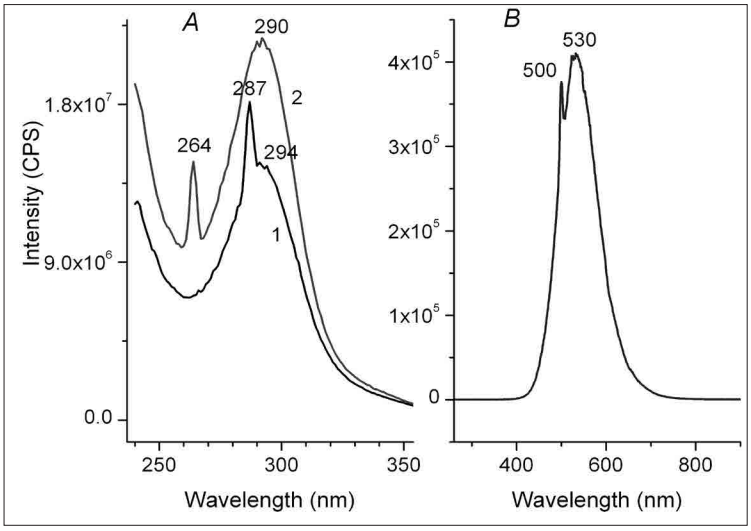


Figure 6. ***Photoluminescence spectra of Cu/SiO$_2$ sample (0.05 wt % Cu): A – excitation (λ_{em}- 500 (1), 530 nm (2) and B - emission (λ_{exc}- 250 nm).***

It consists of two overlapped sharp and broad bands peaked at about 500 and 530 nm. These bands should be identified as arising from triplet $3d^{10} \rightarrow 3d^{9}4s$ transition of Cu^{1+} ions. The energy of this transition depends on host lattice nature and can vary from 350 to 560 nm. Excitation spectra (monitoring bands 500 and 530 nm) are clearly different, that imply the presence of site-dependent Cu^{1+} centers in this samples.

CONCLUSIONS

1. Using a modified sol-gel technique, sets of single- and double-doped quartz glasses with Cu, Ce and Eu nanospecies possessing promising luminescence characteristics in ultraviolet and orange-red visible regions were prepared.
2. Absorption spectra of Ce/SiO_2 and Cu/SiO_2 samples revealed the simultaneous presence of Ce^{3+}, Ce^{4+} and Cu^{1+}, Cu^{2+} ions.
3. Comparison of photoluminescence emission spectra of single-doped Eu/SiO_2 and doubledoped $Ce/Eu/SiO_2$ samples prove the change in the site-symmetry of Eu^{3+} ions.
4. Photoluminescence spectra of Cu/SiO_2 and $Cu/Eu/SiO_2$ samples show the presence of site-depended Cu^{1+} centers.

ACKNOWLEDGEMENTS

We greatly acknowledge the research scientist, Ph.D., V. Seminko (Institute for Scintillation Materials of NAS of Ukraine) for Ce/SiO 2 photoluminescence spectra measurements. M.B. gratefully acknowledges the support of the Swedish Research Council grant 348-2014-4250.

REFERENCES

1. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent materials. Springer, Berlin, 1994, 250.
2. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Chuiko A.A. J. Sol-Gel Sci. Technol., 32 (2004), 327.
3. Borysenko M.V., Ignatovich M.V., Baranyai P., Vidoczy T., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N., Stotskaya O.A. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 4, No.1, (2006) 1001.
4. Borysenko M.V., Kulyk K.S., Ignatovych M.V., Poddenezhny E.N., Boiko A.A., Dobrodey A.O., In: Nanomaterials and Supramolecular Structures. Physics, Chemistry, and Applications, Springer, London, New York, 2009, 227.
5. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Chuiko O. Radiat. Meas., 38 (2004), 567.
6. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A. Radiat. Phys. Chem., 76 (2007), 1527.
7. Ignatovych M., Borysenko M., Holovey V., Baranyai P., Kelemen A. Chemistry, Physics and Technology of Surface, 1 (2010), 321.

8. Ignatovych M., Borysenko M., Davydenko L., Borysenko L., Veres M., Himics L., Koos M. Mat.-wiss. u. Werkstofftech, 47, No. 2-3 (2016), 193.
9. Kelemen A., Mesterhazy D., Ignatovych M., Holovey V. Radiat. Phys. Chem., 81 (2012), 1533.
10. Li L., Yang H.K., Moon B.K., Fu Z., Guo C., Jeong J. H., Yi S.S., Jang K., Lee H.S. J. Phys. Chem. C, 113 (2009), 610.
11. Mares A., Beitlerova A., Nikl M., Solovieva N., D'Ambrosio C., Blazek K., Maly P., Nejezchleb K., De Notaristefani F. Radiat. Meas., 38 (2004), 353.
12. Masalov A., Viagin O., Maksimchuk P., Seminko V., Bespalova I., Aslanov A., Malyukin Y., Zorenko Y. J. Lumin., 145 (2014), 61.
13. Melcher C.I., Schweitzer J.S., Peterson C.A., Manenten R.A., Suzuki H. presented at STINT'95, Delft, Netherlands, 1996, 309.
14. Rossner W., Breu R. presented at STINT'95, Delft, Netherlands, 1996, 376.

ROAD TRAFFIC NOISE CHANGES ALONG THE MAIN ROAD NUMBER 4 IN THE CITY OF DEBRECEN

Dénes Kocsis (PhD)

University of Debrecen, Department of Environmental and Chemical Engineering
4028 Debrecen, 2-4. Ótemető Str., Hungary
e-mail: kocsis.denes@eng.unideb.hu

ABSTRACT

In this paper road traffic noise investigation along the Main Road Number 4 in the city of Debrecen had been carried out. The examined period was between 1995 and 2015. Road traffic noise was calculated based on the Hungarian legislation and also by the CNOSSOS-EU model. Reference conditions were applied, therefore traffic flow volume from the database of the Hungarian Road Administration was the annually varying parameter. Generally, the calculated parameters went through significant changes during the examined period, and had lower values in 2015, then in 1995.
Keywords: *road traffic, Noise pollution, CNOSSOS-EU.*

INTR1ODUCTION

Nowadays, exposure to environmental noise has a growing concern and numerous health effects can appear (Fritschi, Brown et al. 2011) in connection with high noise pollution. Road traffic noise is determined as a serious public health concern because it is pervasive andincreasing(Morley, Gulliver 2016). Not just the overall noise exposure associated with road traffic is increasing, but at the same time the reduction of the quiet periods during the night also appears (Hammer, Swinburn et al. 2014). Based on World Health Organization studies, traffic noise is responsible for over 1 million healthy years of life lost annually to ill health and became the second most serious environmental pollution factor in magnitude right after air pollution (Fritschi, Brown et al. 2011).

In the European Union, the investigation and tracking of environmental noise exposure are an ongoing effort since the adaptation of the Environmental Noise Directive (END). The directive was proposed to disseminate and help noise mapping in practice, and periodical noise mapping reports had been prescribed for every member states. The results had to include the mapping of all major cities, roads, railways and airports (Directive 2002). Based on the results it was determined that noise exposureis increased in the mapped areas, where comparison with the previous results was possible (European Environment Agency 2014). Because of data reporting problems by the member states, the overall trend determination is a very difficult task (Ögren, Barregard 2016).

A noise model called Common NOise aSSessment methOdS (CNOSSOS-EU) was introduced to aid the standardization in European noise mapping (Kephalopoulos, Paviotti et al. 2012, Kephalopoulos, Paviotti et al. 2014). One important advan-

tage of the CNOSSOS-EUmethodology, that it allows input data of varying detail. For appropriate modelling of an area like a city, the highest possible resolution of the applied data can be feasibly gathered and then processed by the model (Morley, Gulliver 2016). A previous investigation based on the preliminary assessment of CNOSSOS-EU road traffic model determined that traffic flow information was still necessary in the best possible resolution available for acceptable noise exposure calculations (Morley, de Hoogh et al. 2015).

The aim of this work was to investigate the road traffic noise changes along the main road No. 4 in the city of Debrecen between 1995 and 2015. The evaluation was based on the average traffic flow data for each year, and road traffic noise was determined by the relevant Hungarian legislation and an outlook was performed based on the CNOSSOS-EU model.

METHODS

The investigated road segment

In this study the Hungarian Main Road No. 4 was investigated in thecity of Debrecen. The Main Road No. 4 is the longest Hungarian road (340 km), which runsfrom Budapest to the Ukrainian border, ends at the city of Záhony. Debrecen is the second largestcity in Hungary withapproximately 200,000 inhabitants. The Main Road enters through thesouthwestern part of the city, reaches the city center, and then finally exits Debrecen to the north.

Road traffic data

The road traffic data were obtained from the annual reports of the Hungarian Road Administration between 1995 and 2015(Hungarian Road Administration 2015). The Main Road No. 4 was subdivided into more sections within the residential areas of Debrecen according to the annual reports. Table 1 contains the applied resolution for each of the examined years with the detailed section information. Until 2001 there were three sections in the examined road segment, and from 2002 section No. 4137 was subdivided into three new sections (6721; 6722; 6723) and the range of validity was extended. Sections No. 1039 and No. 7190 were not modified during the examined period.

Table 1. ***Road sections of the Main Road No. 4 in the city of Debrecen (Hungarian Road Administration 2015)***

Section ID	Valid	Sampling point [km+m]	Section start point [km+m]	Section end point [km+m]	Length [km]
4137	1995-2001	224+300	223+710	225+524	1.814
6721	2002-2015	222+500	221+979	223+435	1.456
6722	2002-2015	224+120	223+435	224+215	0.780
6723	2002-2015	225+100	224+215	225+524	1.309
1039	1995-2015	225+715	225+524	227+109	1.585
7190	1995-2015	227+930	227+109	228+320	1.211

For the study section No. 1039 had a high significance because the traffic volume was determined here by an automated traffic counter, therefore measured values were obtained for every year (yearly average measured days: 109.00 days; standard deviation: 28.91 days; minimum: 33 days, maximum: 159 days). The other sections' data were generally measured in every 5 years, and the intermediate information was determined by multiplication based on previous measured values and traffic change factors (Hungarian Road Administration 2015). The average daily traffic volume was determined for tenmotorized vehicle classes.

Calculation procedures

For the road sections $L_{aeq(7.5)}$ parameters were calculated based on the current Hungarian legislation (Decree No. 25/2004 (XII. 20.) KvVM of the Minister of Environment and Water on the Detailed Rules of the Strategic Noise Maps and the Preparation of Action Plans).The speed limit was 50 km/h and the acoustical roughness of the road surface was always B (see in the named Decree). Also sound power levels ($L_{w',eq,line}$) were calculated for each road section based on the CNOSSOS-EU model with reference conditions.

The traffic flow data of the ten motorized vehicle classes had to be classified according to the calculation methods. For the Hungarian calculation system three vehicle classes, for the CNOSSOS-EU model four vehicle classes were necessary (Table 2). The relevant difference between the two classifications was in the case of powered two wheelers, which form a separate group in CNOSSOS-EU and further divided into two subgroups based on the engine volume.

Table 2. ***Vehicle classification derived from the traffic flow data***

Counted Category	Vehicle class	
	Hungarian legislation	*CNOSSOS-EU*
Passenger cars	HU1	EU1
Delivery vans (≤ 3.5 tons)	HU1	EU1
Solo buses	HU2	EU2
Buses with 3 or more axles	HU3	EU3
Medium heavy vehicles (between 3.5 and 7 tons)	HU2	EU2
Heavy trucks (≥ 7 tons)	HU3	EU3
Trucks with trailers	HU3	EU3
Articulated vehicles	HU3	EU3
Special heavy vehicles	HU3	EU3
Powered two wheelers	HU2	EU4a (≤ 50 cc) EU4b (> 50 cc)

RESULTS AND DISCUSSION

For the calculations all parameters (like road surface coefficient, number of lanes, speed limit, etc.) were the same in every year excluding the traffic volume. Therefore the noise value changes derived from traffic volume changes in the examined case. Road section No. 1039 had highlighted attention because accuracy

was the highest in this case due to the automated traffic counter. Fig. 1 shows the traffic volume changes in this section from 1995 to 2015. The counted $L_{aeq(7.5)}$ values can be seen in Fig. 2 (daytime values from 6 am to 10 pm) and Fig. 3 (night value from 10 pm to 6 am) for all the examined sections.

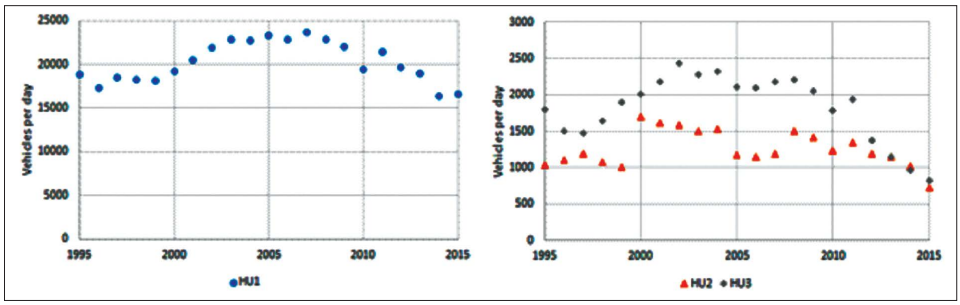


Figure 1. ***Traffic volume changes in section No. 1039 in the three (HU1; HU2; HU3) groups between 1995 and 2015***

Sound power levels ($L_{w',eq,line}$) based on the CNOSSOS-EU were also calculated (Fig. 4 for section No. 1039). The difference in the vehicle classification between the Hungarian legislation and CNOSSOS-EU drew the attention to necessary changes in the traffic counting methods in Hungary, because the powered two wheeler vehicles category was subdivided into the previously mention two groups (EU4a; EU4b), based on the engine volume in CNOSSOS-EU. Unfortunately, there were no official data provided by the Hungarian Road Administration for the distribution of these two subgroups. This problem was handled here by giving the same (50%) proportion for each group. These EU4a and EU4b groups deserved special attention during the calculation, because they were the only ones, where only propulsion noise had to be taken into account due to CNOSSOS-EU. Therefore, their adaptation to the Hungarian practice is an urgent question.

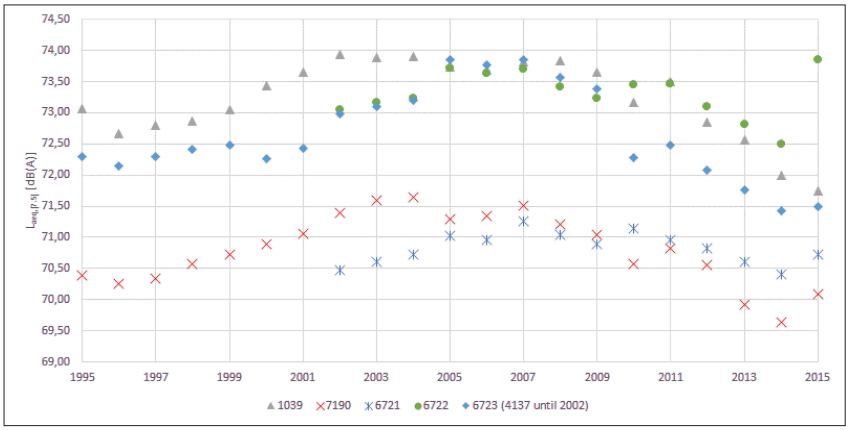


Figure 2. ***Changes of the calculateddaytime (from 6 am to 10 pm) $L_{aeq(7.5)}$ for the examined sections (ID: 1039; 7190; 6721;6722;6723)***

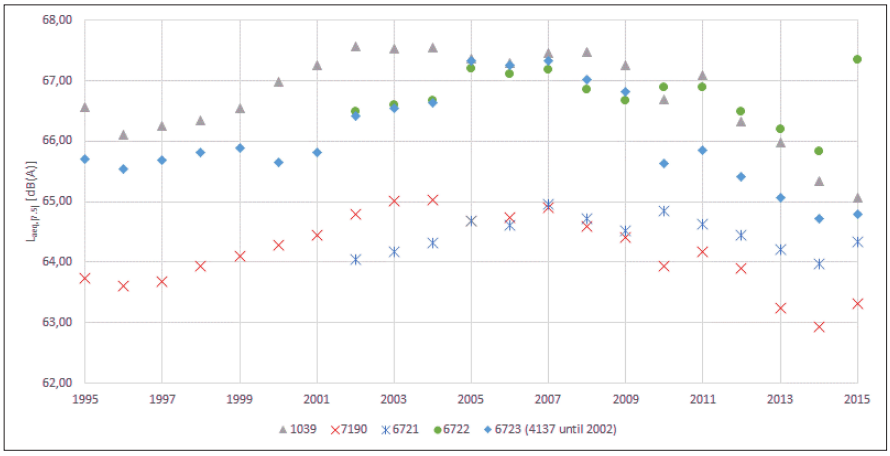


Figure 3. ***Changes of the calculatednighttime (from 10 pm to 6 pm) $L_{aeq(7.5)}$ for the examined sections (ID: 1039; 7190; 6721;6722;6723)***

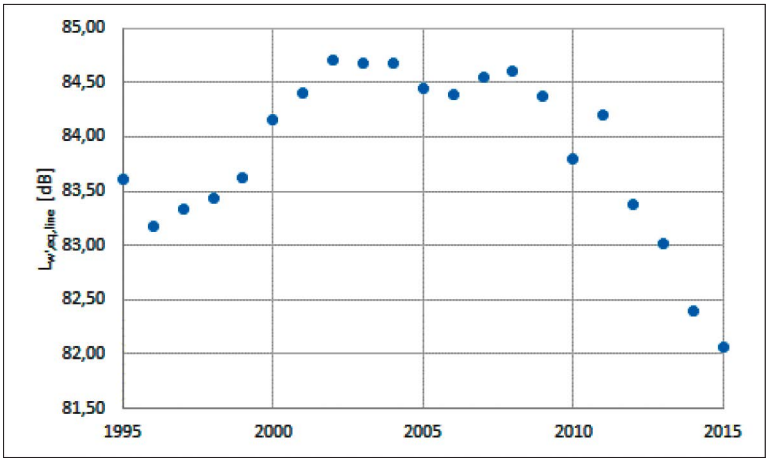


Figure 4. ***Calculated sound power levels($L_{w',eq,line}$) based on CNOSSOS-EUmodel for the section No. 1039 between 1995 and 2015***

Generally, the traffic volume had an increasing first section (from 1995 to around 2005), then after a nearly stagnant phase (until about 2008) the volume started to decrease with exceptions. The detailed investigation of the reasoning factors exceeded the scope of this work, but without attempting to be comprehensive a few major traffic changes had to be mentioned. In December 2006 the newly built M35 highway reached the city of Debrecen and a new linkage appeared between the new highway and Main Road No. 4. before the latter entered the city. Another significant change in the local road system was the newly built bypass road No. 354 in January 2013. Furthermore, more local traffic changes took place

in the examined period besides many other factors (like population changes, fuel prices, etc.), which had an effect on the traffic volume.

CONCLUSIONS

In this work the road traffic noise changes along the Main Road No. 4. in the city of Debrecen were examined between 1995 and 2015. There were significant changes in the road traffic noise during this period, and generally resulted lower values for 2015 then for 1995. The most important reason for this conclusion could be the major changes in the nearby road network.

REFERENCES

1. DIRECTIVE, E., 2002. Directive 2002/49/EC of the European parliament and the Council of 25 June 2002 relating to the assessment and management of environmental noise. *Official Journal of the European Communities, L,* 189(18.07), pp. 2002
2. EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2014. *Noise in Europe 2014.* 10/2014. Luxembourg: Publications Office of the European Union.
3. FRITSCHI, L., BROWN, L., KIM, R., SCHWELA, D. and KEPHALOPOLOUS, S., 2011. *Burden of disease from environmental noise: Quantification of healthy years life lost in Europe.* World Health Organisation.
4. HAMMER, M.S., SWINBURN, T.K. and NEITZEL, R.L., 2014. Environmental noise pollution in the United States: developing an effective public health response. *Environmental Health Perspectives (Online),* 122(2), pp. 115.
5. HUNGARIAN ROAD ADMINISTRATION, 2015. The cross sectional traffic flow of Hungarian roads (published annually from 1995 to 2015).
6. KEPHALOPOULOS, S., PAVIOTTI, M., ANFOSSO-LÉDÉE, F., VAN MAERCKE, D., SHILTON, S. and JONES, N., 2014. Advances in the development of common noise assessment methods in Europe: The CNOSSOS-EU framework for strategic environmental noise mapping. *Science of the Total Environment,* 482, pp. 400-410.
7. KEPHALOPOULOS, S., PAVIOTTI, M. and LEDEE, F.A., 2012. Common noise assessment methods in Europe (CNOSSOS-EU). *Common noise assessment methods in Europe (CNOSSOS-EU),* pp. 180.
8. MORLEY, D.W. and GULLIVER, J., 2016. Methods to improve traffic flow and noise exposure estimation on minor roads. *Environmental pollution,* 216, pp. 746-754.
9. MORLEY, D., DE HOOGH, K., FECHT, D., FABBRI, F., BELL, M., GOODMAN, P., ELLIOTT, P., HODGSON, S., HANSELL, A. and GULLIVER, J., 2015. International scale implementation of the CNOSSOS-EU road traffic noise prediction model for epidemiological studies. *Environmental Pollution,* 206, pp. 332-341.
10. ÖGREN, M. and BARREGARD, L., 2016. Road Traffic Noise Exposure in Gothenburg 1975–2010. *PloS one,* 11(5), pp. e0155328.

A TISZA TISZAÚJLAK (ВИЛОК) ÉS TISZASÁSVÁR (ТРОСНИК) KÖZÖTTI SZAKASZÁNAK JELENKORI MEDERVÁLTOZÁSI TENDENCIÁI ÉS TÉNYEZŐI

István Kolozsvári[1,3], József Molnár[2], György Dévai[3]

[1]István Fodor Research Centre, Department of Biology and Chemistry,
Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute,
Kossuth square 6, 90202 Beregove, Ukraine
[2]Department of Earth Sciences and Tourism,
Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute,
Kossuth square 6, 90202 Beregove, Ukraine
[3]Department of Hydrobiology, University of Debrecen,
Egyetem tér 1, 4032 Debrecen, Hungary
e-mail: kolozsvaros@gmail.com

ABSTRACT

In our work we examined the right- and the left-side riverbank sections of the Tisza, between Tiszaújlak (Вилок) and Tiszasásvár (Тросник), as well as between Tiszaújlak and Tiszapéterfalva (Пийтерфолво), to reveal the extent of bar depositions between 2006 and 2015 and to what extent the intensity and direction of the riverbank formation processes were influenced by the material of the bank and the plant coverage, its rate and characteristics. In the section above Tiszaújlak, despite the presence of embankments, the Tisza shows active meandering tendency and it splits into branches resulting in side channels, dead channels and backwaters that follow the main channel. Nowadays, such dynamically changing, meandering and anastomosing riverine systems are quite rare in the Carpathian Basin but maybe even across Europe because of the artificial river regulation.
Keywords: *Transcarpathia, Upper-Tisza, anastomosing channel type, river bank erosion.*

BEVEZETÉS

A kanyarulataikat intenzíven változtató folyók partvonal-változásainak kutatása az ott élő emberek biztonsága, a folyók környezetének társadalmi hasznosítása, vagy éppen természetes állapotának megőrzése szempontjából egyaránt jelentős. A Huszt és Tiszaújlak közötti szakasz gyakorta ágakra szakadó, helyenként anasztomizáló mintázatot követ. Vízáramlásának energiája nagyrészt oldalazó erózióra fordítódik, és a partvonal folyamatos átrendezését eredményezi. Gyakoriak a palajos alacsonypartok és a rombolódó magaspartok, a kiterjedt zátonyok és szigetek (Mike 1991; Alföldi – Schweitzer 2003; Афанасьєв 2006; Коноваленко 2007). Áradáskor fokozódik az üledéktranszport mértéke, a rombolódó partrészektől több hordalékanyag szállítódik el, illetve máshol több rakódik le (Németh 1954). A Tisza völgyében létesült települések védelmében a partoldalakat sokfelé megerősítették, amelyeket leggyakrabban kőtömbök, drótháló, vesszőfonat és sarkantyúk beépítésével oldottak meg. Mindezek ellenére a Tisza rendszeresen megbontja a már védelem alá helyezett partoldalakat is. A folyómeder folyamatosan

újjáépülő és átalakuló tulajdonsága igen egyedi, dinamikusan változó és formagazdag viszonyokat teremt.

Fontos, hogy terepi partvonal-mérések révén naprakész és pontos ismeretekkel rendelkezzünk a Tisza partalakító tevékenységét illetően. Vizsgálataink során arra törekedtünk, hogy a vizsgált rombolódó partoldalak megfelelő koordinátáinak rögzítésével detektáljuk a Tisza Tiszaújlak és Tiszasásvár (Тросник), illetve Tiszaújlak és Tiszapéterfalva (Пийтерфолво) közötti szakaszának mederváltozásait a 2006 és 2015 között időszak vonatkozásában. További célunk volt, hogy megbecsüljük, mennyiben befolyásolta a partalakítási folyamatok intenzitását és irányát a part jellege, anyaga és növényborítottsága.

ANYAG ÉS MÓDSZER

Terepi felméréseinket a Tisza jobbpartján (a tiszaújlaki közúti híd és a Sásvár határában húzódó, a Tiszát átszelő földgázvezeték közötti szakaszon) 2009. július 24-én, 2010. április 9-én, illetve 2015. április 13-án végeztük. A balparti rész (a tiszaújlaki közúti híd és Tiszapéterfalva közötti szakasz) bejárására 2009. november 2-án, 2010. április 26-án, valamint 2015. április 23-án került sor. A Tisza jobboldali partvonalán 51, a balparti részen 62 fő mérési pont koordinátáit rögzítettük GPS műholdas helymeghatározó eszköz segítségével UTM vetületrendszer szerint. A mérési pontok kijelölésénél figyelembe vettük az adott Tisza-szakasz folyási jellemzőit, megfigyeltük az illető partoldal szerkezeti sajátosságait, szemrevételeztük a part anyagának jellegét és szemcseméret szerinti összetételét, valamint növényborítottságát.

Adataink értékelésekor elsősorban a homorú rombolódó magasparti részek változásaira koncentráltunk, mivel ezek az oldalazó erózió fő színterei, továbbá tapasztalataink azt mutatták, hogy a domború épülő alacsonyparti részek aktuális területi kiterjedése nagyban függ a meder méréskori víztelítettségétől. A kanyarulatok azonosítását elősegítendő a kanyarulatív középpontjának UTM geokoordinátáit is meghatároztuk.

Vizsgálati területünk térképi ábrázolásánál az Environmental Systems Research Institute (*ESRI*) *ArcGIS* 10.0 - ArcMap geoinformatikai szoftverét és a Google Earth műholdfelvételeit használtuk fel. A Tiszának a vizsgált szakaszon több szétágazása van. Tekintve, hogy az erózió sebessége jelentősen függ a vízhozamtól, szükségünk volt az egyes folyóágakon áthaladó relatív vízhozam becslésére. A becslést azt feltételezve végeztük (a feltételezés igazolása az adott folyószakaszon további, a jelen kutatás kereteit meghaladó, vizsgálatokat igényel), hogy a folyóágak keresztszelvényeiben a szélesség–átlagmélység arány, valamint az átlagsebesség jelentősen nem tér el. Így, az adott folyóág relatív vízhozama a szélessége négyzetének arányaként számítható az összes ág szélességei négyzetösszegéhez.

A vizsgált folyóágakon áthaladó relatív vízhozam és a parterózió sebessége közötti összefüggéseket nemparaméteres Spearman-korreláció segítségével vizsgáltuk. Annak eldöntésére, hogy milyen kapcsolat állhat fenn a kanyarulatok sugara és az oldalazó erózió sebessége között szintén Spearman-féle korrelációt alkalmaztunk. A kavicsos és a rétegzett kőzetlisztes-homokos partanyagú szakaszok vizsgálati időszakra vonatkozó erodálódási mutatóinak különbségeit, illetve a parti növényzet partrombolódást befolyásoló szerepét t-próbával elemeztük.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

A Tisza vizsgált szakaszán 16 homorú rombolódó partszakasz vonatkozásában mutattunk ki jelentősebb elmozdulásokat. A vizsgált partszakaszok sugara 141 és 736 m között változott, a 2006–2015 közötti időszak tekintetében átlagosan 375 métert tett ki. A kanyarulatok külső ívén ugyanezen időszakban átlagosan 1,9 és 33,9 m/év közötti elmozdulást detektáltunk, ami a teljes szakasz átlagát tekintve 9,7 méteres évi erodálódási sebességet mutatott. Az oldalazó erózió évente átlagosan 6,68 ha hullámtéri területet mosott el.

Annak eldöntésére, hogy milyen tényezők befolyásolhatták a parterodálódás sebességét több összehasonlítást is elvégeztünk. Elsőként azt elemeztük, hogy milyen összefüggés lehet az adott ágon áthaladó relatív vízhozam és a parterózió sebessége között, mivel a Tisza e szakaszon anasztomizáló, fonatosan szétágazó mederrendszert hozott létre. Ennek eldöntésére a nemparaméteres Spearman-korreláció alkalmazása mellett döntöttünk, mivel a vizsgált értékek normális eloszlása, ami a Pearson-korreláció alkalmazásának feltétele nem valószínű (elsősorban a folyóágra eső relatív vízhozamra igaz ez, amely inkább az U-eloszlást követi). Eredményeink szignifikáns összefüggést mutattak a relatív vízhozam és az oldalazó erózió sebessége között, ugyanis a Spearman-féle korrelációs együttható értéke $\rho = 0{,}542$ lett 95%-os valószínűségi szinten.

A továbbiakban azt is vizsgáltuk, hogy milyen kapcsolat állhat fenn a kanyarulatok sugara és az oldalazó erózió sebessége között. A Spearman-féle korrelációs együttható a kanyarulatok sugara, valamint az oldalazó erózió sebessége között $\rho = 0{,}022$-nek adódott, azaz a próba nem talált szignifikáns kapcsolatot a két érték között. Előzetes várakozásainkkal ellentétben, miszerint a kisebb sugarú, így nagyobb görbületű kanyarulatokban intenzívebb partelmosódást tapasztalunk nem teljesült. Ezt az is magyarázhatja, hogy a többi hatótényező eliminálta a kanyarulat görbületének hatását.

Munkánk során arra is kíváncsiak voltunk, hogy a vizsgált Tisza-szakasz rombolódó partszegélyeinek szemcse összetételi sajátosságai hogyan befolyásolják a partanyag elmosódásának mértékét. A partok ellenállása szakaszonként igen nagy különbségeket mutathat. A folyóvíz leggyorsabban és legintenzívebben a laza kötésű kőzetekből álló partokat támadja meg (Balogh 1991; Bulla–Mendöl 1999). A vizsgált kanyarulatokat anyaguk szerint két csoportba soroltuk. Elkülönítettük a

döntően kavicsos (10 db), illetve a döntően rétegzett kőzetlisztes-homokos partanyagú szakaszokat (6 db). A kavicsos rombolódó partszakaszok évi átlagos eltolódása 2006 és 2015 között 6,6 m-nek, az rétegzett kőzetlisztes-homokos partoké pedig 14,8 m-nek bizonyult. Ezt a különbséget a t-próba 95%-os valószínűségi szinten szignifikánsnak találta. Mindezek alapján a kavicsos partszakaszok az oldalazó erózióval szemben ellenállóbbnak bizonyultak.

A partmenti makrovegetáció típusa és borítási aránya egyaránt nagy hatással van az illető partszegély folyóvízi erodálhatóságának mértékére (Hey 1994; Kiss et al. 2008). A parti növényzet fokozza a part anyagának kötöttségét, így válik a partszegély a folyóvízi erózióval szemben védettebbé a csupasz, növényzetmentes partszakaszoknál (Hickin 1984; Davis–Gregory 1994). A növényzet folyópartok stabilitására vonatkozó hatását vizsgálva az volt az előfeltételezésünk, hogy a fás növényzet a fejlettebb gyökérrendszerének köszönhetően markánsabban lassítja az eróziót. A kanyarulatok közül hetet erdős, hetet füves növényzet borított, 2 esetében különböző összetételű vegyes növénytársulásokat találtunk, így ezeket kihagytuk ebből az elemzésből. A prekoncepciónak megfelelően az erdősült kanyarulatok átlagos évi elmozdulása kisebb volt, 8,4 métert mutatott, míg a fűvel borítottaké 12,0 métert tett ki, bár az eltérést a t-próba (valószínűleg a viszonylag kis elemszám miatt) nem találta szignifikánsnak.

ÖSSZEFOGLALÁS

A Tisza Tiszaújlak és Tiszasásávár, illetve Tiszaújlak és Tiszapéterfalva közötti szakaszainak vonatkozásában 2006 és 2015 közötti időszakban végzett tiszai kanyarulatváltozás kutatásunk révén sikerült egy olyan digitális adatbázist létrehoznunk, amely a későbbiekben is támpontul szolgálhat hasonló kutatásokhoz. A Tisza központi szerepet játszik környezetének tájalakításában, ezért az itt élők életének része lett a folyó, minden áldásos és pusztító tulajdonságával együtt. Annak ellenére, hogy mindkét partvonalán gátrendszer épült ki, nem hagyhatjuk figyelmen kívül a helyenként igen markánsan zajló partátrendeződési eseményeket. Több védett kanyarulat esetében is azt tapasztaltuk, hogy a védőkövezés, sarkanytúk beépítése stb. csak időszakos megoldást jelentenek, mivel a Tisza folyamatosan megbontja azokat. A legnagyobb mértékű partpusztulást a folyó tiszasásvári és tiszabökényi szakaszain észleltük. Vizsgálati területünk vonatkozásában a folyópart kanyarulatívének legjelentősebb, 305 méteres hátrálását és a korábbi mederstruktúra alapvető átrendeződését a tiszasásvári, jobbparti A8 jelzésű szakaszon detektáltuk. A gát futásvonala és a folyópart közötti jelenlegi távolságból adódóan egyik jobboldali partszakaszon sem veszélyezteti az árvízvédelmi gát épségét a Tisza. A baloldali partvonalon vizsgált 6 rombolódó partszegély közül a tiszabökényi B6 jelzésű szakasz környezetében azonosítottuk a legaktívabb átrendeződési eseményeket (136 m maximális elmozdulás). 2006 és 2015 között az egyes vizsgálati időszakokban eltérő intenzitással zajlott a

partszegély erodálása, viszont a Tisza itt már néhány méternyire közelítette meg gátat. A partrombolódási folyamatok ilyen mértékű jelenléte az elkövetkezendő időszakban komoly veszélyforrást jelenthet a település biztonságára. A B6 jelzésű kanyarulattól kisebb mértékű erodálódást mutatott a B1 jelű szakasz (105 méter maximális elmozdulás), mely a töltés közelsége miatt szintén komoly biztonsági kockázatot rejthet magában, amennyiben ilyen ütemben folytatódik erodálódása. Eredményeink azt mutatták, hogy a döntően kőzetlisztes partanyagú szakaszok védtelenebbek, jobban ki vannak téve az oldalazó erózió hatásainak, mint a kavicsos struktúrájú részek. Bár vizsgálataink nem tisztázták teljes bizonyossággal a parti fás és lágyszárú növényi vegetáció karakteréből és előfordulási arányaiból adódó parterodálódási különbségeket, annyi bizonyos, hogy a parti növényzetnek komoly partanyag-megkötő szerepe van. A folyók kiterjedt művi szabályozása miatt egyre kevesebb lehetőségünk nyílik a Kárpát-medencében ilyen gyorsan változó, jobbára természetközeli fonatos ágrendszerű folyók partalakítási folyamatainak tanulmányozására.

IRODALOMJEGYZÉK

1. Афанасьєв, С. (2006): Структура біотичних угруповань та оцінка екологічного статусу річок басейну Тиси. Національна Академія наук України, Інститут гідробіології, Київ. 101.
2. Alföldi, L. – Schweitzer, F. (2003): A Tisza vízrendszerének földrajzi és hidrológiai jellemzése. In: TEPLÁN I. (Ed.)(2003): A Tisza és vízrendszere I. MTA Társadalomkutató Központ, Budapest. 41–51.
3. Balogh, K. (1991): Szedimentológia I. Akadémiai Kiadó, Budapest. 546.
4. Bulla, B.–Mendöl, T. (1999): A Kárpát-medence földrajza. Lucidus Kiadó, Budapest. 210.
5. Davis, R.J. – Gregory, K.J. (1994): A new distinct mechanism of river bank erosion in a forested catchment. Journal of Hydrology 157: 1–11.
6. Hey, R.D. 1994: Environmentally sensitive river engineering. In: Calow, P. – Petts, G.E. (Eds.)(1994): The rivers handbook: hydrological and ecological principles. Volume two. Blackwell Scientific Publications, Oxford. 337–362.
7. Hickin, E.J. (1984): Vegetation and river channel dynamics. Canadian Geographer XXVIII/2: 111–126.
8. Kiss, T. – Fiala, K. – Sipos, Gy. (2008): Alterations of channel parameters in response to river regulation works since 1840 on the Lower Tisza River (Hungary). Geomorphology 98/1–2: 96–110.
9. Коноваленко, О. (2007): Оцінка розповсюдження типів русел річок басейн Верхньої Тиси за їх висотним положенням. Фізична географія та геоморфологія 53: 104–115.
10. Mike, K. (1991): Magyarország ősvízrajza és felszíni vizeinek története. Aqua, Budapest. 698.
11. Németh, E. (1954): Hidrológia és hidrometria. Egyetemi tankönyv. Tankönyvkiadó, Budapest. 662.

ПИТАННЯ ГІДРОЛОГІЧНОЇ ФУНКЦІЇ ЛІСІВ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ В УКРАЇНСЬКИХ НОРМАТИВНО-ПРАВОВИХ АКТАХ ЯК ЧИННИК ЗМЕНШЕННЯ РИЗИКУ ВИНИКНЕННЯ ПОВЕНЕЙ

І.Є. Кульчицький-Жигайло, Н.І. Козій

Кафедра екології, Національний лісотехнічний університет України, вул. Ольги Кобилянської, 1, 79005, м. Львів, Україна

e-mail: ikylchytski@ukr.net

ABSTRACT

Current Ukrainian regulations about the preservation of forest's hydrological functions have been analyzed. For Ukrainian Carpathian's region they were divided into two groups. Documents that belong to the first group have restrictive character and prohibit or limit certain actions. They are used in forest management practice. The second group of documents has methodological nature and is used for the design of hydraulic structures. Attention has been paid on the imperfections in some position of regulation acts, their low applicability in forest management and general inefficiency. Documents do not reflect the requirements for forestry in terms of watershed management.

The hydrological consequences of forest management at different order catchments should be evaluated by using mathematical models. Modeling process must follow approved protocol in logging guideline. This will allow to reduce the flooding risk at the Carpathian cross-border rivers.

Keywords: *Mountain forest, hydrological functions of forests, legal acts, floods, forest management.*

Гідрологічна та захисна роль гірських лісів підтверджена тривалими дослідженнями на всіх континентах. Встановлено наявність водорегулювального, водоохоронного, стокорегулювального, кольматувального, протиерозійного, протилавинного впливів лісу (Chang M., 2006). Проте кількісна оцінка окремих функцій для Карпатського регіону не здійснена на достатньому для практики рівні, і це є однією з причин перебільшеного очікуваннявеличини впливу лісів на формування річкового стоку. Фахівцям доводиться пояснювати, що у залежності від лісотаксаційних характеристик лісів, а також орографічних, грунтово-геологічних характеристик водозбору гідрологічний вплив лісу може сильно відрізнятися (Кульчицький-Жигайло, 2008). А при особливо багатоводних водопіллях і паводках лісові екосистеми не можуть запобігти виникненню повеней – гідрологічних надзвичайних ситуацій. Проте це не означає, що слід відмовитися від збереження гідрологічних функцій лісів при лісокористуванні.

Для використання, збереження та посилення гідрологічних функцій лісів у процесі господарювання необхідна наявність відповідних нормативно-правових

актів. Чинні на сьогодні документи для регіону Українських Карпатах можна поділити на дві групи:

– обмежувального характеру, що забороняють або лімітують певні дії;

– методичного характеру, які є обов'язковими для проектних розрахунків гідротехнічних споруд.

До першої групи можна віднести документи: «Про врегулювання питань щодо спеціального використання лісових ресурсів» (2007),«Порядок поділу лісів на категорії та виділення особливо захисних лісових ділянок» (2007) та «Правила рубок головного користування в гірських лісах Карпат» (2008).

Згідно з «Порядком поділу...» як одна з категорій виділяються «захисні ліси», що виконують функцію захисту навколишнього природного середовища та інженерних об'єктів від негативного впливу природних та антропогенних факторів, а також «особливо захисні лісові ділянки» у будь-якій категорії. Категорія «ліси гідрологічного значення» відсутня, а серед захисних лісів немає ознак виконання ними гідрологічної функції.

Уздовж берегів гірських річок передбачено виділення лісових ділянок (смуг лісів), базова ширина яких визначається у залежності від висоти над рівнем моря і довжини річки при загальній довжині схилів меншій за 500 м та їх крутизні до 10^0 (табл. 1). Із збільшенням довжини схилу на кожні 100 метрів ширина прибережних смуг збільшується на 50 метрів, а із збільшенням ухилу схилу на кожні 5 градусів - на 20 метрів. Отже мінімальна ширина смуги становить 150 м. Захисні смуги лісів виділяються уздовж річок завдовжки 10 і більше кілометрів. Ці нормативи не поширюються на річки завдовжки понад 1 тис. кілометрів, уздовж яких ширина смуг лісів визначається з урахуванням результатів спеціальних обстежень

Аналіз довжин річок Карпат (табл. 2) показав, що головні річки – допливи Дністра, Прута і Тиси (окрім Стрия) згідно з градацією у таблиці 1 відносяться до третьої групи за довжиною і не перевищують 200 км. Досить багато річок другої групи і найчисленніша перша група малих річок.

Таблиця 1. ***Базова ширина смуг лісів вздовж берегів [8]***

Висота над рівнем моря	Довжина річки, кілометрів	Ширина лісової ділянки (смуги лісів), метрів
До 500 м	25 і менше	200
	26 – 50	300
	51 - 200	350
Більше 500 м	25 і менше	150
	26 – 50	250
	51 - 200	300

Таблиця 2. ***Карпатські річки у розрізі груп за довжиною***

Групи річок за довжиною	Назви річок і їх довжина, км	
	Північний мегасхил	Південний мегасхил
25 і менше	Рибник (23), Лужанка (29), Саджава (19), Бряза (16), Гериня (19), Дуба (24), Манявка (21) та ін.	Байлова (25), Пиня (24), Сухар (14), Бертянка (15), Лазещина (21), Богдан (16) та ін.
26 – 50	Орява (29), Путила (42), Тур'янка (38), Лючка (42), Саджавка (28) та ін.	Шопурка (41), Косівська (41), Віча (39), Тур'я (46), Жденівка (26), Мокрянка (32), Лужанка (34), Терешілка (28), Хустець (35) та ін.
51 - 200	Черемош (80), Мізунька (51), Лімниця (122), Свіча (106), Сукіль (67), Сівка (79), Бистриця Солотвинська (82), Б. Надвірнянсь-ка (94), Опір (58), Чечва (52)	Ріка (92), Теребля (91), Тересва (56), Уж (107), Боржава (106)

Довжини найбільших річок Карпат наступні. Дністер – загальна довжина 1362 км, в Україні – 705 км і 50 км у горах, Прут – відповідно 967 км, 272 км і 55 км, Тиса – 966 км, 223 км і 120 км. Річка Стрий - 232 км і 170 у горах, Латориця 188 км і 157 км у горах.

Практичне виділення захисних смуг згідно з вимогами «Порядку поділу...2007» пов'язане з певними труднощами. У документі головним критерієм виступає довжина річки, причому це поняття у тексті документа слід трактувати як «довжина річки даної назви». Проте деякі річки в межах Карпат мають відносно малу довжину при їх великій загальній довжині: Прут з загальної довжини 967 км лише 55 км тече в горах, Дністер відповідно 1362 км та 50 км, Тиса 966 км та 120 км. Уздовж річки Дністер, у т.ч. її гірської частини, згідно з її загальною довжиною (більше 1 тис. км) смуги слід було б виділяти за результатами спеціальних обстежень. У той же час за довжиною (а також водністю та морфометричними характеристиками) Дністра у межах Карпат річка відноситься до другої групи з базовою шириною смуги 250 метрів. Щодо річок Прут, Тиса, Стрий, довжина яких більша за 200 км, але менша за 1000 км також виникають питання – для цієї групи у документі нема жодних вказівок.

Одночасно переважну більшість карпатських річок легко віднести до однієї з трьох груп. Позитивним моментом документу [4] є те, що смуги виділяються не фіксованої ширини, а враховується також ухили прилеглих схилів та їх довжина.

Окрім прибережних смуг лісів як окремої категорії, у лісонасадженнях, що віднесені до будь-якої з категорій лісів (в т.ч. і експлуатаційних), можуть бути виділені особливо захисні лісові ділянки. Зокрема, передбачено виділення берегозахисних лісових ділянок шириною 150 – 200 метрів вздовж берегів річок, проте не виписано ознак, за якими можна встановити необхідність виділення таких ділянок. Нормативи ширини ділянки детально

уточнюються з урахуванням місцевих природних умов органами Держлісагентства і погоджуються з органом виконавчої влади з питань охорони навколишнього природного середовища та обласними держадміністраціями. Для таких ділянок встановлюється режим обмеженого лісокористування. Згідно з нормативами виділення особливо захисних лісових ділянок виділяються також і прибережні лісові ділянки (смуги лісів) уздовж берегів річок завдовжки менш як 10 і 25 кілометрів.

Ідея виділення захисних насаджень вздовж річок мала на меті зменшити негативний вплив на водні екосистеми як самих лісоексплуатаційних робіт, так і агрохімікатів з сільськогосподарських полів. Для цього смуги повинні постійно функціонувати і ділянка мучить бути вкрита лісом, характеристики якого дозволяють переводити поверхневий стік у ґрунтовий і очищувати його. Відповідно рубки лісу у них слід заборонити взагалі, або проводити способами і технологіями, які забезпечать збереження стокорегулювальних та кольматувальних функцій.

Проте українські нормативні документи [7, 9] повністю забороняють рубки головного користування лише у берегозахисних ділянках, які відносяться до особливо захисних. У смугах же лісів вздовж берегів вони можуть здійснюватися, у т.ч. і суцільні. І хоча, на відміну від експлуатаційних лісів, тут максимально дозволена площа лісосік не перевищує 1 га і дещо строгіші обмеження щодо ухилу схилів та стійкості ґрунтів, у результаті суцільних рубок і, особливо, наземного тракторного трелювання продукти технологічної і водної ерозій ґрунтів та різноманітні полютанти все ж надходитимуть у водне середовище. Подібні наслідки матимуть і останні прийоми поступових рубок. Таким чином втрачається сенс виділення таких смуг лісу.

Слід вважати нелогічним також те, що особливо захисні ділянки «можуть виділити» органи Держлісагентства – структури, яка здійснює лісозаготівлі, а не фахівці-екологи з природоохоронних відомств.

Нами повидільно проаналізовано лісові ділянки на водозборах річок Орява, Головчанка і Рибник у Бескидах. У 70 – 90 % випадків прибережні лісові смуги як категорія захисності та берегозахисні ділянки не були виділені там, де це вимагається згідно з [4]. На їх місці зустрічаються інші категорії захисності (найчастіше протиерозійні ліси). Можливо, з огляду на однакові вимоги до способів рубки в практично усіх категоріях захисності, прибережні лісові смуги не виділялись. Проте у 35-45 % відсотках до берегів річок впритул підходять власне експлуатаційні ліси з властивими для них способами рубки.

У «Правилах рубок...» передбачено урахування лісистості водозборів при визначенні об’ємів та способів рубок: «... важливими господарськими одиницями екосистемного підходу є водозбори площею до 2 тис. гектарів. На кожному з них повинно залишатися не менш як 65 відсотків вкритих

лісовою рослинністю земель». Проблематичним однак є практичне застосування цієї вимоги, адже площу до 2 тис. га мають також і елементарні водозбори величиною 2 – 5 га і менше. Окрім того, на сьогодні не встановлено приуроченість окремих лісових кварталів і виділів до малих водозборів, а, отже, і не враховується лісистість до і після рубки.

Друга група нормативних документів об'єднує методики розрахунків максимальних витрат води певної забезпеченості у багатоводні фази водного режиму при відсутності матеріалів гідрометричних спостережень. При будівництві гідротехнічних споруд чинним на сьогодні є СНиП 2.01.14 – 83. Проте жодна з наведених у цьому документі формул не передбачає оцінки впливу лісу на максимальні витрати дощових паводків. Одночасно тривалі лісогідрологічні дослідження в Карпатах, зокрема їх українській частині, показали, що при певному поєднанні величини та інтенсивності дощів, попереднього зволоження території на водозборах, що мають різну площу та морфометричні характеристики, стокорегулювальний вплив лісів залежно від породного складу, віку, повноти та розташування на водозборі варіює у широких межах і повинен ураховуватися в гідрологічних розрахунках.

У формулі визначення максимального стоку вод весняного водопілля стокорегулювальна роль лісів оцінюється двічі: через коефіцієнт зменшення під його впливом максимальних витрат та коефіцієнт впливу на шар весняного водопілля шляхом зміни (збільшення чи зменшення) снігозапасів на початок весняного сніготанення. Однак довідкові таблиці побудовані на основі досліджень на півночі рівнинної європейської частини Росії і вони, зрозуміло, зовсім не відповідають гірським умовам Українських Карпат.

НедосконалістьСНиП 2.01.14 – 83 відзначалася також у працях українських гідрологів (Гопченко та ін. 2009). Проте у більшості з цих робіт гірські ліси знову сприймаються як однорідна частина водозбірної площі, що просто відрізняється від інших типів землекористування. При цьому не звертається увага на породний склад, вік, повноту та інші таксаційні характеристики деревостанів.

Наказом №185 Міністерства регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України від 02.07.2014 замість СНиП 2.01.14-83 затверджено ДБН В.2.4-8:2014 «Визначення розрахункових гідрологічних характеристик»з наданням чинності з 01 липня 2015 року. У цьому новому стандарті, на жаль, гідрологічний вплив лісів враховується ще менше: виключений коефіцієнт впливу на снігонакопичення і, відповідно, шар водопілля. У той же час дослідження в Карпатах показують суттєву різницю між водозапасами в снігу під лісами різної породної структури та відкритими площами [Kantor, 1979]. Також, як і в попередньому стандарті, не враховано вплив лісів на максимальні витрати вод дощових паводків.

Однак ДБН В.2.4-8:2014 реально і до сьогодні не є чинними: наказом-Мінрегіонувід 30 червня 2015 року N 149внесено зміни, згідно з якими норми набирають чинності через 90 днів з дня їх опублікування в офіційному друкованому виданні Міністерств, проте до сьогодні вони не опубліковані.

Для зменшення руйнівного впливу повеней, посилення охорони вод у Карпатах, використання гідрологічних функцій лісів та управління ними необхідно вести лісове господарство в горах з врахуванням меж водозборів різних порядків. Вибір водозборів як господарських одиниць при веденні лісового господарства базується на екологічних, гідрологічних, соціально-економічних та організаційних засадах.

З екологічної точки зору господарські заходи в лісі не повинні невідворотно порушувати встановлені зв'язки в водозбірних екосистемах. Важливо є те, що у основі повинен бути не антропоцентричний підхід до збереження довкілля (оберігати природу для сьогоденних потреб людини), а філософія природокористування, що базується на тверезих, науково обгрунтованих засадах сталого розвитку. Тому і на малих водозборах слід оберігати лісорослинні умови, середовище проживання тварин та гідробіонтів.

Для сучасної гідрології (інженерної, лісової та ін.) притаманні розрахунки з врахуванням генезису стоку. Саме в цьому напрямку найповніше можна оцінити гідрологічний вплив лісів та, особливо, його зміну під впливом лісогосподарських заходів. Моделювати ситуації та здійснювати прогнози можна для водозборів різної площі, для різних створів на річці. При подібних розрахунках первинними одиницями виступають елементарні водозбори, або водозбори другого – третього порядків (для річок площею більше ста кілометрів квадратних). Вибір власне елементарного водозбору базується на явищі переходу частини схилового стоку в якісно інший – русловий. Позаяк ліс безпосередньо впливає лише на схиловий стік, найбільш точним було б враховувати його дію, починаючи вже з елементарних водозборів.

Найбільший соціально-економічний вплив гірські річки мають біля населених пунктів (гірських селищ та міст), переважно при виході з гір на передгір'я. Площа їх водозборів становить вже декілька сотень квадратних кілометрів. Наявність біля річки споруд різного призначення вимагає зарегульованості максимального стоку (зменшення витрат весняних водопіль та дощових паводків) для запобігання затопленню і руйнуванню (саме при проходженні повеней суспільство найчастіше згадує про гідрологічну роль лісів). Такі річки, постійно перебуваючи під увагою, потребують природоохоронного управління їх водозборами та взаємного погодження на них господарських заходів всіх природокористувачів, серед яких особлива роль належить лісовим господарствам.

З організаційної точки зору вододіли та водостоки в горах завжди були природними межами. Сьогодні в гірських умовах границі між підприємствами лісового господарства, лісництвами в основному проходять по вододілах. Лісогосподарські структурні одиниці від найдрібнішої (виділу) і до підприємства та навіть об'єднання найчастіше розмежовуються вододілами. Таким чином, навіть існуючий поділ лісових земель на адміністративні одиниці містить в собі елементи "водозбірного господарювання".

Отже українські нормативно-правові акти у частині, що стосується питання «ліс і вода», вимагають доопрацювання на основі сучасних досягнень лісогідрологічної науки, зокрема в карпатському регіоні.Окрім недвозначності обмежувальних вимог, вони повинні містити засади поводозбірного ведення лісового господарства з чіткимвідсиланням до затверджених методик оцінки наслідків проведення запланованих лісогосподарських заходів для формування стоку води в межах водозборів різної величини.

ЛІТЕРАТУРА

1. Chang M. /Forest Hydrology An introduction to Water and Forests. / M. Chang. – BocaRaton, London, NewYork: Taylor&FrancisGrop, 2006. – 474 p.
2. Kantor P. Vliv druhove skladby lesnich porostu na ukladani a tani snehu v horskych podminkach/P.Kantor//Lesnictvi.-N25.-1979.-233 – 252.
3. Аналіз діючої в Україні нормативно-розрахункової бази в галузі максимального стоку дощових паводків / Є. Д. Гопченко, М. Є. Романчук, Г. С. Головатюк [та ін] // Український гідрометеорологічний журнал. – 2009. - № 5. – С. 173 – 178.
4. ДБН В.2.4-8:2014 «Визначення розрахункових гідрологічних характеристик». - Міністерство регіонального розвитку, будівництва та житлово-комунального господарства України, 2014.
5. Кульчицький-Жигайло І.Є. Ліс і повені: чи все так просто?/ І.Є. Кульчицький-Жигайло // Дзеркало тижня. - №32(711).- 30 серпня 2008.
6. Олійник.В.С. Гідрологічна роль лісів Українських Карпат/В.С.Олійник. – Івано-Франківськ:НАІР, 2013. – 232 с.
7. Про врегулювання питань щодо спеціального використання лісових ресурсів [Текст]: Постанова Кабінету міністрів України від 23 травня 2007 р. N 761.
8. Про затвердження Порядку поділу лісів на категорії та виділення особливо захисних лісових ділянок [Текст]: Постанова Кабінету міністрів України від 16 травня 2007 р. N 733.
9. Про затвердження Правил рубок головного користування в гірських лісах Карпат [Текст]: Постанова Кабінету Міністрів України від 22 жовтня 2008 р. N 929.
10. СНиП 2.01.14-83 «Определениерасчетныхгидрологических характерист ик»Государственныйкомитет СССР по деламстроительства, Москва, 1985

A TALAJOK FELVEHETŐ MIKROELEM-TARTALMA ÉS A FÖLDHASZNÁLAT KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK A SZERNYE-MOCSÁR TERÜLETÉN

Ferenc Molnár, Zoltán Csoma, Zsuzsanna Csoma

II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola,
Biológia és Kémia Tanszék, Ukrajna
e-mail: mferi88@kmf.uz.ua

ABSTRACT

The Szernye-mocsár was a great marsh on the territory of the Beregovo district. After the drainage of that marsh it has been used for agricultural utilizing. In our research we analysed the most important attributes of soils and the amount of micronutrients and heavy metals. These lands are covered by highly acidic, usually loamy and argillaceous soils. The amount of humus in these soils is high. The value of available zinc in the arable lands is low. If we want to grow plants that are sensible for the amount of zinc there, we must refill it. The value of copper in sampled soils is enough, except in arable lands. The amount of copper in vineyard soils is higher than the general health value. The value of cobalt in topsoils is high, but it is lower than the general health value. There are nickel and lead in the soils of the sampled lands, but the amounts of these heavy metals is lower than the maximum permitted value. However there are relatively much nickel and lead in the soils of some arable lands and meadows.

Keywords: *heavy metals, soil, micronutrients, marsh, agricultural*

BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

Az egykori Szernye-mocsár hatalmas láp volt, amelynek lecsapolás utáni maradványa Munkácstól délre terül el, Beregszász, Kígyós, Nagybereg, Beregújfalu, Makarja, Bártháza, Fornos, Dercen, Gát és Makkosjánosi települések által határolva [1].

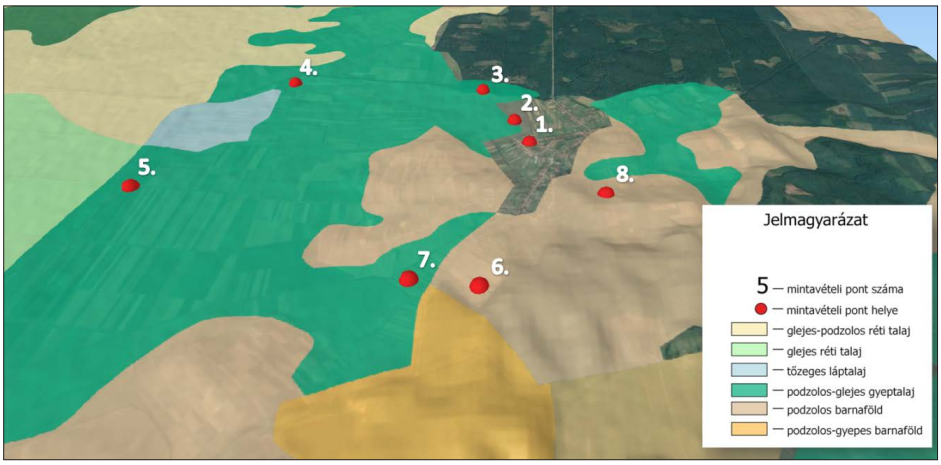
A mocsár lecsapolási munkálatai már 1771-ben elkezdődtek, ám nagyobb részének mezőgazdasági területekké való átalakítására az 1920-as években került sor. A lecsapolás után a mocsári növényzetet mezőgazdasági kultúrák váltották fel [1]. A terület talajainak fejlődését és tulajdonságait elsősorban annak geológiai adottságai, illetve a vízzel való borítottság határozta meg. A csapadékvíz jelenleg is csak addig szivárog le, amíg a vulkanikus tevékenység által kialakított nitrát- és szulfáttartalmú kékes-sárga vízzáró réteghez nem ér. A felgyülemlett víz az említett anionokkal telítődve, károsan hat a kultúrnövényekre. Hatásukat súlyosbítja, hogy a magas agyag tartalmú felsőbb szintek a levegőt is elzárják a mélyebb rétegektől [2].

Az előzetes elképzelések, miszerint a mocsár lecsapolásával kiváló minőségű, magas termőképességű termőföldhöz jutnak, dacára a lecsapolást követő sorozatos talajjavítási kísérleteknek, sajnos nem váltak valóra.

Kutatásunk a Szernye-mocsár keleti pereme területének intenzív mezőgazdasági használatban lévő vagy volt (szántó, kiskert, szőlő), mezőgazdaságilag hasznosított, de nem művelt (kaszáló, rét) és nem mezőgazdasági hasznosítású (erdő) talajaira terjedt ki. Munkánk célja a talajok főbb talajtulajdonságainak, valamint a felvehető réz, cink, kobalt, nikkel, ólom koncentrációja és a talajhasználat közötti összefüggések feltárása volt.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgálandó terület az egykori Szernye-mocsár területének Beregújfalu község mellett elterülő része, valamint a mocsár pereme, ahonnan nyolc darab, egyenként 40 cm mély talajszelvényből vettünk mintát különböző mélységekből, eltérő mezőgazdasági művelésű területekről az adott talajtípus genetikai szintjeinek megfelelően (1. ábra). A mintavételi pontok főbb adatait az 1. sz. táblázat tartalmazza.



1. ábra. ***A vizsgált terület a mintavételi pontokkal (saját szerkesztés)***

A begyűjtött talajmintákat gondosan becsomagoltuk, a terepen azonosító jelzéssel láttuk el, illetve feljegyeztük a mintavételi helyek pontos földrajzi koordinátáit is.

A minták laboratóriumi vizsgálatát a II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola Talajtani és Agrokémiai Laboratóriumában végeztük el.

1. táblázat. ***A mintavételi pontok adatai***

Szám	Talajhasználat	Növénytakaró	Mintavétel mélysége (cm)	Talajtípus
1.	Kiskert	Zöldségnövények	0-20	Podzolos barnaföld
			20-40	
2.	Legelő	Pázsitfűfélék	0-20	Podzolos-glejes gyeptalaj
			20-40	
3.	Erdő	Gyertyános-tölgyes	0-5	Podzolos-glejes gyeptalaj
			5-20	
			20-40	
4.	Kaszáló	Perjeformák	0-20	Podzolos-glejes gyeptalaj
			20-40	
5.	Szántó_1	Kukorica	0-10	Podzolos-glejes gyeptalaj
			10-35	
			35-40	
6.	Szántó_2	Zab	0-15	Podzolos barnaföld
			15-40	
7.	Szántó_3	Burgonya	0-20	Podzolos-glejes gyeptalaj
			20-40	
8.	Szőlő	Bortermő szőlő	0-15	Podzolos barnaföld
			15-40	

A begyűjtött mintákat kiszárítottuk, dörzsmozsárban megtörtük, majd a különböző vizsgálatokhoz szükséges méretű laboratóriumi szitákon engedtük át. A vizsgált paraméterek a következők voltak:

- *a talaj pH-értéke:*

A talaj pH-értékét potenciometrikusan határoztuk meg WTW Multi 350i típusú kombinált mérőműszer segítségével vizes, illetve 1M KCl-os talajkivonatban [3].

- *hidrolitikus aciditás:*

A hidrolitikus aciditás értékét Kappen módszere szerint határoztuk meg, 1 M koncentrációjú nátrium-acetát oldatból (pH 8,2), 1:2,5 talaj:oldat arány mellett. Egy óra rázatás, majd szűrést követően az átlátszó szűrletet fenolftalein indikátor jelenlétében 0,1 N nátrium-hidroxid oldattal megtitráltuk. A hidrolitikus aciditás értékét milligramm egyenértékben fejeztük ki 100 g talajra vonatkozóan [3].

- *Arany-féle kötöttségi szám:*

Légszáraz talajból 50 g-ot porcelántálba mértünk, majd bürettából kis adagokban desztillált vizet adtunk hozzá állandó keverés mellett addig, míg el nem

érte képlékenységének felső határát, amit fonalpróbával határoztunk meg. A bemért talaj tömege és a vizsgálat során fogyott desztillált víz mennyiségéből meghatároztuk az Arany-féle kötöttségi szám értékét [3].

- humusztartalom:

A vizsgált talajok humusztartalmát Tyurin módszerével határoztuk meg. Az előkészítés során a mintából minden szemmel látható növényi és állati eredetű szerves maradványt eltávolítottunk, a talajban lévő humuszt kénsavas káliumdikromát segítségével elroncsoltuk, majd a visszamaradt oxidálószer mennyiségéből kiszámítottuk a talaj szerves szén, illetve humusztartalmát.

Néhány minta esetében a Tyurin-féle módszer alkalmatlannak bizonyult, ezért azokban az izzítási veszteség alapján állapítottuk meg a szervesanyag-tartalmat [3].

- mikroelem- és nehézfém-tartalom:

Kutatásunk során a talajok felvehető cink-, réz-, kobalt-, nikkel- és ólomtartalmát vizsgáltuk. A légszáraz talajmintákat achátmozsárban törtük 2 mm-es maximális szemcseméretig. A növények által felvehető mikroelem- és nehézfémtartalom kivonását az ukrajnai szabványoknak megfelelően ammónium-acetát pufferoldattal (pH 4,8) végeztük, 1:5 talaj:kivonószer arány mellett [5–9]. Egy órás rázást, majd szűrést követően a talajból kioldott fémek koncentrációit Agilent 240 AA típusú atomabszorpciós spektrofotométer segítségével határoztuk meg.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

A talajok kémhatása

A vizsgált terület talajai szinte kivétel nélkül erősen savanyú kémhatásúak. A mért értékek átlaga az 1M KCl-os talajszuszpenzióban pH 4,53 volt, a legalacsonyabb mért adat pH 3,67. Közel semleges (pH 6,99) értéket a kiskertből származó mintában mértünk. A savanyúság mértéke a mélységgel túlnyomórészt csökken.

A vizsgált minták rejtett savanyúságát illetően kissé árnyaltabb képpel találtuk szembe magunkat. A mérési eredményeink alapján elmondható, hogy a kiskert, a szőlő, illetve két szántó talajában — amelyek a vizsgált terület, illetve az egykori láp peremén, egymáshoz viszonylag közelebb helyezkednek el — jellemzően alacsonyabb értékeket mértünk, mint akár az erdő, a legelő, a kaszáló és egy harmadik szántóföld esetén, amelyek az említett két szántótól és egyben a láp peremétől is térben távolabb terülnek el. A legnagyobb rejtett savanyúsággal (28,4 mgeé/100g talaj) a kaszáló talaját jellemezhetjük.

Amellett, hogy a mintaterület talajainak savanyúsága kedvezőtlen hatást gyakorol a mezőgazdasági kultúrák hatékony termesztésére, illetve annak kiküszöbölése költség- és munkaigényes agrotechnikai eljárások elvégzését követeli meg, számottevően megnövelheti egyes toxikus nehézfémeknek a növények számára hozzáférhető koncentrációját is. Ezen elemek mobilitása általában a talajsavanyúság növekedésével fokozódik. A toxikus nehézfémek a tápláléklánc kezdeti

szintjeibe (növények, állatok) beépülve és feldúsulva a tápláléklánc csúcsán lévő ember szervezetére is káros hatással lehetnek.

A talajok fizikai félesége

A vizsgálati terület talajai kötöttség szempontjából elég jelentős változatosságot mutatnak: a homokos vályogtalajtól egészen a nehéz agyag talajokig mindegyik fizikai féleség megtalálható. A legkevésbé kötött a kiskert és azon két szántóföld talaja, amelyek a láp peremén helyezkednek el. A legkötöttebb a harmadik szántóföld, az erdő és a kaszáló (K_A=65-90) talaja.

A talajok szerves anyag tartalma. A vizsgált talajok humusztartalma javarészt 1-5% közé esik. Magas szervesanyag-tartalmat (>10%) állapítottunk meg a kaszáló és azon szántóföld esetében, amely távolabb helyezkedik el a Szernye-mocsár peremétől.

Kiugróan magas (>20%) értéket mértünk az erdő talajának felső 5 cm-es rétegében (2. ábra).

2. ábra. ***Humuszban gazdag felső réteg az erdei mintaterület talajában***

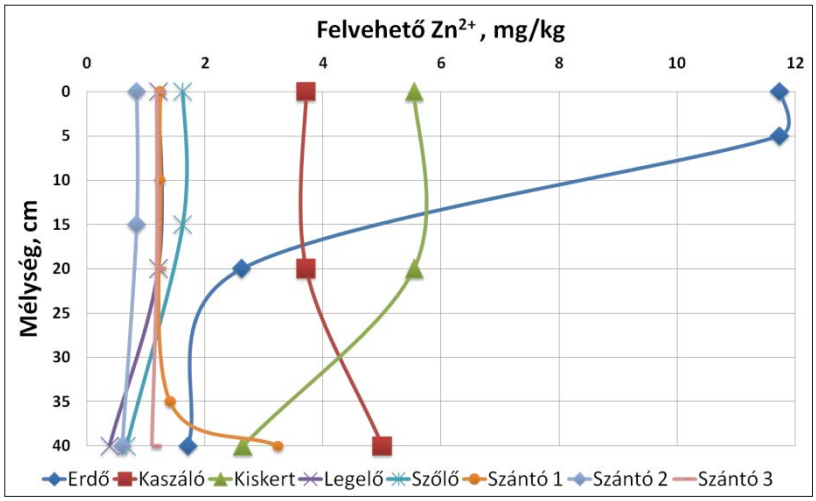
Ennek magyarázata abban rejlik, hogy ebben az erdőrészben történik Beregújfalu szarvasmarha állományának deleltetése. Az állatok az év jelentős részében napi több órát töltenek el itt, miközben szerves trágyával dúsítják a talajt.

A talajok felvehető mikroelem tartalma

A vizsgált terület talajainak mikroelem ellátottsága nagyon változatos képet mutatott.

A talajok jelentős részének — többek között a vizsgált szántóföldek — cink-ellátottsága nagyon alacsony (<1,50 mg/kg), illetve alacsony (1,51-2,00 mg/kg) [11]. Ennek okát abban láttuk, hogy a termesztett növények folyamatosan kivonják a cinket a talajból, míg annak utánpótlása nincs biztosítva. Ezeken a területeken a nem kielégítő cinkellátottságra kevésbé érzékeny kultúrnövények termesztése, illetve a talajok cinkutánpótlása javallott.

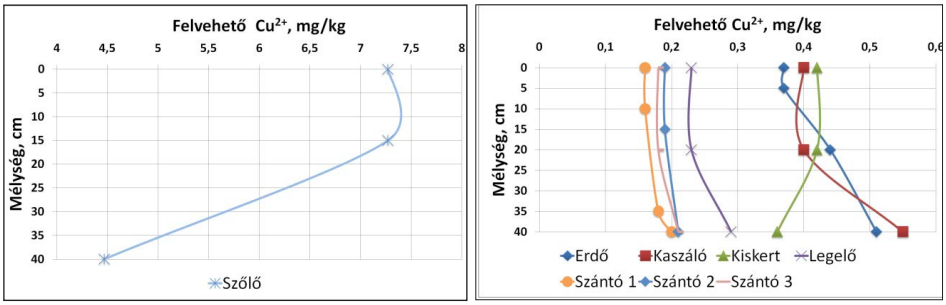
Magas ellátottsági kategóriába (3,10-5,00 mg/kg) sorolható a kaszáló és a kiskert talaja. A legmagasabb értéket (11,73 mg/kg) az erdő talajának felső 5 cm-es rétegében mértük (3. ábra), ahol felhalmozódásában jelentős szerepe van az év egy részében ott deleltetett szarvasmarha állománynak.



3. ábra. ***A felvehető cink mennyisége a vizsgált talajokban***

A növények számára felvehető réztartalmat vizsgálva megállapítottuk, hogy alacsony ellátottsággal (0,16-0,20 mg/kg) jellemezhetőek a mintaterület szántóföldjei, közepesen ellátott (0,21-0,30 mg/kg) a legelő talaja, míg magas ellátottsággal (0,31-0,50 mg/kg) rendelkezik az erdő, a kiskert és a kaszáló talaja (4b. ábra).

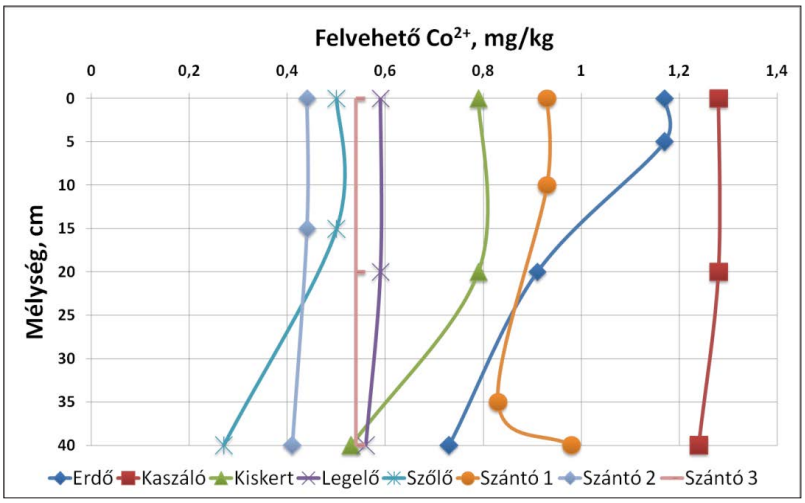
Jóval meghaladja az egészségügyi határértéket (3 mg/kg) a szőlőművelés alatt állt talajok felvehető réztartalma. Ezekben a talajokban 4,47-7,27 mg/kg közötti eredményeket kaptunk, holott 10 éve nem juttattak ki réztartalmú szereket a területre (4a. ábra). A réz mennyisége a mélységgel csökken, ami mintegy jelzésértékkel bír arra vonatkozólag, hogy az említett mikroelem nagy valószínűséggel a különböző fitotechnikai műveletek során került a talajba.



a b

4. ábra. ***A felvehető réz mennyisége a talajban a szőlőültetvény (a) és a többi földhasználat (b) esetében***

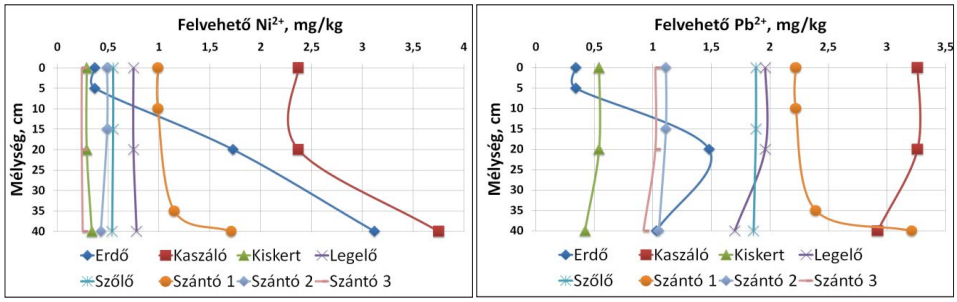
A talajok felvehető kobalttartalma a felső 20 cm-es rétegben 0,44-1,28 mg/kg között változik, tehát mindenütt a nagyon magas ellátottság a jellemző (5. ábra). A legmagasabb értéket a kaszáló talajában mértük, ahol a kobalt mennyisége háromszorosa a legelő talajában mérhetőnek, ugyanakkor ez sem közelíti meg az általános egészségügyi értéket (5 mg/kg).



5. ábra. ***A felvehető kobalt mennyisége a vizsgált talajokban***

Ami a toxikus nehézfémeket — így a nikkelt és az ólmot — illeti, a növények számára felvehető mennyiségük egyik talajban sem éri el az egészségügyi határértéket, ami a nikkel esetében 4 mg/kg, míg az ólom esetében 6 mg/kg [11].

A vizsgált talajok nikkeltartalma 0,24-3,75 mg/kg között mozog. Aggodalomra adhatnak okot a kaszáló talajában feltárt értékek, amelyek 2,37-3,75 mg/kg között változnak (6a. ábra).



a b

6. ábra. ***A felvehető nikkel (a) és ólom (b) mennyisége a vizsgált talajokban***

A növények számára felvehető ólomtartalom 0,34-3,26 mg/kg értékek között változik (6b. ábra). Viszonylag magas felvehető ólomtartalmat mérhetünk a kaszáló (2,92-3,26 mg/kg) és az egykori láp peremétől viszonylag távolabb eső szántóföld talajában (2,22-3,21 mg/kg).

ÖSSZEGZÉS

A Szernye-mocsár egykor hatalmas láp volt a mai Beregszászi és Munkácsi járások területén. Lecsapolása után talaját mezőgazdasági művelés alá fogták, ám az előzetes elképzelések csak részben realizálódtak.

Munkánk során az egykori láp Beregújfaluhoz közel eső részének főbb talajjellemzőit, illetve mikroelem- és nehézfém-tartalmát vizsgáltuk a művelési ágak figyelembevételével.

A laboratóriumi vizsgálatok alapján elmondhatjuk, hogy a mintaterület talajai kémhatásukat tekintve erősen savanyúak, fizikai féleségüket vizsgálva pedig a vályog- és agyagtalajokhoz sorolhatóak. A talajok humusztartalma viszonylag magas.

A vizsgált talajok felvehető cinkellátottsága a szántóföldek esetén alacsony, az erre érzékeny növények termesztése esetén pótlásra szorul.

A mintaterület rézellátottsága a szántóföldek kivételével jónak mondható. Aggodalomra adhat okot, hogy a szőlőültetvények talajában a felvehető réz mennyisége az általános egészségügyi érték fölött van.

A talajok felvehető kobaltellátottsága a felső 20 cm-es rétegben kivétel nélkül magas, az egészségügyi határértéket viszont sehol sem éri el.

A felvehető nikkel és ólomtartalom sehol sem lépi túl a megengedett határértéket, bár mennyiségük egyes szántóföldek, illetve a kaszáló talajaiban viszonylag magas.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Botlik J. (2001): *Volt egyszer egy Szernye-mocsár*, Honismeret 29 (5).
2. Botlik J. (2001): *Volt egyszer egy Szernye-mocsár II.*, Honismeret 29 (6).

3. CSOMA Z. (2009): *Általános talajtan és talajföldrajz gyakorlatok*, PoliPrint Kft., Ungvár.

4. FÜLEKY GY. (szerk.) (1999): *Tápanyag-gazdálkodás*, Mezőgazda Kiadó, Budapest.

5. ДСТУ 4770.2:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук цинку в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з pH 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

6. ДСТУ 4770.5:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук кобальту в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з pH 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

7. ДСТУ 4770.6:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук міді в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з pH 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

8. ДСТУ 4770.7:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук нікелю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з pH 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

9. ДСТУ 4770.9:2007 Якість ґрунту. Визначення вмісту рухомих сполук свинцю в ґрунті в буферній амонійно-ацетатній витяжці з pH 4,8 методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.

10. ПОПОВИЧ І.А. (1969): *Мікродобрива і врожай,* Карпати, Ужгород.

11. ФАТЄЄВ А.І., ПАЩЕНКО Я.В. (szerk.) (2003): *Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України*, КП „Друкарня № 13”, Харків.

12. Публічна кадастрова карта України: http://map.land.gov.ua/kadastrova-karta

МІКРОБНІ БІОСЕНСОРИ ЯК ЕФЕКТИВНИЙ ІНСТРУМЕНТ ДЛЯ ВИСОКОЧУТЛИВОГО ЕКСПРЕСНОГО МОНІТОРИНГУ РІВНЯ ЗАБРУДНЕНОСТІ ДОВКІЛЛЯ ОРГАНІЧНИМИ І НЕОРГАНІЧНИМИ ПОЛЮТАНТАМИ

Л.С. Рєзніченко, С.М. Дибкова, Т.Г. Грузіна

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України,
бульв. Вернадського, 42; Київ, 03142; Україна
e-mail: Reznichenko_LS@mail.ru

ВСТУП

Завдяки властивій живим системам здатності змінювати середовище, яке безпосередньо їх оточує, хімічне аналізування забруднювальних речовин в об'єктах довкілля з використанням класичних хімічних методів не надає повної та точної інформації щодо біодоступної фракції, тобто саме біотоксичної компоненти забруднювачів.

Для одержання інформації щодо можливого впливу забруднювачів на біологічні системи, тобто екотоксикологічних ефектів, необхідним є комплексне дослідження із залученням широкого спектру біологічних методів (ДСТУ ISO 15799:2005). Разом з тим, застосування класичних біологічних методів у тестуванні екотоксичності об'єктів довкілля є тривалим за часом, потребує спеціально навченого персоналу та не завжди характеризується доброю відтворюваністю результатів.

Все це визначає необхідність постійної розробки і впровадження у практику моніторингу рівня забрудненості довкілля нових високочутливих та експресних методів аналізу.

З огляду на це, у світовій практиці моніторингу рівня екологічної безпеки об'єктів довкілля особливе місце сьогодні займає біосенсорний аналіз (Lim, 2015; Park, 2013; Dai, 2013). Саме біосенсорам належить провідна роль серед сучасних біоаналітичних пристроїв, що дозволяють використовувати високочутливі та експресні методи вимірювання вмісту хімічних сполук у зразках.

Поміж усього різноманіття існуючих біосенсорних аналітичних систем особлива увага у практиці екологічного моніторингу об'єктів навколишнього середовища приділяється мікробним біосенсорам (Park, 2013; Dai, 2013).

Серед беззаперечних переваг мікробних біосенсорів як ефективного інструменту моніторингу рівня забрудненості об'єктів довкілля, порівняно із традиційними біологічними і, насамперед, хімічними методами аналізу, слід виділити: експресність; високу чутливість саме до екотоксичної компоненти широкого спектру органічних та/або неорганічних полютантів; простоту

виконання; легкість експлуатації; добру відтворюваність; стійкість до впливу зовнішніх факторів в процесі виробництва; економічність.

Наведені вище переваги пояснюють найбільшу розповсюдженість та популярність саме мікробних біосенсорів як ефективного інструменту екоаналітичної практики.

В Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка розробляється широкий спектр мікробних біосенсорів для експресного високочутливого моніторингу рівня забрудненості різноманітних об'єктів довкілля органічними і неорганічними полютантами.

Як результат фундаментальних досліджень щодо характеру відгуку високоспецифічних як природних, так і сконструйованих бактеріальних штамів мікроорганізмів на присутність полютантів органічної та неорганічної природи розробляється низка сенсорних елементів портативних біосенсорних біолюмінесцентних та БСК-аналізаторів для експресного моніторингу різноманітних об'єктів довкілля.

Окремої уваги заслуговують дослідження, спрямовані на розробку мікробних біосенсорів для експресного аналізу стану ґрунтів сільськогосподарського призначення та сільськогосподарської продукції за показниками забрудненості гербіцидами на основі 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти (2,4-Д).

Мікробний біосенсор для експресного високочутливого моніторингу рівня забрудненості довкілля важкими металами та оцінки загальної екотоксичності

Підхід, використаний у розробленому мікробному біосенсорі для визначення загальної екотоксичності та вмісту важких металів в об'єктах довкілля базується на реєстрації змін інтенсивності біолюмінесценції бактеріальних штамів - компонентів сенсорних елементів під впливом токсичних речовин, присутніх у пробі що аналізується, порівняно з контролем.

У склад сенсорних елементів цього мікробного біосенсору входять мікроорганізми, що володіють природною або індукованою біолюмінесценцією: *Vibrio fisheri* F1, *Photobacterium phosphoreum* B 7071, *Vibrio harvei* Ms1, *Alcaligenes eutrophus* 1239, *Pseudomonas fragi* T2(5) [Tc RZnR lux+].

Відгук сенсорних елементів забезпечується високочутливою та експресною реакцією клітин сенсорного елементу на інтегральну дію токсикантів та може бути зареєстрований біолюмінометром.

Люмінесцентні бактерії характеризуються оптимальним поєднанням різних типів структур, що відповідають за генерацію біопошкоджень, з експресністю, об'єктивним та кількісним характером відгуку цілісної системи. Зокрема, біолюмінесцентні бактерії містять фермент люциферазу, який здійснює ефективну трансформацію енергії хімічних зв'язків життєво необхідних метаболітів у світловий сигнал на рівні, придатному для вимірювань.

Так, на рис. 1 наведено особливості впливу еталонних розчинів трьох важких металів (цинк, кобальт та золото) у різних концентраціях на інтенсивність біолюмінесценції клітин штаму *Photobacterium phosphoreum* B7071 (*lux*$^+$), який було відібрано як перспективний тест-штам для створення сенсорного елементу мікробного аналізатору.

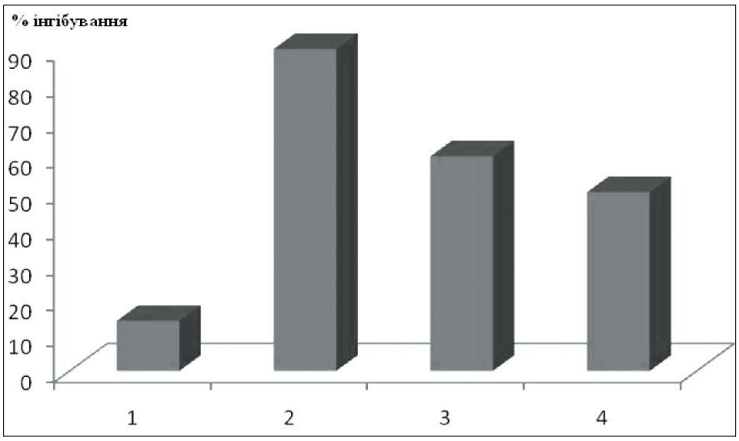


Рисунок 1. ***Ступінь інгібування природної люмінесценції клітин* Photobacterium phosphoreum *B7071 (lux$^+$) іонами важких металів: 1 - іони Au концентрації 0,2 мкг/мл (1,0 мкМ); 2 - іони Au концентрації 0,5 мкг/мл (2,5 мкМ); 3 - іони Zn концентрації 100 мкМ; 4 - іони Co концентрації 100 мкМ.***

Показано, що іони важких металів (Zn, Co та Au) виявляють інгібуючий вплив на біолюмінесценцію клітин досліджуваного штаму. При цьому встановлено, що найбільш виражена концентраційно-залежна здатність інгібувати інтенсивність люмінесценції бактеріальних клітин притаманна іонам золота: чутливість штаму до дії золота в іонному стані у концентраціях 1 та 2,5 мкМ є значно більш вираженою, ніж чутливість до дії іонів Zn та Co у максимально діючих концентраціях - 100 мкМ.

Кінетичні криві гасіння інтенсивності бактеріальної люмінесценції іонами золота при двох різних концентраціях (рис. 2) свідчать про «швидку» кінетику цього процесу: протягом 10 хвилин рівень гасіння біолюмінесценції досягав максимального значення і подальше збільшення часу інкубації не впливало на хід кривих.

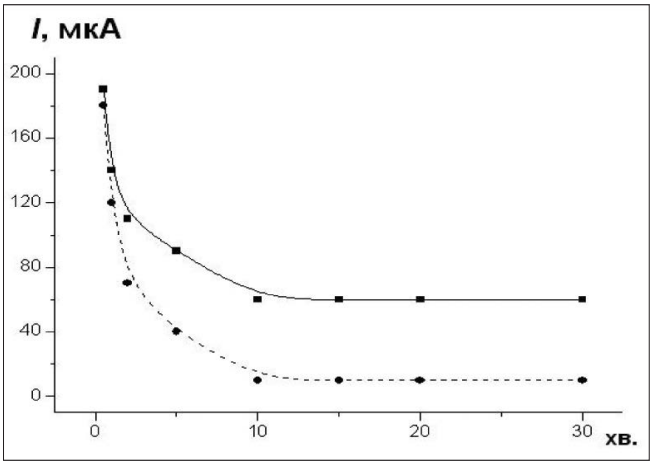


Рисунок 2. ***Кінетика гасіння біолюмінесценції*** **Ph. phosphoreum** ***B7071 іонами золота при концентраціях (мкг/мл): 0,12 (■) та 0,3 (•).***

Дослідження по визначенню вмісту важких металів та рівня загальної екотоксичності у складних багатокомпонентних водних об'єктах було проведено в польових умовах на прикладі зразків природної солоної та прісної води (місце відбору – акваторія ВАТ МК "Азовсталь").

На рис. 3 та 4 наведені результати аналізу проб води, виконаного класичними сертифікованими методами за ДСТУ (визначення вмісту заліза, міді, цинку, марганцю) (дані представлені на рис. 3) та біосенсорним методом з використанням тест-штамів – сенсорних елементів і портативного біолюмінометра (рис. 4).

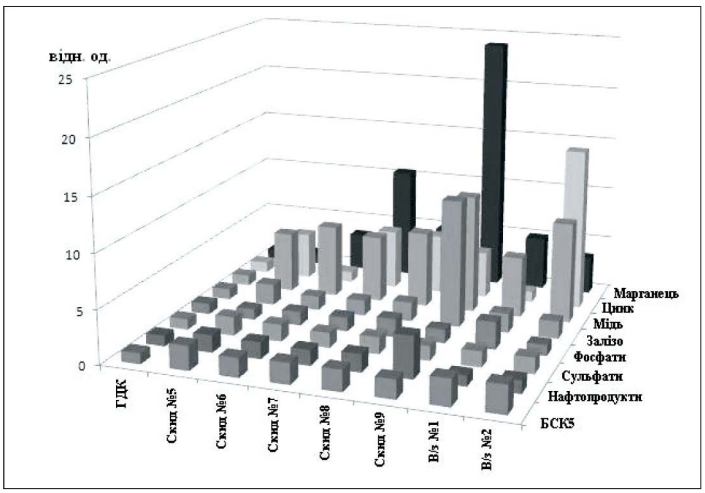


Рисунок 3. ***Дані класичного аналізу (стандартизовані хімічні методи аналізу) рівня забрудненості важкими металами природної та стічної води: місце відбору – акваторія ВАТ МК "Азовсталь".***

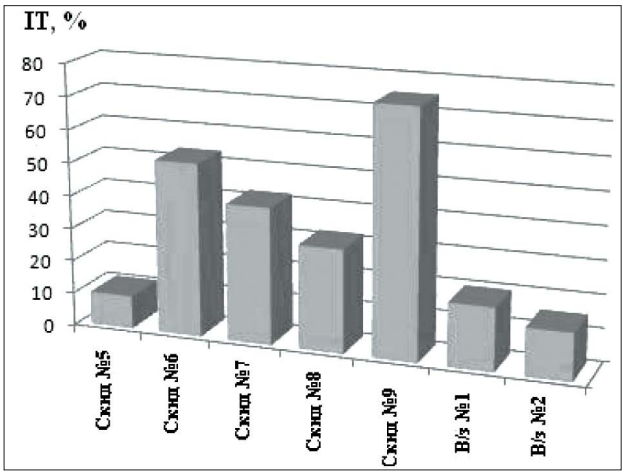


Рисунок 4. ***Дані біолюмінесцентного аналізу рівня забрудненості важкими металами природної та стічної води: місце відбору – акваторія ВАТ МК "Азовсталь".***

Проведені в польових умовах випробування на складних за хімічним складом, багатокомпонентних природних зразках солоної та прісної води засвідчили високу чутливість розроблених сенсорних елементів до вмісту забруднювачів та кореляцію даних щодо вмісту важких металів та рівня загальної екотоксичності у пробах, аналізованих класичними хімічними сертифікованими методами (рис. 3 - наведені дані класичного аналізу вмісту важких металів, перераховані відносно гранично допустимої концентрації (ГДК)) та показниками вмісту важких металів і загальної екотоксичності, визначеними за допомогою біолюмінесцентного аналізатора (рис. 4).

При цьому, на відміну від класичних хімічних методів, тривалість біосенсорного аналізу склала менше 30 хвилин.

Мікробний біосенсор для експресного високочутливого моніторингу рівня забрудненості довкілля органічними полютантами

Сенсорні елементи, розроблені для експресного моніторингу об'єктів довкілля за показниками забрудненості органічними полютантами, являють собою пористі багатошарові пластини або смужки білого кольору, що містять ліофілізований іммобілізат асоціату бактеріальних клітин-деструкторів широкого спектру органічних полютантів: *Pseudomonas fluorescens* B4252, *Pseudomonas fluorescens* B5040, *Pseudomonas* sp. B4251, *Pseudomonas fluorescens* (AC), та *Pseudomonas putida* K.

Їх застосування у біосенсорному аналізі дозволяє проводити експресний моніторинг рівня забрудненості довкілля органічними полютантами (побутовими стічними водами, паливно-мастильними матеріалами, гербіцидами, поверхнево-активними речовинами, тощо).

Бактерії штамів – компонентів сенсорного елементу виділені із ґрунтів та стічної води, забруднених ПАР та ароматичними вуглеводнями, як такі, що володіють високою чутливістю до основних класів органічних забруднювачів: фенольних сполук, поверхнево-активних речовин, ароматичних вуглеводнів, характеризуються широким спектром субстратної специфічності та високою ефективністю їх деструкції.

Штами відібрані в результаті скринінгу бактеріальних культур щодо їх здатності утилізувати основні класи токсичних органічних забруднювачів: поверхнево-активні речовини - ПАР - (аніонні, катіонні та амфотерні), фенол та його похідні.

Метод, що пропонується, базується на визначенні змін респіраторної (дихальної) активності асоціату клітин бактеріальних штамів – високоактивних деструкторів широкого спектру органічних сполук, які складають основу біологічно-чутливого елементу мікробного біосенсорного БСК-аналізатора.

На рис. 5 наведені дані щодо операційної стабільності в умовах довготривалого зберігання сенсорних елементів для експресного біосенсорного аналізу об'єктів довкілля за показниками забрудненості органічними полютантами.

Характеристика	Характеризуючий параметр	Мікробний біосенсор
Операційна стабільність	Стандартне відхилення по 20 послідовним вимірюванням	± 3 %
Стабільність біосенсору	Показник БСК стандартного розчину (МСЗ 0621:2003)	Не менш ніж 8 місяців
Діапазон визначення БСК (з урахуванням розведень)	-	2 – 6000 мг O_2/л
Експресність	Час одного вимірювання	5 – 10 хв.
Речовини, що впливають на точність результату аналізу	-	Бактерицидні речовини, токсичні метали, вільний хлор, високий вміст нітратів

Рисунок 5. ***Операційна стабільність сенсорних елементів в умовах довготривалого зберігання.***

Визначення показника БСК (біологічного (біохімічного) споживання кисню) дозволяє адекватно оцінити рівень забрудненості зразка, що аналізується, органічними полютантами. Класичний метод визначення БСК є довготривалим та громіздким процесом і триває не менше 5 діб. Біосенсорний метод визначення БСК, що пропонується, має суттєві переваги порівняно з існуючим класичним методом, основними серед яких є: експресність (тривалість аналізу – 20 хвилин); висока чутливість до широкого спектру органічних забруднювачів; простота виконання; економічність.

За природою трансдьюсера розроблений мікробний біосенсор експресного моніторингу рівня забрудненості органічними полютантами відноситься до біосенсорів електрохімічного типу: у якості трансдьюсера виступає кисень-чутливий електрод типу Кларка.

Мікробний біосенсор для експресного високочутливого моніторингу рівня забрудненості довкілля гербіцидами на основі 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти

2,4-дихлорфеноксиоцтова кислота (2,4-Д) є одним з найбільш розповсюджених гербіцидів у світі. Водночас, існує значний обсяг інформації щодо випадків прояву її токсичного впливу (USDA Forest service).

Гербіциди на основі 2,4-Д є препаратами вибіркової дії. Вони застосовуються для боротьби з дводольними широколистими бур'янами у посівах зернових культур та злакових трав. Повного знищення бур'янів можна досягти при нормах 2,4-Д 0,4-2 кг/га. Чутливими до дії такого гербіциду є будяк польовий, борщівник звичайний, волошка, гірчиця чорна, біла та польова, грицики, редька біла, лебеда, кропива тощо.

Відомо, що 2,4-Д є регулятором росту з ауксиновою дією таких сільськогосподарських рослин як цукровий буряк, томати, вишня, яблуня, смородина (Мельников, 1995).

Класичним методом хіміко-аналітичного визначення 2,4-Д є метод газорідинної хроматографії (ГРХ) (Чмиль, 1989). Однак, цей метод визначення гербіцидів у ґрунтах та сільськогосподарській продукції є доволі затратним та вимагає висококваліфікованого персоналу.

З огляду на це, для визначення гербіцидів на основі 2,4-Д перспективною виявилася розробка мікробних біосенсорів на основі амперометричного датчика електроду Кларка з використанням як аналітичного сигналу рівня інгібування респіраторної активності (РА) мікробних клітин. Як основу для створення чутливого елементу біосенсора до 2,4-Д використовували бактерії штаму *Pseudomonas* sp.24D, виділеного з ґрунтового мікробного консорціуму, що контактував з досліджуваним гербіцидом протягом трьох місяців (Дибкова, 2014).

Випробування бактеріального сенсорного елементу *Pseudomonas* sp.24D для експресного біосенсорного аналізу гербіцидів на основі 2,4-Д в модельних системах ґрунтів сільськогосподарського призначення та сільськогосподарської продукції засвідчило високу чутливість та наявність прямо пропорційної залежності рівня інгібування респіраторної активності від концентрації 2,4-Д у концентраційному діапазоні 0,008-0,160 мг/мл. При цьому область чутливості до 2,4-Д та область прямо пропорційної залежності рівня інгібування респіраторної активності сенсорного елементу включає межі орієнтовно допустимих рівнів (ОДР) 2,4-Д у ґрунті (0,1 мг/кг ґрунту) та значення максимально допустимих рівнів (МДР) 2,4-Д в сільськогосподарській

продукції (0,02 мг/кг для зерна хлібних злаків та 0,015 мг/кг для зерна кукурудзи). Розроблений сенсорний елемент на основі бактерій *Pseudomonas* sp.24D для експресного біосенсорного аналізу гербіцидів на основі 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти був успішно апробований в Українській лабораторії якості та безпеки продукції АПК при НУБіП України, про що отримано відповідний Акт випробування.

ВИСНОВКИ

З огляду на експресність (час аналізу не перевищує 20-30 хв), високу чутливість саме до екотоксичної компоненти широкого спектру органічних та неорганічних полютантів, простоту виконання, портативність, можливість використання в польових умовах, легкість експлуатації, відсутність складної пробопідготовки, добру відтворюваність та економічність мікробних біосенсорів, що розробляються, вони можуть слугувати високочутливим інструментом експресного моніторингу рівня забрудненості довкілля органічними і неорганічними полютантами та ефективно доповнювати існуючі класичні хімічні та біологічні методи екоаналітичної практики.

ЛІТЕРАТУРА

1. Дибкова С.М., Грузіна Т.Г., Рєзніченко Л.С., Ульберг З.Р. Вісник проблем біології і медицини, Вип.4, Т. 3 (2014), 51-55.
2. ДСТУ ISO 15799:2005 Якість ґрунту. Настанови щодо встановлення екотоксикологічної характеристики ґрунтів та ґрунтових матеріалів.
3. Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р. Пестициды и регуляторы роста растений: Справ. изд., М.: Химия, 1995, 576 с.
4. Чмиль В.Д., Чканников Д.И., Павлова Н.Н., Макеев А.Н. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде. Методические указания по определению 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) в воде, почве, фураже, продуктах питания растительного и животного происхождения хроматографическими методами, М.:Колос, 1989, с.176-182.
5. Dai C., Choi S. Open Journal of Applied Biosensor, 2 (2013), 83-93.
6. Lim J.W. et al. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 3 (2015), Article 61. www.frontiersin.org
7. Park M., Tsai S.L., Chen W. Sensors, 13 (2013), 5777 – 5795.
8. USDA Forest service. 2,4-D Human health and ecological risk assessment.Final report, Arlington, September, 2006, 245 p.

ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ СУЧАСНОГО ВИНОГРАДАРСТВА ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ

О.І. Савіна, К.А. Шейдик, І. Кардкович, Р. Брилінський

Ужгородський національний університет,
кафедра плодоовочівництва і виноградарства
e-mail: profsavina@gmail.com

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Зростаючий антропогенний вплив на навколишнє середовище, його забруднення різними відходами виробництва, поряд з надмірним використання природних ресурсів, стали предметом широкого обговорення і всестороннього вивчення природних ланшафтів Закарпаття. Саме тому метою нашої статті є дослідження сучасних екологічних проблем садівничої зони Закарпаття, як території, яку широко використовують для культивування винограду за інтенсивними технологіми, які стрімко забруднюють екологію, тому необхідний пошук шляхів гармонізації відносин природи і суспільства.

Основними негативними наслідками сільськогосподарської діяльності людини є збідніння і виснаження родючих зкмель, промислове забруднення ґрунтів та інтенсивне освоєння цілинних земель, широке розповсюдження монокультур, застосування азотних і нітратних мінеральних добрив [1].

В таких умовах бездумної експлуатації багатств природи, активної неконтрольованої діяльності людини, виникає питання про існування самого людства, оскільки існує реальна загроза його знищення. Люди поставили себе над природою, забувши, що вони є її частиною і підкоряються її законам. Тож для успішного розв’язання складних екологічних проблем насамперед потрібен перехід до утвердження екологічної свідомості як на індивідуальному, так і на суспільному рівні. Природні ресурси і довкілля як загальнолюдську спадщину треба використовувати з дотриманням принципу рівних прав нинішнього і майбутніх поколінь на доброякісне природне життєве довкілля і достатню кількість і якість природних ресурсів. [2]

Для захисту промислових виноградних насаджень у наш час використовується інтегрована система, що передбачає раціональне сполучення всіх існуючих методів захисту від шкідливих організмів, що стримують їх чисельність й інтенсивність розвитку на економічно не відчутному рівні (нижче порога шкідливості). Але навіть сама розроблена система захисту винограду від шкідливих організмів не може бути постійною як у часі, так і для різних сортів у різних регіонах вирощування.

Останнім часом спостерігається ріст шкідливості хвороб, зокрема епіфітотії мілдью винограду в різних регіонах України. Таке явище прямо пов'язане з безперервною еволюцією паразитизму в біосфері, зміною

кліматичних умов і зміною технології вирощування винограду (дефіциті робочої сили у виноградарській галузі, зменшенні числа агротехнічних заходів щодо догляду за виноградними насадженнями й ін.), погіршенням (через недостатнє фінансування галузі) умов вирощування виноградних рослин. Крім втрати врожаю все це прямо негативно позначається на зимостійкості насаджень і тривалості продуктивного періоду [3].

Удосконалення традиційних систем захисту від хвороб на виноградниках з урахуванням зміни асортименту пестицидів на ринку України, необхідність зменшення використання пестицидів через їхнє подорожчання без зниження ефективності захисних заходів, використання пестицидів нового покоління є актуальним. Достовірний прогноз оптимальних строків використання засобів захисту, науково-обгрунтовані відмови від частини хімічних обробок дають можливість зменшити пестицидне навантаження на виноградниках, попередити виникнення резистентності, різко знизити собівартість вирощуваної продукції, максимально знизити втрати від шкідливих організмів.

Останнім часом все більшого поширення набуває екологічне виноградарство, що включає мінімалізацію використання пестицидів і мінеральних добрив, ощадний обробіток грунту, широке використання органічних решток та органічних компостів, культурне задерніння міжрядь та біологічний захист рослин від хвороб і шкідників. Не менш важливим є ощадне використання агропоненціалу природної родючості грунтів, а для цього необхідно його бережно використовувати.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Облік агробіологічних показників стану виноградних кущів проводили за загальноприйнятою методикою. Вивчення розвитку й поширення хвороб проводили за загальноприйнятою 9-бальною шкалою на листках і 4-бальною – на гронах, аналіз розвитку льоту шкідників за допомогою феромонних пасток. Ефективність препаратів і заходів визначали за чисельністю шкідників до і після обробки кущів і їхньою смертністю.

Маршрутні обстеження в основному застосовують для візуального виявлення заселеності поля тим чи іншим шкідником, ураженості рослин хворобами або встановлення їх територіального чи стадіального розміщення. При цьому на винограднику не завжди підраховують кількість шкідників та уражених хворобою рослин, а відмічають тільки їх наявність. Під час детального обліку визначають щільність шкідника і ступінь пошкодження ним рослин, кількість рослин, уражених хворобою, та інтенсивність Її розвитку, доцільність і методи тих чи інших заходів захисту.

Методом ґрунтових розкопок визначають кількість шкідників, які зимують у грунті й пошкоджують кореневу систему (зимуючі гусениці, кокони,

лялечки). При обліку хвороб визначають поширення, інтенсивність або ступінь ураження і розвиток хвороби.

Поширення хвороби (кількість уражених органів у відсотках) визначають за формулою: П=nx100/N, де: П – поширення хвороби; N – загальна кількість рослин у пробі; N – кількість уражених органів, %.

Інтенсивність, або ступінь ураження рослин, - якісний показник хвороби, Її визначають за площею ураженої поверхні органів, інтенсивністю інших ознак захворювання.

Для оцінки ступеня проявлення хвороби використовують окомірні умовні шкали, специфічні для ряду захворювань, з відповідною кількістю балів або визначають процент поверхні ураженої тканини (органа) облікової рослини.

При складанні балових шкал обліку хвороб дотримують таких градацій:

0 – рослина здорова;

1 – слабке ураження органа або рослини;

2 – ураження середнє, сильно уражені органи не зустрічаються;

3 – ураження середнє, деякі органи уражені сильно;

4 – сильне ураження органів, їх загибель. У виноградниках для обліку шкідників і хвороб на рослинах та в окремих їх органах не завжди оглядають весь кущ, а лише певну кількість бруньок, суцвіть, пагонів, листків, плодів.

Під час обліку шкідників і хвороб у вогнищах визначають їх площу. Процент загибелі рослин на насадженнях обчислюють як середнє арифметичне з процента загибелі по всіх пробних ділянках.

Установити шкідливість та втрати врожаю від пошкодження можна такими методами:

– порівнянням урожаю пошкоджених і непошкоджених рослин;

– визначенням «ненажерливості» шкідника;

– моделюванням пошкоджень (штучне пошкодження).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Погіршення фітосанітарного стану виноградних насаджень останніми роками відбувається внаслідок порушення технології вирощування – спрощення системи основного обробітку ґрунту, незбалансованого внесення мінеральних добрив, невчасне виконання заходів захисту.

Втрати урожаю винограду від шкідників і хвороб в Україні у деякі роки перевищують 50%. На зростання шкідливості патогенних організмів найбільше впливають погодні умови. Не менш важливим є зменшення забруднення навколишнього середовища пестицидами, внесення яких часто не дає ефекту. Тому стоїть гостро питання щодо переходу на ведення виноградарства з одержанням органічно чистої продукції. З цією метою нами проведено скринінг наявних шкодо чинних організмів на виноградниках та аналіз наявних сортів з стійкістю проти шкодо чинних організмів.

Виноградники щорічно пошкоджуються виноградною листовійкою, гроновою листовійкою, дворічною листовійкою, виноградним зуднем (фітоптус), численними видами кліщів, філоксерою. Окремими вогнищами розвиваються різні види совок, п'ядунів, коваликів, хрущів, скосарів, що треба враховувати при вирощуванні молодих насаджень і виноградних розсадників. Найбільш розповсюдженим і небезпечним захворюванням виноградної лози є: мільдью(або несправжня борошниста роса),оїдіуму(борошниста роса), білої і чорної гнилей, чорної плямистості, інфекційного усихання кущів. Останніми роками поширилися грибні хвороби антракноз і альтернаріоз, плямистий некроз.

Крім грибних хвороб поширені бактеріальні, вірусні й інші інфекційні хвороби, які різною мірою пригнічують розвиток виноградних кущів і знижують продуктивність насаджень. Обприскування молодих плодоносних насаджень проти мілдью і оїдіуму, інших грибних хвороб проводять до і після їх цвітіння. З цією метою доцільно застосовувати системні припарати, що забезпечують гарантований захист всіх органів рослини.

Виноградні насадження, що вирощуються на ґрунтах з підвищеним вмістом розчинного вапна, відрізняються наявністю хлорозних кущів, які відстають у розвитку, мають деформовану листову пластинку, недорозвинені суцвіття. При сильному розвитку захворювання кущі гинуть. У липні-серпні листові пластинки виноградних кущів часто ушкоджуються сонячними опіками, які є причиною зниження фотосинтетичної діяльності рослин і їх продуктивності.

Обробку проводять препаратами дозволеними до використання в Україні. Для захисту винограду від шкідників дозволеними для застосування в Україні є Децис-Профі, Актара, Карате Зеон, фуфаноном. Актелік 500ЕС, к.е, Енжіо 247 SC, к.с, Сумі-альфа, к.е, Бі-58 новий, к.е.

Для захисту винограду від таких хвороб як мілдью, оїдіума, чорної плямистості, сірої гнилі використовують препарати контактної дії - Блю-бордо (бордоська рідина), Ровраль. Серед комплексних - Ридоміл Голд МЦ. Препарати системної дії - Топаз, Байлетон. однопроцентний розчин бордоської рідини, Антракол 70 WG в.г, Квадріс 250 SC, к.с, Хорус 75 WG, в.г. Танос, Стробі, Хорус, Тіовіт, Топаз.

При переході на біологічно чисте виробництво слід **застосовувати** біологічний препарат Планриз, вартість якого значно нижча вартості хімічних препаратів і який є екологічно безпечним, містить у своєму складі живі бактерії.

До об'єктів внутрішнього карантину належить американський білий метелик , який останніми роками активно розвивається на виноградниках та бактеріоз винограду (хвороба Пірса) - Xylella fastidiosa Wells et al..

Для виноградної лози серйозну небезпеку становить бактеріоз винограду (хвороба Пірса) - Xylella fastidiosa Wells et al. Від цієї хвороби може коливатися економічний збиток від часткового зменшення врожаю та його якості до повної його втрати. Шкодочинність виявляється також у скороченні довговічності виноградників. Бактеріоз винограду входить до 1-го Списку "Переліку регульованих шкідливих організмів," яких немає на території України, а також до Списку А-1 - карантинних організмів ЕРРО.

Серед проаналізованих сортів винограду адаптованими та найбільш поширеними в Закарпатській області є столові, технічні та ізабельні сорти:

Столові сорти

Мускат таїровський. Столовий сорт дуже раннього достигання. Виведений у 1958 році українським НДІ виноградарства і виноробства ім.Таїрова шляхом схрещування сортів Одеський ранній і Мускат гамбурзький. Районований на Закарпатті з 1989 року. Ягоди чорні з темно-синім відтінком, вкриті густим пруїном. М'якоть з сильно вираженим мускатним ароматом.

Перлина Саба. Дуже ранній сорт виведений в Угорщині. Ягоди жовтувато-зелені, з дуже приємним мускатним ароматом. Шкірка їстивна.

Іршаї Олівер (золотистий ранній). Виведений в Угорщині селекціонером Кочем Паулем щляхом схрещення сортів Пожані білого та Перлина Саба. Ягоди золотистого кольору з мускатним ароматом. Шкірка товста, міцна.

Мадлен Анжевін. Дуже ранній, але мало поширений в умовах Закарпаття сорт. Виведений у Франції. Ягоди зеленувато-білі з золотистим відтінком. Шкірка тонка. М'якуш соковитий, без аромату.

Кардинал. Дуже ранній сорт. Виведений у Каліфорнії (США) Снайдером в результаті схрещування сортів Полум'я Токая і Альфоне Лавале. Ягоди дуже великі, овальні, червоно-фіолетові. Смак ягід приємний, з легким мускатним ароматом.

Королева виноградників (Янтарний). Ранній сорт, виведений в Угорщині Селекціонером Матяшом Яношем шляхом схрещування сортів Королева Єлізавета і Жемчуг Саба. Ягоди дуже великі, різної форми, золотисто-янтарні. Шкірка тонка і досить міцна. Смак ягід приємний, мускатний.

Шасла. Дуже поширений високоврожайний приємний на смак столовий сорт. На Закарпатті та в інших виноградарських районах країни є основним столовим сортом. Виведений в Єгипті. Ягоди середні, овальні, золотисто-зелені з коричневим загаром. У Шасли рожевої ягоди рожеві. У мускатної Шасли присмак мускатний. Шкірка міцна.

Чауш. Ранній столовий сорт, завезений з Туреччини. Ягоди крупні, яйцевидні, овальні, зеленувато-білі з золотистим загаром, мускатним присмаком. Сорт нетранспортабельний, нестійкий до морозів.

Мускат гамбурзький. У світовому сортименті один з кращих за смаковими якостями чорний мускатний гарний на вигляд сорт. Виведений в Англії. Ягоди великі напівовальної форми, темно-синього кольору. М'якуш з сильним мускатним ароматом.

Матяш Янош. Виведений угорським селекціонером Матяшем Яношом схрещуванням сортів Шасла фіолетова і Мускат Оттонель. Це чудовий мускатний столовий сорт високої якості. Ягоди округлі, яскраво-червоні. Накопичують до 18% цукру.

Карабурну (Болгар, Афуз Алі). Походить з Малої Азії (Туреччина). Ягоди дуже великі, зеленувато-янтарні, на смак приємні.

Молдова. Нещодавно завезений сорт молдавської селекції. Виведений способом гібридизації сортів Гузаль Кара і Сейв Віллар 12-375. Ягоди великі, овальні, темно-фіолетові, з густим нальотом на поверхні. Шкірка товста, щільна, м'якуш м'ясистий, простого смаку.

Італія. Сорт виведений в Італії селекціонером Піровано шляхом схрещування сортів Бікан і Мускат гамбурзький. Ягоди крупні, яйцевидно-овальні, жовтуваті. М'якуш із спецмфічним мускатним ароматом. Сорт неморозостійкий, на Закарпатті вимерзає.

Технічні сорти

Трамінер рожевий. Високоякісний технічний сорт. Походить з Південного Тіроля (м.Трамін).Використовується для виготовлення марочного столового вина "Променисте" і десертного вина "Троянда Закарпаття". Служить відмінним виноматеріалом для шампанського. Ягоди дрібні, округлі, яскраво-рожеві, з товстою шкіркою. М'якоть приємного смаку.

Каберне Совіньйон. Один з кращих червоних сортів світового сортименту. Виведений у Франції. Використовується для виготовлення марочного червоного столового вина "Оксамит України", а також червоних десертних вин. Ягоди дрібні, округлі, темно-сині. М'якоть із своєрідним, трав'янисто-пасльоновим смаком. Сік безбарвний.

Бастардо магарацький. Виведений недавно інститутом виноробства і виноградарства "Магарач" шляхом схрещування Бастардо з Сапераві. Використовується для виготовлення марочних десертних і столових вин.

Мускат Оттонель. Ранній високоякісний сорт універсального використання. Походить з Франції. У насадженях області залишились окремі кущі. Ягоди круглі, жовто-зелені з сильним мускатним присиаком.

Рислінг рейнський. Один з кращих технічних сортів винограду. Походить з Німеччини. Використовується для одержання марочних столових вин. Входить до складу шампанських виноматеріалів. Ягоди середнього розміру, круглі, зеленувато-білі із золотистим відтінком на сонячному боці. Шкірка

тонка, прозора, міцна, вкрита коричневими крапками. М'якуш приємного смаку, з тонким ароматом.

Рислінг італійський. Походить з Італії. Використовується для виготовлення марочного столового вина і шампанських виноматеріалів. Ягоди зеленуваті, вкриті чорними крапками.

Сорок років Жовтня. Новий і мало поширений на Закарпатті сорт. Виведений Українським НДІ виноградарства і виноробства ім.В.Таїрова шляхом гібридизації сортів Копчак і Алікант Буше. Ягоди середні, округлі, чорні. М'якуш соковитий з вишневим присмаком.

Леанка. Походить сорт з Угорщини. На закарпатті займає значні площі. Білий технічний сорт. Використовується для одержання столового марочного вина і шампанських виноматеріалів. В насадженнях є Леанка королівська. Ягоди дрібні, з соковитим м'якушем, білі.

Мюллер Тургау. Походить сорт з Німеччини. Виведений шляхом гібридизації сортів Рислінг рейнський та Сільванер. Ягоди жовто-білі з золотистим відтінком, товстошкірі. М'якуш соковитий, приємний на смак.

Липовина (Гарс Левелю). Походить з Хорватії. Високоякісний технічний сорт, використовується для виготовлення десертних і столових вин. Його площі на Закарпатті значно зменшено. Залишились окремі ділянки. Ягоди середнього розміру або дрібні, округлі, зеленувато-білі, при повному достиганні жовтуваті.

Фурмінт. Сорт угорського походження (Токай). Збереглися невеликі площі цього високоякісного, урожайного білого технічного сорту. Використовується для виготовлення столових і десертних вин. Ягоди круглі, зеленувато-жовті.

Мускат пейцький. Сорт виведений в Угорщині. Високоякісний технічний сорт використовується для виготовлення високоякісних десертних вин. Ягоди середньої величини, овальні, при достиганні світло-жовті, вкриті пруїном. М'якоть з добре вираженим мускатним ароматом.

Голубок. Сорт одержаний в Українському НДІ виноградарства і виноробства ім.В.Таїрова від обпилення сорту Північний сумішшю пилку сортів Сорок років Жовтня, Одеський ранній і № 17-54(Алікант Буше х Каберне Совіньйон). Ягоди середньої величини, округлі, чорні з сильним восковим нальотом. М'якоть соковита. Сік інтенсивно забарвлений. Смак приємний з тонами чорної смородини і маку.

Ізабельні сорти

У виноградних насадженнях краю ізабельні сорти займають біля 70 %. Це сорти, які належать до виду Лабруска або гібридів Лабруска з іншими видами винограду. Вони мають специфічний "ізабельний" або "лисиний" присмак. Більшість американських гібридів, що культивуються на Закарпатті,

відзначаються практичною стійкічтю проти морозів, філоксери та мільдью. серед них є сорти які заслуговують уваги за якість винограду.

Делавар рожевий. Один з кращих сортів ізабельної групи. На жаль, чистосортних його насаджень в області дуже мало. Ягоди дрібні, світло-рожеві з міцною шкіркою. М'якуш дуже солодкий, приємний на смак. Сік безбарвний. Сорт дуже хороший для пристінної культури і дачних ділянок. З нього можна виготовляти чудове вино в домашніх умовах. Взагалі сорт технічного напряму, але його можна використовувати і як столовий виноград. Особливо його люблять діти.

Делавар білий. На виноградниках області не дуже поширений. Це гібридний сорт американського походження. використовується як сировина для виготовлення вина і для споживання у свіжому вигляді. Ягоди зеленувато-жовті із золотистим загаром на сонячному боці. М'якуш солодкий, приємного смаку, без ізабельного присмаку.

Отелло. Один з кращих червоних сортів американського походження. В насадженнях Закарпаття, на жаль, немає чистосортних насаджень. Ягоди середньої величини, червоні з пруїновим нальотом. М'якуш з ізабельним присмаком. сік червоний. Дуже хороший сорт для виготовлення червоних вин в домашніх умовах. Сік є добрим барвником вин. Виноград використовується також у свіжому вигляді.

Ізабелла (Вільдер). Займає великі площі. Культивується у всіх господарствах області. Низькоякісний американський сорт. Ягоди чорні з синім нальотом. М'якуш слизистий, з характерним армоматом полуниць. Смак "ізабельний". сік безбарвний. В домашніх умовах з нього виготовляють вино з оргінальним полуничним ароматом.

Серед нових сортів для Закарпаття вивчено та рекомендовано сорт Антей, Первенець та Подарунок та на перспективу – Данко і Цитронний Магарача. Ці сорти потребують всього трьох обприскувань, а європейські сорти слід обробляти – до дев’яти разів на рік. Відповідно, можна відчути різницю як у коштах, так і екологічності саме вітчизняного виноградарства [4,5].

ВИСНОВКИ

Вирішення екологічних проблем Закарпаття при вирощуванні винограду за інтенсивними технологіями має базуватись на розробці науково-обгрунтованого агроекологічного обстеження грунтів, агроманшафтів, моніторингу шкодо чинних організмів, виділення стійких сортів винограду проти хвороб і шкідників, встановлення способів регулювання стану культури з метою збереження продуктивності і якості продукції при мінімалізації пестицидного навантаження.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Тарасова Ю. Виноградарство та виноробство як пріоритетні галузі господарства Ялтинсько-Феодосійської рекреаційної агломерації // Наукові записки ТНПУ. Серія: Географія. № 2, 2005. – Тернопіль.
2. Петров В.С. Деградация почвы под. виноградниками / В.С.Петров, Л.И.Ананьев // Виноградарство и виноделие.- 2001.- №2.- С. 28.
3. Скляр С.І. Екологічні проблеми сучасного виноградарства С.І. Скляр // Вісник аграрної науки.- 2011.- С.44-46.
4. Попович О.І., Любка О.С. Збереження генофонду сортів винограду Закарпатської області // Матеріали міжнародної конференції присвяченої 150-літтю з дня народження В.Е.Таїрова.- Одеса.- 2009.- С.53-54.
5. Любка О.С. Сортоизучение сортов винограда селекции Института «Магарач» в условиях Закарпатской области // материалы международной конференции.- Анапа, 2010.- С. 144-149.

ЧИ ТАК ШКІДЛИВА РОСЛИНА ТЮТЮНУ?

О.І. Савіна, К.А. Шейдик, О.М. Ковалюк

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
shcaroline86@gmail.com

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Рослина тютюну (*Nicotiana*), була і залишається відповідальною за високий відсоток смертності, ніж будь-які інші рослини. На сьогодні куріння тютюну є причиною понад 3 мільйонів смертей за рік в усьому світі, і якщо нинішні тенденції куріння продовжуватимуться, річний відсоток смертності зросте до 10 мільйонів у 2030 році [1]. Додайте до цього смертність від ракових захворювань викликаних саме палінням цигарок і число жертв буде ще вищим. Безсумнівно, що тютюн є першочерговою причиною передчасної смерті і хвороб в світі [2] . А чи насправді так шкідлива сама рослина тютюну, необхідно ще довести шляхом тривалих досліджень, бо на сьогодні сигарети виготовляють не лише із чистого сухого листя тютюну.

Листя тютюну і його дим, під час згоряння проходять через більше 4-х тисяч хімічних речовин [3], найбільш відомим з яких є нікотин, вперше виділений з листя тютюну в 1828 році Поссельтом і Рейманом [4]. Саме нікотин, що надходить до організму у маленьких дозах викликає у курців залежність до вживання тютюнових виробів [5]. Під час паління, тютюновий дим всмоктується слизовою оболонкою і переходить до кожного органу в тілі живої істоти. Мозок і нервова система при цьому стимулюються малими дозами нікотину і зазнають пригнічення при надходженні більших доз [5]. Нікотин збільшує частоту серцевих скорочень і підвищує кров'яний тиск, та може безпосередньо сприяти підвищенню тромбозу і атероми у курців. Проте, нікотинова заміщуюча терапія використовується, щоб допомогти людям кинути палити, так як це замінює багато шкідливих впливів тютюнового диму, наприклад, канцерогенних поліциклічних ароматичних вуглеводнів і N-нітрозо з’єднань; подразнюючі речовини, такі як акролеїн; бензол; формальдегід; аміаку; ацетон; оцтова кислота, і вуглець [3].

Докази того, що тютюн викликає серцево-судинні захворювання та захворювання легенів зайняло декілька сотень років, щоб довести його безпосередній вплив. У 15-му столітті Колумбом вперше було виявлено використання *Nicotiana* корінним населенням в Новому Світі, після цього він доправив рослини до Європи, де вони всі були розглянуті, як потенційні рослини з лікувальними властивостями і *Nicotiana* була використаний для лікування широкого діапазону уражень. Дійсно, у *Nicotiana* була репутація панацеї, і тому вона була названа "святою травою" і "ліками від Бога" [6].

Щоб зрозуміти ентузіазм лікарів щодо цієї нещодавно виявленої рослини, потрібно озирнутися трохи назад.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Існує понад шістдесят видів *Nicotiana*. Крім кількох, які зростають в Австралії [7] більшість з них є представниками корінних народів Америки [8]. *Nicotiana tabacum* (тютюн) в даний час вирощується у комерційних цілях для виробництва тютюну, ймовірно, також американського походження і *Nicotiana rustica* (махорка), інші великі види, які зібрані навколо світу, надійшли з Північної Америки. У 1492 році Колумб знайшов корінних американців які вирощували та вживали тютюн, від якого прагнули отримати певний ефект, але часто використовували для лікування різних недуг. Деякі з моряків Колумба спостерігали за жителями Куби і Гаїті, які палили листя [9], і в майбутньому всі європейські дослідники і мандрівники підтвердили обидва ці спостереження. Назва тютюн була спочатку застосована до рослини помилково. Насправді цим терміном називається тросникова трубка – «tabaco» або «tavaco», з двома відділеннями для ніздрів, яка використовувалася корінними американцями для вдихання тютюнового диму [10]. «*Tobacco*» й сам по собі був під різними назвами «petum, *betum, cogioba, cohobba, quauhyetl, picietl або yietl*», ці найменування іноді з'являлися в людей, які вирощували цю рослину, або у травників [10,11].

Вже у 1492 року Колумб зазначив, що висушене листя провезено людиною в каное біля острова «*Ferdinandina*» як лікарська рослина за її лікарські властивості [9]. У тому ж році, два члени його екіпажу спостерігали за людьми, які на Кубі несли палаючий факел, що містив тютюн і махорку, мета його (як пізніше з'ясувалося) полягала у тому, щоб продезинфікувати і допомогти запобігти захворюванню і втомі [6].

Вдихання тютюну з «*cogioba*» через *tabaco* призводило до втрати свідомості, тому спостерігаючи за такою реакцією Колумб припустив, що ця властивість була використана як анестезуючий засіб для операцій та трепанацій, які були поширені на той час.

Тютюн змішували з вапном або крейдою для використання як зубна паста для відбілювання зубів, як зауважив Ніно і Гуерра в 1500 році і Веспуччі приблизно в той же час у Венесуелі [6]. Ця практика триває і до сьогодні в Індії, де порошкоподібний тютюн або «*masheri»,* втирають в зуби для відбілювання. Тютюн як зубна паста продається комерційно і сьогодні [12].

У 1500 році тютюн вважали панацеєю всіх проблем зі здоровям. Португальський дослідник Педро Альварес Кабрал повідомив про використання трави «*betum»* для лікування абсцесів, свищі, виразки, застарілі поліпи і багатьох інших недуг, і сказав, що ця рослина була названа святою травою через її потужні властивості [6]. Такі повідомлення про медичне використання

тютюну індіанського населення продовжували поширюватися. Наприклад, в 1529 році, іспанський місіонер священик, Бернардіно де Саагун, збирав інформацію від чотирьох мексиканських лікарів про використання тютюну в лікувальних цілях. Він записав, що вдихаючи запах свіжого зеленого листя рослини проходять постійні головні болі. При простудних захворюваннях і катарі, зелені або порошкоподібні листя слід втирати навколо внутрішньої частини рота. Хвороба залоз на шиї може бути вилікувана шляхом розміщення на ній подрібнених розігрітих тютюнових листків змішаних з сіллю [9].

Пізніше почали вважати, що дані про вживання тютюну корінними американцями можуть бути менш надійними, ніж ті, які розміщені в сучасних джерелах, але в 1934 році Фернандо Окаранза довів дієвість застосування тютюну в медичних цілях в Мексиці, до того, в 1519 році він казав що тютюн має протидіарейну, наркотичну та пом'якшуючу дію. Листя тютюну застосовувалися для полегшення болю, у вигляді порошку для полегшення катар і застосовувалися місцево для лікування ран і опіків [6]. Є багато інших даних про лікарські використання тютюну корінними американцями, але вище наведений список є достатнім, щоб вказати широкий діапазон використання [6,9,13] і пояснити, чому мандрівники хотіли завезти рослини і насіння до Європи.

Перші використання тютюну в Європі. У ті дні, коли лікування багатьох захворювань тільки досліджували, випробовували всі види рослин, нові незнайомі рослини з невідомою терапевтичною ефективністю викликали великий інтерес. Так велике хвилювання було, коли Ніколя Монардес, іспанський лікар-ботанік, включив *N. tabacum і N. rustica* в роботу, яка була опублікована в 1570 році, а потім її переклали на англійську мову - *Joyful Newes* винахід з нового світу [14]. Дана стаття містить великий об’єм інформації,якою ми користуємося до цього часу. *Nicotiana* представили безлічі травникам і фармакопеям, яка використовується по всій Європі лікарями, ботаніками, дослідниками, місіонерами та істориками.

Упродовж 1537 і 1559 років у європейських виданнях Європи містились дані про неправильну інтерпретацію значення тютюну і махорки, про перебільшення значення терапевтичного характеру застосування при загальних тілесних недугах, катарі, застуді і лихоманці, як допоміжний засіб для травлення і в запобіганні голоду та спраги, як проносне і як наркотик [13].

Існує деяка невизначеність, як *Nicotiana* вперше набула поширення в Європі. Ймовірно, це був фламандський травник Ремберт Додунс, в Антверпені, який в 1554 році опублікував ранню згадку про *N. rustica*, в його «*Cruydeboeck*», замальованого із зразка рослини [15]. В роботах Доденса згадується про більше як 50-ть видів роду *Nicotiana,* але лише два види було описано на той час - *N. Tabacum*. Тут зазначено основні розбіжності: різний розмір рослин (висота, форма), форма та розмір листків і колір суцвіття. *N.*

tabacum був місцевим для Південної Америки, а *N. rustica* для Індії, Пн. Америки на сході і заході р. Місісіпі та нижче Сх. Канади. Принципу виділенню лише цих двох видів серед інших рослин слугував їх склад: летючі властивості, вміст масел і отруйних алкалоїдів. Лікувальна трава, як раніше називали *N. tabacum i N. rustica* отримала свої англійські назви, коли в 1598 році Флоріо видав свій перший Італьяно-Англійський словник в Лондоні. В ньому він називає італійську *Nicosiana «the herb Tobacco»*, що в перекладі з англійської – трава тютюну, з того часу ця назва закріпилася і дана рослина стала офіційно називатися тютюн. Тоді ж, великий ботанік Каспер Баугін в Германії зробив величезний внесок в ботанічну класифікацію і номенклатуру тютюну, він надав правильні наукову назву групам і різним видам рослини. Він описав чотири види, про два з яких йде мова, тобто, необхідно чітко розрізняти ці два види. Перший звичайний тютюн він назвав *Nicotiana maior latifolia*, на сьогодні нам відомий як *Nicotiana tabacum* і інший вид – *Nicotiana minor (yellow or doubtful herbane)* якому пізніше дали назву *Nicotiana rustica*.

Фучс у Відні включав чотири ілюстрації *N. rustica* і *N. tabacum* в його рослинний ідентифікатор в 1542 році, хоч він і не був виданий [10]. Зображення на рисунку 1 приблизно від 1570 року.

Рисунок 1. ***Перша опублікована ілюстрація Nicotiana* tabacum *за Пеном і Де Л'Обелом, 1570-1571 році (Лондон).***

Примітка. Невелика ілюстрація праворуч картини показує, як індіанці і матроси вдихали копоть Nicotiana яка йде у воронку.

Гербал в цей час описав не тільки рослини, але і їх медичне застосування. Примітним прикладом йому служили ілюстрації 1555 року від

францисканського ченця Андре Теве в Бразилії, де було зображено як дим роздувається на людину з сигари [16]. Стан, що підлягав такому лікуванню пізніше був ідентифікований як «yaws» або фрамбезія- інфекційне захворювання тропічних країн, викликане бактерією, яка вражає шкіру і призводить до утворення дрібних пошкоджень, які при утворенні кірки можуть перерости в глибокі виразки [17]. Він попередив, що куріння цього матеріалу (*petum*) може викликати слабкість і непритомність, і Андре Теве був не єдиним, хто висловлював застереження з приводу безпечності тютюну. Геснер, ботанік, лікар і вчений, проаналізував листя *Nicotiana* і повідомив про їх отруйні якості [18]. Однак багато рослин, які використовувалися у медицині мали подібні токсичні властивості, і в шістнадцятому столітті було кілька захворювань, для яких тютюн був не рекомендованим [19]. Найцікавішим, і, можливо, найбільш переконливим, показання у лікуванні «Noli-me-tanger»- ця назва була дана із-за повільного поширення виразок шкіри [20].

Приблизно в 1560 році, за словами Монардеса, посла Франції в Лісабоні - Жан Ніко, представив трави охоронцям в'язниці, яку він відвідував [14]. Він презентував дану траву *Nicotiana*,як дивну рослину, яка була завезена із Флориди. Надалі посол посадив рослину у своєму саду, де вона росла, окультурювалася і розросталася. На одній із сторінок Нікот було зазначено, що хвороба шкіри «*Noli-me-tanger*», яка проявилася на щоці та проникала до хряща носа прогресувала і допомогло те, що на утвореному синці було нанесено тютюнове листя з вижатим тютюновим соком. Дізнавшись про це, Нікот наказав, щоб лікування тютюном продовжили протягом восьми або десяти днів, і в кінці хвороба «Noli-me-tanger» була повністю вилікувана. Протягом усього лікування Нікот мав прогрес серед пацієнтів, які були під наглядом поважного лікаря короля Португалії, який був переконаний у позитивному результаті. Дане лікування дуже обнадіяло Нікот, тому він почув про двох жінок у Франції, які мали карциному, яку ніяк не могли вилікувати, він надіслав траву королю Франциску II, Королеві та багатьом Лордам двору. Нікот був настільки захоплений і зачарований тютюном, що рослина стала відома, як трава посла або *nicotiana*, за легендою звідси і пішла назва, за допомогою якої ми тепер знаємо її. Нікот використовував її також для лікування батька, у якого були язви на ногах, з якими він боровся 2 роки, але після того як Нікот застосував «*Nicotiana*» зцілення відбулося через 10-12 днів після використання. Аналогічним чином, повне загоєння з застосуванням «*Nicotiana*» було описано після того, як лікування назначене упродовж 8-9 ти днів жінці, у якої обличчя було вкрите стригучим лишаєм, і сину капітана з золотухою (king's euill), які повністю були вилікувані. Також є дані про застосування «*Nicotiana*» на відкриту рану, після того як кухар відрубав собі палець, Нікот приклав шість примочок і рана загоїлася.

Ще існує велика частина науковців, хто ставить під сумнів цілющі властивості «*Nicotiana*» [21]. Лікар Філарет в 1602 році писав про «*Nicotiana*» те, що викликало багато критичних зауважень, особливо що «*Nicotiana*» застосовують не вибірково до всіх хвороб та ще й для всіх вікових груп без певних показань [22]. У 1612 році Воган хоча і заявляє, що «тютюн добре висушений, або у вологому вигляді знімає зубний біль, мігрені і т.д., попереджає, що також він може нашкодити – призвести до залежності [23]. Джон Котта, коментуючи про використання тютюну як панацеї зауважив, що « дана рослина не є благословенням і засобом захисту від всіх хвороб, *Nicotiana* також є монстром і провокатором багатьох захворювань». У 1624 і в 1633 роках Джеймс Харт пише, що надмірне і безладне використання «*Nicotiana*» несе в собі небезпеку та безліч хвороб [25]. Надалі лікарі все частіше покладалися на «*Nicotiana*», як на ліки, але це не допомогло в збереженні його для фармакопеї. Фізик Джон Уеслі, який вперше був опублікований в 1747 році, рекомендував «*Nicotiana*» від отальгії (вушного болю) «вдмухувати дим у вухо», також рекомендував для геморою і епілепсії «застосувати тютюнове листя, занурене у воду упродовж двадцяти чотирьох годин". Дані поради було рекомендовано також в кінці 1847 року.

З 19-го століття відбулося виділення нікотину з листя *Nicotiana*, та в 1828 році [4] медицина ще більше насторожила своє ставлення до тютюну в якості загальновживаного лікарського засобу. У цей час було відомо про вміст у рослині небезпечного алкалоїду. Нікотин стали використовуватися в поодиноких випадках і багато зусиль було затрачено для вимірювання допустимих норм. У 1958 року Сільвете спільно з працівниками [17] переглянув медичну пресу та провів тематичні дослідження тютюнових обробок, які були опубліковані між 1785 і 1860 роками і представив огляд результатів лікування для цілого ряду умов. Згодом Стюварт [13] проаналізував дані 128 випадків і провів розподіл на 97 успішних лікувань (зовнішнє використання - укуси рептилій та комах, істерія, біль, ларингоспазм, неврологія, подагра, для росту волосся, лишай, правець, виразки, укуси гризунів, рани, як респіраторний стимулятор; введення тютюну в пряму кишку – запор, гемороїдальна кровотеча; оральне використання – грижа, малярія, лихоманка, як стимулятор нудоти; у вигляді інгаляції – поліпи), 4 зі смертельними наслідками, 10 отруєнь пацієнтів і 17 інших результатів.

Серед тих, кого хвилювали сумніви був Тодд, в його лекціях в 1849 році зазначено - "Тютюн", заявив він, "без сумніву, зменшує нормальну працездатність мозку, але разом з тим він долає стан страшної депресії. Він також є небезпечним і не керованим засобом [27]. У 19-му столітті були введені нові методи використання та виготовлення «*Nicotiana*» (тютюну і махорки) включали настойки, припарки і нюхальні суміші.

У 20-му столітті та пізніше навіть в двадцятому столітті, терапевтичне використання тютюну повністю не закінчилося. Наприклад, в 1924 році, бальзам виготовлений з обпаленого листя тютюну та змішаний з ланоліном було зроблено для того, щоб осушувати, стимулювати і застосовувати як антисептик для свербежу, стригучого лишаю, мікозу, поверхневих виразок і ран [17]. Крім того, його дезінфікуючі властивості продовжують викликати суперечки. В Новому Світі, який був відкритий Колумбом, тютюновий дим використовувався для запобігання хворобам, тому лікарі шістнадцятого століття застосовували листя, тютюнову мазь або компрес для дезінфекції інфікованих ран. Підчас лондонської чуми 1 665 дітей були проінструктовані для того, щоб палити в своїх класах [28] і в 1882 році в Болтоні, де панувала віспа, тютюн було видано всім жителям робочого класу [29]. Наприклад, в 1889 році анонімом була видана стаття в *British Medical Journal* [30], в якій було визначено експериментальні докази того, що піридин (знаходиться в диму) вбиває мікроби і доказом цьому слугували курці, які менше хворіли дифтерією і тифом, на основі цього прийшли до висновку, що люди, які вживають тютюн швидше за все, будуть стійкішими та здатними сильніше протидіяти інфекціям, ніж ті які не палять. У статті автори рекомендували хворим палити, щоб зробити їх менш уразливими. Анонімна стаття в Lancet [31] була видана в 1913 році і в ній обговорюється про " піридин що входить у тютюновий дим та описуються експерименти, які показують, що тютюн руйнує бацилу холери; але знову ж він попереджає, що куріння тютюну може призвести до певних небажаних ефектів, які зменшують стійкість організму до хвороб.

Пізніше в двадцятому столітті, звернули увагу на захворювання, що впливають на мозок і нервову систему. У 1926 році Мол повідомив, що, коли тринадцять пацієнтів з пост-енцефалітним паркінсонізмом робили підшкірні ін'єкції нікотину, дев'ять показали негайне поліпшення в м'язовій тканині [32]. Він прийшов до висновку, що, хоча користь була лише тимчасовим явищем, "безпосередні результати були безперечними". Порівняльні спостереження полягали в тому, що в трьох дослідженнях випадок-контроль, відносний ризик хвороби Паркінсона був у курців нижчим, ніж у некурців, хоча інші фактори можуть бути дієвими, щоб дати видимий ефект [33]. Дослідження випадок-контроль також припускають, можливість зворотнього зв'язку між курінням сигарет і хворобами [34] Альцгеймера і синдромом Туретта, [35]. Маючи певні застереження лікування тютюном все ж таки застосовується.

На сьогоднішній день вчені виявили можливість використання тютюну з користю для здоров'я після того, як виростили генетично модифіковану рослину в лабораторних умовах, що містить елементи, які могли б зупинити діабет 1 типу. Ця тютюнова рослина містить сильнодіючі протизапальні білки

інтерлейкіну, які можуть допомогти пацієнтам з інсулін-залежним діабетом 1 типу і з іншими аутоімунними захворюваннями. Маріо Пезотті з Університету Верони стверджує, що тютюн - це унікальна знахідка для вчених, оскільки його легко можна трансформувати генетично, а також вирощувати цілі рослини, використовучи при цьому лише одну клітину. .

ВИСНОВКИ

Надто багато очікувань було від *Nicotiana*. Висновком Стюарта в 1860 році було те, що «найкраще, що можна сказати про *Nicotiana* було те, що в багатьох випадках рослина полегшувала біль. У середньовічні часи більшість трав використовувалися лише при певних симптомах та показаннях, в яких була визнана їх ефективність, не для широкого спектра захворювань від головних вошей до геморою, від істерії до правця, як це сталося з *Nicotiana*. Публікації з цього питання свідчать, що нікотин є єдиним активним лікарським компонентом, але різні види *Nicotiana* містять багато різних алкалоїдів, яку мають різну дію на організм.

Листя і сік широко використовувалися для лікування шкірних захворювань. У терапевтичних цілях дозування *Nicotiana* було в значній мірі неконтрольованим. Тому необхідно відкинути забобони про шкідливі наслідки куріння тютюну та махорки і систематично вивчити листя цих двох видів *Nicotiana* для виділення незамінних речовин терапевтичної цінності та зменшити вплив шкодочинного паління у зв'язку із застосуванням різних соусів, консервантів, наповнювачів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Peto R, Lopez AD, Boreham J, Thun M, Heath C Jr, Doll R. Mortality from smoking worldwide. Br Med Bull 1996;52: 12-21.
2. US Department of Health and Human Services. The Health Consequences of Smoking. A Report by the Surgeon General. Rockville, MD: US Department of Health and Human Services, 1982.
3. US Environmental Protection Agency. Respiratory Effects of Passive Smoking: Lung Cancer and Other Disorders: The Report of the US Environmental Protection Agency, Monograph 4. NIH Publication No. 93-3605. US Department of Health and Human Services, 1993.
4. Posselt W, Reimann L. Chemische Untersuchungen des Tabaks und Darstellung des eigenhumlichen wirksamen Principes dieser Pflanze. Geigers Magazin der Pharmazie 1828;24: 138-61.
5. Royal College of Physicians. Smoking or Health. Tunbridge Wells: Pitman Medical, 1977.
6. Dickson SA. Panacea or Precious Bane. Tobacco in 16th Century Literature. New York: New York Public Library, 1954.

7. Feinhandler SJ, Fleming HC, Monahan JM. Pre-Columbian tobaccos in the Pacific. Economic Botany, 1979;33: 213-26.

8. Goodspeed TH. The Genus Nicotiana. Waltham, Mass: Chronica Botanica, 1954

9. Brookes JE. The Mighty Leaf: Tobacco Through the Centuries. Boston: Little, Brown, 1952.

10. Meyer FG, Trueblood EE, Heller JL. *The Great Herbal of Leonard Fuchs: De historia stirpium commentaria insignes, 1542*, Vol 1: Commentary, Vol 2: Facsimile Chapter 5. The Vienna Codex: Leonard Fuchs's Unpublished Herb Book. Stanford: Stanford University Press, 1999.

11. Brookes JE. Tobacco: Its History Illustrated by The Books, Manuscripts and Drawings and Engravings in the Library of George Arents Jr, Vol 1: 1507-1615. New York: Rosenbach, 1937.

12. Charlton A, Moyer CA. Children and Tobacco: the Wider View. Geneva: International Union Against Cancer, 1991.

13. Stewart GG. A history of the medicinal use of tobacco 1492-1860. Med Hist 1967;11: 228-68.

14. Monardes N. *Joyfull Newes out of the New Found World* (English translation by Thomas Hackett). London, 1596. (Section on tobacco reprinted in Economic Botany 1963;17: 83-5).

15. Dodoens R. Cruydeboeck. Antwerp, 1554.

16. Thevet A. Les singularités de la France antarctique, autrement nomée Amerique & de plusieurs Terres & Isles decouvert de notre temps. Antwerp, 1558.

17. Silvette H, Larson PS, Haag HB. Medical uses of tobacco: past and present. Virginia Med Monthly 1958;85: 472-84.

18. Gesner C. Epistolarum medicinalum, Libri 111. Zurich, 1577.

19. Decaux F. L'utilisation du tabac dans la médecine d'autrefois. Acta Phytotherapeutica 1961;8: 66-71.

20. Bennett JP. From noli-me-tangere to rodent ulcer: the recognition of basal cell carcinoma. Br J Plast Surg 1974;27: 144-54.

21. Mullett CF. Tobacco as a drug in earlier English medicine. Ann Med Hist 1940;2: 110-23.

22. Philaretes. Work for Chimny sweepers or A warning for Tabacconists. London: Thomas East for Thomas Bushell, 1602.

23. Vaughan W. Directions for Health, both Naturall and Artificial: derived from the best physitians as well moderne as auncient. London: T Snodham for R Jackson, 1612.

24. Cotta J. A Short Discoverie for severall sorts of ignorant and unconsiderate Practisers of Physicke in England. With Directions for the safest election of Physitian in necessitie. London: William Jones and Richard Boyle, 1612.

25. Hart J. The Diet of the Diseased. London: John Beale for Thomas Allot, 1633.

26. Wesley J. Primitive Physick: or an Easy and Natural Method of Curing most Diseases. London: 1847.

27. Todd RB. The Lumleian Lectures for 1849, delivered at the Royal College of Physicians: On the Pathology and Treatment of Convulsive Diseases. London: Printed from *The Medical Gazette* by Wilson and Ogilvie, 1849.
28. Anonymous. Old beliefs concerning tobacco. Lancet 1902;i: 1266-7.
29. Anonymous. Public Health and Poor Law: Local Government Department: reports of medical officers of health. Lancet 1882;i: 201.
30. Anonymous. Does smoking protect against infection? BMJ 1889;ii: 253.
31. Anonymous. The germicidal properties of tobacco smoke. Lancet 1913;i: 406.
32. Moll H. The treatment of post-encephalitic Parkinsonism by nicotine. BMJ 1926;i: 1079-81.
33. Baron JA. Cigarette smoking and Parkinson's disease. Neurology 1986;36: 1490-6.
34. Graves AB, van Duijn CM, Chandra V, *et al.* Alcohol and tobacco consumption as risk factors for Alzheimer's disease: a collaborative re-analysis of case-control studies. Int J Epidemiol 1991;20(suppl 2): s48-57.
35. Newhouse PA, Hughes JR. The role of nicotine and nicotinic mechanisms in neuropsychiatric disease. Br J Addict 1991;86: 521-6.
36. Koiwai A, Suzuki F, Matsuzaki T, Kawsashima N. The fatty acid composition of seeds and leaves of *Nicotiana* species. Phytochemistry 1983;22: 1409-12.
37. Saitoh F, Noma M, Kawashima N. The alkaloid contents of sixty *Nicotiana* s pecies. Phytochemistry 1985;24: 477-80.

ВМІСТ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ДЕРНОВО-БУРОЗЕМНИХ ГРУНТАХ ПОЛОНИН ЗАКАРПАТТЯ

О.П. Ткач

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
вул. Волошина, 32 Ужгород, 88000, Україна
e-mail: tkachelena84@gmail.com

ABSTRACT

The soil covering of Transcarpathia, which is used for cultivation of crops, is rather heterogeneous as to genetic features of soils. This is mostly caused by the climatic conditions of corresponding natural zones. Brown mountain soils, soddy brown soils, meadow brown soils and mountain meadow soils have originated in mountainous areas on mountain ranges and slopes of different altitude, which are different in terms of mechanical makeup and are well drained. They are characterized by high content of inaccessible humus (in which fulvic acids predominate), acid reaction of soil solution and evident diversity in provision of mobile forms of nourishing chemicals. On the average, the reaction of soil solution is 4,60 pH of a salt solution, in the case of hydrolytic acidity - 4, 28 me/100g of soil, which characterizes them as semi-acidic.

The concentration of heavy metals including Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Ceand Pbin soddy brown soils of the mountainous zone of Thranscarpathia was assessed, and also their distribution in profile of soil horizons.

Totalheavy metal in the soil was determined by the method of mass spectrometery. The samples were extracted by hydrogen peroxide, chlorohydric and azotic acids (ext. p.). Dissolution of the samples was carried out using microwave sample preparation system. Active forms of manganese were extracted by generally accepted extragents: water-soluble extragent – deionized water; free forms of heavy metal – ammonium acetate buffer solution pH 4.8.

According to the quantitative research on determining the gross content of heavy metal, it can be observed that soddy brown soils of the researched region are high content of the Cr, Ni, Mo. Moreover, the humus horizon of the observed region has a very high content of mobile forms ofMn, Cu, Ni, Pb.In this article we propose that in some cases (e.g. Cu and Pb) the high concentrations of soil heavy metal attributed to human activity can be detected at a regional level. While the immense majority of Transcarpathia agricultural land can be considered adequately safe for food production.

Keywords: *soddy brown soils,contentofheavymetals, contamination.*

Останніми роками зріс інтерес до аналізу ґрунтів з точки зору оцінки якості навколишнього середовища. Метою таких досліджень є кількісне визначення шкідливого (надлишкового) вмісту поживних та інших елементів або органічних сполук (Кабата-Пендиас, 2005; Мотузова , Карпова, 2013). В умовах Закарпатського регіону, який характеризується інтенсивною сільськогосподарською діяльністю, спостерігається тенденція що до збільшення площ ґрунтів з високою кислотністю ґрунтового розчину та високим вмістом іонів алюмінію, марганцю і заліза (Фандалюк, Сотмарі, 2004; Фандалюк, Степашук, 2016). Тому дослідження з якісного та кількісного вмісту полютантів, в

тому числі важких металів, а також закономірностей розподілу та поведінки їх у ґрунтовому покриві є важливим та доцільним для належного наукового обґрунтування у відтворенні родючості ґрунтів, оптимізації мінерального живлення, і вирощуванні екологічно-чистої продукції рослинництва.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для розширеного аналізу ґрунту на вміст хімічних елементів було відібрано зразки ґрунту рендомізованим способом на одному рівні за р.м., відстань між точками відбору складала 200-300 м. Географічні координати відбору: 23º30¯ східної довготи, 48º40¯ північної широти. Проби ґрунту відбирались методом «конверту» за всіма генетичними горизонтами, для цього зроблено 4 розтини глибиною 70 см в двократній повторюваності протягом 2012-2013 рр. в І-й декаді вересня. Підготовка їх до аналізу, транспортування і зберігання здійснювали у відповідності з ГОСТ 17.4.3.01- ГОСТ 12071-2000; ДСТУ 4287:2004; ДСТУ ISO 10381-1 – 10381-4:2004.

Визначали валовий вміст та вміст активних форм важких металів (ВМ) методом мас-спектрометрії на емісійному спектрометрі ICP-MS Agilent 7700x. В якості калібрувальних стандартів використовували Fluka Multielement standard solution 5 for ICP. Для визначення валового вмісту екстрагували проби гідроген пероксидом, соляною та азотною кислотою (осч). Розкладання проб проводили за допомогою мікрохвильової системи пробопідготовки Milestone Start D. Активні форми вилучали загальноприйнятими екстрагентами: водорозчинні – деіонізована вода (1-го класу) у співвідношенні 1:10 ґрунт-вода, тривалість обробки 60 хв., вільно рухомі форми важких металів – амонійно-ацетатним буферним розчином рН 4,8. Аналітичні дослідження виконувались в Інституті фізіології рослин і генетики НАН України.

Для виявлення рівня забруднення дерново-буроземних ґрунтів використовували загальноприйняті коефіцієнти Кс – коефіцієнт концентрації та Кк – кларк концентрації за Перельманом (Перельман, 1989). Для розрахунку Кс використовували співвідношення валового вмісту елементу в орному шарі ґрунту до регіональних кларків. Кк визначали за співвідношенням валового вмісту елементу в орному шарі ґрунту до кларку літосфери по Виноградову. Для оцінки міграційних процесів ВМ у ґрунтах гумусового профілю визначали показник міграційної здатності металів (МЗ) за співвідношенням вмісту рухомих форм до їх валового вмісту у %.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІЛДЖЕНЬ

До групи дерново-буроземних ґрунтів, відносяться ті, що утворилися на елювіально-делювіальних відкладах щільних порід на гірських схилах і вершинах, і ті що сформувалися на алювіально-делювіальних відкладах та залягають по долинах гірських річок. Характерна особливість даної групи ґрунтів в тому, що в їх формуванні брали участь два ґрунтоутворюючі процеси

– буроземний і дерновий. Отже, ґрунти мають гумусовий горизонт дернового типу, а глибше профіль – буроземний (Галян, 1969). Дерново-буроземні ґрунти Полонин Закарпаття сформувались на елювії-делювії Карпатського флішу, як залягає на глибині 70-80 см. Ґрунти забезпечені гумусом, що складає в середньому 3,6% і достатньо забезпечені обмінним калієм. Ґрунти даного району відносяться до кислих, pH сольової витяжки в середньому 4,6.

За результатами аналітичних досліджень, які представлені в таблиці, не виявлено перевищення гранично-допустимої концентрації (ГДК) валового вмісту ВМ. Дерново-буроземні ґрунти містять низьку кількість валового марганцю. Середній валовий вміст якого в ґрунті Закарпатського регіону становить 400-600 мг/кг. Максимальний валовий вміст виявлено у мінеральному гумусово-акумулятивному поверхневому горизонті і становить 321 мг/кг, а з переходом до материнської породи зменшується. Виявлено високий вміст свинцю, що становив в середньому 44,4 мг/кг, а в гумусово-акумулятивному горизонті в середньому 54,81 мг/кг, що може бути зумовлено використанням органічних добрив. З переходом до материнської породи вміст свинцю зменшується. Для Карпатської зони є характерним дуже високий рівень свинцю, який досягає 230 мг/кг ґрунту. Коливання вмісту цього елемента складає в середньому 71-84 мг/кг при абсолютних значеннях 39 - 112 мг/кг ґрунту (Фатеєв, 2003).

Дерново-буроземні ґрунти за результатами досліджень добре забезпеченні сполуками цинку, середньо зважений показник якого становить 51,68 мг/кг, а в верхньому гумусово-акумулятивному горизонті 56,10 мг/кг. Розподіл цинку за ґрунтовим профілем має виражений рівномірний характер із зменшенням до материнської породи. Середній показник валового вмісту хрому та нікелю збільшувався с переходом до материнської породи, тому можемо стверджувати, що забезпеченість даними елементами характеризується генезисом даної групи ґрунтів. Таким перерозподілом за ґрунтовим профілем характеризувався вміст міді, кобальту, алюмінію і заліза. Валовий вміст міді становив в середньому 24,1 мг/кг ґрунту. Середній вміст міді у ґрунтах Карпатської зони коливається від 18-31 мг/кг ґрунту, хоча за абсолютними значеннями падає до 5 мг/кг у буроземно-підзолистих ґрунтах Закарпаття (Фатеєв, 2003). Виявлено високий вміст молібдену середній показник якого становив 3,74 мг/кг, який перевищує показник регіонального кларку на 35%.

Дослідження з вмісту таких важких металів як срібло, церій, цезій, рубідій та олово в ґрунтах Карпатського регіону не проводились, тому важко зробити відповідні висновки, щодо їх вмісту в районі відбору проб. Якщо порівнювати з кларками за Виноградовим, то вміст срібла вищий в середньому на 12%, вміст церію та рубідію нижчий на 80%, а цезію на 50%. Вміст олова знаходиться на рівні кларка. Вміст рубідію в середньому за даними з багатьох джерел коливається в межах 20-40, а на кислих породах містить 150 мг/кг. Вміст цезію коливається в межах 2-4 мг/кг, а вміст срібла досягає 40 мг/кг

(Кабата-Пендиас, 1989). Виходячи з даних порівнянь, досліджувані ґрунти містять середній вміст цезію та рубідію, та низький вміст срібла. Про вміст олова в ґрунтах на сьогодні є дуже мало інформації, в стандартних ґрунтових зразках його приблизно 4,5 мг/кг. Діапазон концентрації коливається від від 1 до 11 мг/кг. В ґрунт олово надходить від материнської породи (Кабата-Пендиас, 1989). За результатами даних досліджень середній валовий вміст олова становить 34,09 мг/кг і має виражений рівномірний розподіл за профілем ґрунту. Тому, можемо припустити, що ґрунти досліджень характеризуються високим вмістом даного елементу. Валовий вміст церію становив в середньому 16,2 мг/кг, а вміст його в основних магматичних породах коливається в межах 4-50 мг/кг, тому припускаємо, що вміст даного металу є середнім.

За результатами вмісту рухомих форм (обмінна форма) важких металів як видно з таблиці, дерново-буроземні ґрунти Полонин Закарпаття характеризується високим вмістом нікелю та свинцю, що перевищує показник ГДК на 36 та 66% відповідно.

Порівнюючи отримані дані з узагальненими даними, якими користуються в центрі “Облдержродючість” можемо стверджувати наступне: гумусовий горизонт дерново-буроземів зони досліджень має дуже високу забезпеченість вмістом рухомих форм марганцю, що перевищує показник >20,1, а в перехідному горизонті до материнської породи високий показник забезпеченості; міді, що перевищує показник > 0,51; високу забезпеченість цинком - >3,10 та кобальтом - > 0,21. Спостерігається також тенденція що до значного збільшення вмісту марганцю, міді, цинку та кобальту в перехідному горизонті в порівнянні з гумусовим горизонтом. Можна припустити, що такі коливання можуть бути пов’язані з взаємодією з сполуками заліза, оскільки серед мінеральних компонентів ґрунту, які впливають на рухомість більшість хімічних елементів, значний вплив мають тонкодисперсні глинисті, а також залізисті мінерали (Ильин, 1982; Овчаренко, 1997). Найбільший вміст рухомого марганцю, міді та цинку виявлений в мінеральному гумусово-акумулятивному горизонті і середньо зважений показник становив 52,9; 2,72 та 4,36 мг/кг ґрунту відповідно. Мінеральний гумусово-акумулятивний горизонт специфічний щодо акумуляції біофільних елементів. Тому, високий показник рухомих форм в верхньому гумусовому горизонті пояснюється тим, що накопичення елементів відбувається завдяки кореневій системі рослин, яка зумовлює міграцію біофільних елементів в верхню частину ґрунтового покриву.

Однією з важливих форм сполук ВМ являється водорозчинна, яка характеризує вміст їх в ґрунтовому розчині і дає можливість дослідити міграцію елементів за профілем ґрунту. Фітотоксичність ВМ виявляється як наслідок високого вмісту легкодоступних форм їх у ґрунті (Городній та ін., 2005). Максимальній вміст водорозчинного марганцю, цинку, заліза виявлено в верхньому мінеральному гумусово-акумулятивному горизонті і він

різко зменшується в перехідних горизонтах. Високий вміст водорозчинного алюмінію було виявлено в гумусовому горизонті. Припускаємо, що на високі показники вмісту активного марганцю, міді, цинку вплинули умови навколишнього середовища, а саме кліматичні умови, враховуючи, що проби ґрунту були відібрані в першій декаді осені. Як вже було зазначено в роботах Sparrow and Uren найвищі концентрації водорозчинних та обмінних форм ВМ було виявлено після сухого та жаркого літа в умовах підвищеної вологості кислих ґрунтах (Sparrow, 1987).

Для оцінки технологій за впливом на процеси вертикальної міграції елементів та виявлення рівня антропогенного навантаження визначали коефіцієнт концентрації (Кс). Величина Кс свідчить про активність процесів вилуговування (Кс<1) і накопичення (Кс>1) речовин у генетичних горизонтах ґрунту. Для досліджуваного ґрунту Кс молібдену становить 1,7, а міді 0,9. Кс таких важких металів як марганець, цинк, кобальт, хром нікель, свинець становить менше 1, що вказує на накопичення їх в орному шарі дерново-буроземного ґрунту. Кларки концентрації (Кк), показник відносної поширеності марганцю становить 1,5; свинцю та молібдену становить 2,7 і 2,1, а кадмію і нікелю 1,5 та 1,7 відповідно, що є свідченням високої концентрації даних елементів у відповідній геохімічній системі. Разом з тим, середній валовий вміст приблизно 80% визначених елементів значно нижче їх кларка в земній корі за А.П. Виноградовим (Винаградов, 1957).

Таблиця 1. ***Вміст важких металів в дерново-буроземному ґрунті Полонин Закарпаття, мг/кг (Н, 3-20 см, n=8)***

Елемент	Валовий вміст	ГДК, УДК*	Обмінна форма (ААБ 4,8 pH)	Водорозчинна форма	ГДК, УДК*
Mn	258±1,13 (1,75)	1500,0	27,26±1,81 (26,64)	97,16±3,47 (14,27)	60,0
Cu	24,1±0,87 (10,2)	66,0	1,21±0,3(10,97)	14,05±0,92(6,54)	3,0
Zn	51,68±1,43 (7,81)	110,0	3,56±0,28(23)	13±0,85(17,3)	23,0
Co	8,77±1,98(6,38)	і.в.	0,22±0,02(42,84)	1,44±0,06(13,19)	5,0
Al	14992±18,15(0,34)	і.в.	69,9±1,22(4,92)	1206±38,5(9,03)	і.в.
Fe	13379±215(4,55)	і.в.	21,58±1,8(24,3)	9,3±0,03(0,86)	і.в.
Cr	55,7±1,43(7,38)	і.в.	2,26±0,39(48)	0,54±0,07(37)	6,0
Ni	31,8±0,64(5,8)	40,0	11,25±1,02(24,8)	5,96±1,35(6,7)	4,0
Cd	0,2±0,02(25)	1,0	0,002	н.м.	і.в.
Pb	44,4±0,49(3,1)	65,0	9,66±0,46(13,45)	8,97±1,24(39)	6,0
Mo	3,74±0,04(2,67)	і.в.	0,02	н.м.	і.в.
Ag	0,12±0,006(8,3)	і.в.	н.в.	н.в.	і.в.
Cs	2,07±0,005(0,72)	і.в.	0,34±0,03(26,4)	н.м.	і.в.
Ce	16,2±0,52(8,64)	і.в.	2,21±0,25(31,6)	н.м.	і.в.
Rb	32,37±4,16(33,9)	і.в.	11,9±1,09(25,21)	0,7±0,01(5,71)	і.в.
Sn	34,09±0,84(6,74)	і.в.	0,14±0,006(7,14)	н.м.	і.в.

Примітка: $\bar{x} \pm m\ \bar{x}\ (V,\%)$; н.в. – не виявлено; н.м. – нижче межі кількісного визначення але вище межі виявлення; і.в. – інформація відсутня; ГДК, УДК згідно ГН 2.1.7.020-94, ГН 6229-91, при pH_{KCl} <5,5

Результати визначення вмісту ВМ у ґрунтових профілях дерново-буроземного ґрунту, вказує на те, що такі ВМ як марганець, кобальт, алюміній, нікель, рубідій та церій зосереджені в гумусовому горизонті та верхньому перехідному профілі. При цьому, міграційна здатність цих ВМ у ґрунтах в цілому є відносно не високою і для марганцю складає 28-37%, для кобальту 12-16%, нікелю в гумусовому горизонті 19%, церію 13-16%, рубідію 36% для гумусового горизонту. Міграційна здатність алюмінію, хрому, кадмію, молібдену становить 10%. В цілому міграційна здатність не висока і не перевищує 50%, що є свідченням ендогенного походження цих ВМ за рахунок трансформації ґрунтоутворюючих порід.

Вміст олова в ґрунті досліджень є високим, але міграційна здатність нижче 1%, що свідчить про ендогенне походження. Міграційна здатність цинку, цезію була рівномірною за профілем ґрунту. Вміст свинцю та нікелю перевищує показник ГДК, але за даними міграційна здатність низька, тому можемо стверджувати що високий вміст даних ВМ має ендогенне походження. Розподіл міді істотно відрізнявся від інших ВМ і він зосереджений переважно у гумусовому профілі з вираженою міграцією у глибинні горизонти. Міграційна здатність міді є найвищою 58%, тому припускаємо, що вміст міді в ґрунті району досліджень поряд з ендогенним має екзогенне походження. Останнє може бути зумовлено використанням органічних добрив, оскільки мінералізація органічних решток на другий рік після внесення сприяє зростанню вмісту міді та цинку (Овчарено, 1997).

ВИСНОВКИ

На основі отриманих даних щодо вмісту важких металів в дерново-буроземних ґрунтах Полонин Закарпаття надана оцінка їх екологічного стану, що вказує в цілому на відсутність забруднення. Насиченість важкими металами в рухомій формі має ендогенне походження, та спричинене кислою реакцією ґрунтового розчину, тому досліджувані ґрунти сільськогосподарського значення потребують рекультивації та нових підходів в системі вирощування рослинної продукції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кабата-Пендиас А. Проблеми современной биохимии микроелементов // Рос.хим.журнал. – Москва. – 2005. – Т 24(3). – С. 15-19.
2. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его екологические последствие. – М.: из-во МГУ, 2013. – 305 с.

3. Фандалюк А.В., Сотмарі М.П. Оптимізація використання та охорони родючості ґрунтів Закарпаття // Матеріали всеукр. науково-практичної конф. “Екологічні аспекти охорони родючості ґрунтів і навколишнього природнього середовища”. – Тернопіль. - 2004. – С. 80-87.
4. Фандалюк А.В., Степашук І.С. Родючість ґрунтів гірської зони Закарпаття та перспективи їх використання // Матеріали міжнародної наукової конф. “Охорона ґрунтів та підвищення їх родючості”. – 27-29 липня, с.Яноші. - 2016. – С. 93-95.
5. Перельман, А.И. Геохимия: Учеб. для геол. спец. вузов. 2-е изд., пере-раб. и доп. / А.И. Перельман. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
6. Галян В.Г. Ґрунти Закарпатської області. – Ужгород: Карпати, 1969. – 70 с.
7. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / за ред. А.І. Фатеєв, Я.В. Пащенко. – Харків, 2003. – 73с.
8. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях/ Пер. с англ. Д.В.Гричука и Е.П.Яниной: Под ред. Ю.Е.Саета. - М.: Мир, 1989. - 440 с.
9. Ильин, В.Б. Химические элементы в системе П-Р / В.Б. Ильин, М.Д. Степанова. – Новосибирск: Наука, 1982. – 73 с.
10. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / М.М. Овчаренко. – М.: Высшая школа, 1997. – 290 с.
11. Агрохімічний аналіз. Підручник/ М.М. Городній, А.П. Лісовал, А.В. Бикін та ін./ За ред. М.М. Городнього. – 2-ге видання. – К: Арістей, 2005. – 476 с.
12. Sparrow, L., Uren, N. 1987. Oxidation and reduction of Mn in acidic soils: effect of temperature and soil pH. Soil Biol. Biochem. 19, 143-148
13. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 342 с.

ANTIOXIDANTS AND ENVIRONMENTAL STRESS

Béla Fiser[1,*], *Imre G. Csizmadia*[1,2], *Béla Viskolcz*[1]

[1]Institute of Chemistry, University of Miskolc,
Egyetemváros-Miskolc, Hungary-3515,
[2]Department of Chemistry, University of Toronto,
Toronto, Ontario M5S 3H6, Canada
[*]*e-mail: fiser@uni-miskolc.hu*

Radical History - History of Radicals

Science is full of surprises. Ever since the "radical" concept in chemistry was introduced by Lavoisier in 1789 [1] it was a story of successive rises and decline. In the subsequent century, numerous discoveries have been reported, which convinced the scientists that radicals exist, or are preposterous. Thus, it is not surprising that after a contradictory century, Moses Gomberg's announcement about the synthesis of the first-ever organic radical, triphenylmethyl radical (Figure 1) in 1900 [2] should have been greeted with disbelief and disinterest.

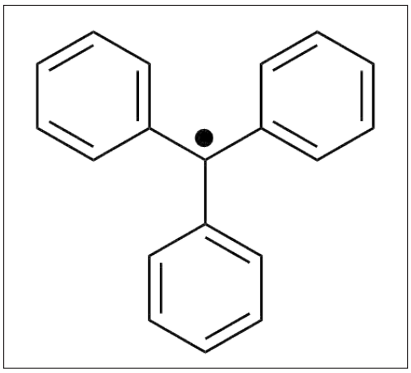


Figure 1. ***Structure of the first synthetic organic radical, triphenylmethyl.***

In that time, at the beginning of the 20th century nobody would have thought what a great significance of the radicals have. The definition of the "radicals" is also changed over the centuries, while it is reached its present form: "Free radicals can be defined as molecules or molecular fragments containing one or more unpaired electrons in atomic or molecular orbitals" [3]. This unpaired electron(s) usually gives a considerable degree of reactivity to the free radicals. The last hundred years was the breakthrough in the radical chemistry and many new things have come to light which indicates that the radicals play an important role in a number of biological processes (defense against infectious agents, ageing, oxidation processes, signaling, response to biotic and abiotic environmental stress etc.) [4,5], without some of which life would be impossible. Besides their role in biology, the radicals are important in combustion, polymerization and atmospheric

chemistry as well [6-8]. From a biochemical point of view the radicals have a kind of duality: in addition to their positive attributes, they can be harmful. The free radical-induced oxidative or nitrosative stress is a significant factor in various diseases such as Alzheimer's disease, Parkinson's disease and carcinogenesis as well [9-11]. Most of the free radicals found in living organisms can be divided into two major groups: reactive oxygen species (ROS, e.g. hydroxyl radical, $HO^{\bullet}$) and reactive nitrogen species (RNS, e.g. nitric oxide, NO). The ROS, as well as RNS, are products of normal cellular metabolism; therefore, free radicals are integral parts of life. For this reason, in living organisms there is a so-called redox homeostasis, a number of mechanisms to regulate the amount of radicals [12,13] to avoid adverse procedures. The negative effects (oxidative or nitrosative stress) of free radicals appear due to the imbalance in the redox homeostasis: when the ROS/RNS are overproduced on one side and a deficiency of enzymatic and non-enzymatic free radical regulators occurs on the other [14]. ROS are represent the most important class of radical species generated in living organisms [15]. Since, molecular oxygen (dioxygen) has a unique electronic configuration and it is also a radical, the aerobic life is inseparable from radicals. For this reason, although free radicals are present in Science only 225 years ago from a historical point of view, but their presence in the living organisms is as old as the evolution of aerobic life. To maintain the balance in all respects is indispensable for life. Therefore, the redox homeostasis is as old as the aerobic life and the free radical regulators are appeared in the early stage of aerobic life.

Radicals, Glutathione & Environmental Stress

A crucial biomolecule in free radical regulation is the linear antioxidant glutathione (γ-L-glutamyl-L-cysteinyl-glycine), denoted as GSH (Figure 2) [16-18].

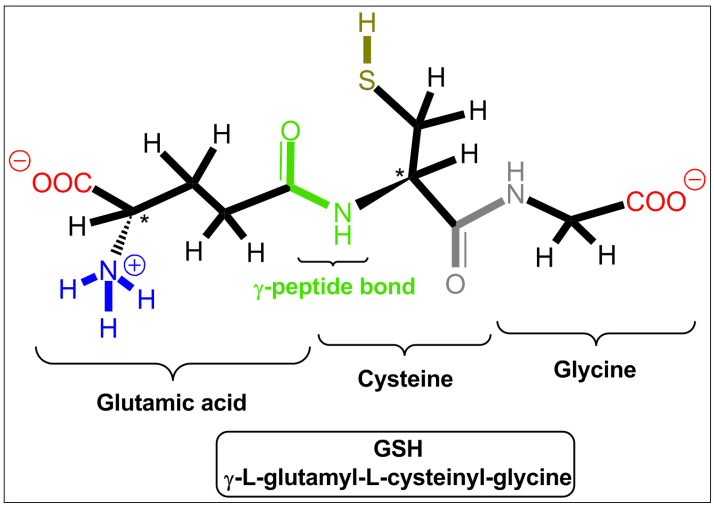


Figure 2. ***Glutathione (GSH) and its building blocks (glutamic acid, cysteine and glycine).***

It is essential in a number of biochemical processes in living organisms, including repair of oxidative damage and defense of the central nervous system against free radicals [16-18].

Microorganisms are constantly challenged by a variety of environmental stresses, including nutrient limitation, heavy metals, elevated temperature, acidity and high osmolarity, both of which can be responsible for ROS generation [19]. The generated reactive oxygene species can induce elevated glutathione levels in different cell compartments which can be used as a marker of environmental stress [20].

Glutathione Analogues

Not only the glutathione, but in rather different organisms, different GSH analogues are also exist and can operate and perform the same antioxidant function [18]. Therefore, it is important to study the physical-chemical properties of glutathione and its analogues as well.

Different GSH analogues were studied using computational chemical tools. X-H (where X can be C, N, O, or S) bond dissociation energies were calculated and the antioxidant capacities of GSH and its analogues were measured and compared. The structural features of the GSH and its analogues were also compared and correlated with their antioxidant activity.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank László Müller and Máté Labádi for the administration of some of the computing systems (Department of Chemical Informatics, Univesity of Szeged) used in this work and the Hungarian HPC infrastructure (NIIF Institute) for allocating additional computational resources. BF thanks the financial support from the National Talent Programme (Project ID: NTP-NFTÖ-16-1098). Furthermore, the generous support from the University of Miskolc is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Lavoisier, A. L. *Traité Élémentaire de Chimie,* 1st ed.; Cuchet: Paris, 1789.
2. Gomberg, M. An Instance of Trivalent Carbon: Triphenylmethyl. *J. Am. Chem. Soc.* 1900, *22* (11), 757–771.
3. Halliwell, B.; Gutteridge, J. M. C. *Free Radicals in Biology and Medicine*; Gutteridge, J. M. C., Ed.; Oxford University Press, 1999; Vol. 10.
4. Gutteridge, J. M.; Halliwell, B. Free Radicals and Antioxidants in the Year 2000. A Historical Look to the Future. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2000, *899*, 136–147.
5. D'Autréaux, B.; Toledano, M. B. ROS as Signalling Molecules: Mechanisms That Generate Specificity in ROS Homeostasis. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 2007, *8* (10), 813–824.
6. Westbrook, C. K.; Dryer, F. L. Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.* 1984, *10* (1), 1–57.

7. Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. Controlled/living Radical Polymerization. *Mater. Today* 2005, *8* (3), 26–33.

8. Stockwell, W. R.; Lawson, C. V.; Saunders, E.; Goliff, W. S. A Review of Tropospheric Atmospheric Chemistry and Gas-Phase Chemical Mechanisms for Air Quality Modeling. *Atmosphere (Basel).* 2011, *3* (4), 1–32.

9. Koutsilieri, E.; Scheller, C.; Grünblatt, E.; Nara, K.; Li, J.; Riederer, P. Free Radicals in Parkinson's Disease. *J. Neurol.* 2002, *249 Suppl*, II1–II5.

10. Barnham, K. J.; Masters, C. L.; Bush, A. I. Neurodegenerative Diseases and Oxidative Stress. *Nat. Rev. Drug Discov.* 2004, *3* (3), 205–214.

11. Valko, M.; Rhodes, C. J.; Moncol, J.; Izakovic, M.; Mazur, M. Free Radicals, Metals and Antioxidants in Oxidative Stress-Induced Cancer. *Chem. Biol. Interact.* 2006, *160* (1), 1–40.

12. Yasui, K.; Baba, a. Therapeutic Potential of Superoxide Dismutase (SOD) for Resolution of Inflammation. *Inflamm. Res.* 2006, *55* (9), 359–363.

13. Meister, A. Glutathione-Ascorbic Acid Antioxidant System in Animals. *J. Biol. Chem. Ed.* 1994, *269* (10), 9397–9400.

14. Valko, M.; Leibfritz, D.; Moncol, J.; Cronin, M. T. D.; Mazur, M.; Telser, J. Free Radicals and Antioxidants in Normal Physiological Functions and Human Disease. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* 2007, *39* (1), 44–84.

15. Miller, D.; Buettner, G.; Aust, S. Transition Metals as Catalysts of "Autoxidation" Reactions. *Free Radic. Biol. Med.* 1990, *8* (4), 95–108.

16. Fiser, B.; Szőri, M.; Jójárt, B.; Izsák, R.; Viskolcz, B.; Csizmadia, I. G. Antioxidant Potential of Glutathione - A Theoretical Study, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 11269-11277.

17. Fiser, B.; Jójárt, B.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. Glutathione - Hydroxyl Radical Interaction: a Theoretical Study on Radical Recognition Process, *PLOS ONE* 2013, 8(9), e73652.

18. Fiser, B.; Jójárt, B.; Szőri, M.; Lendvay, G.; Csizmadia, I. G.; Viskolcz, B. Glutathione as a Prebiotic Answer to α-Peptide Based Life. *J. Phys. Chem. B* 2015, *119* (10), 3940–3947.

19. Riccillo, P. M.; Muglia C. I.; de Bruijn F. J.; Roe A. J.; Booth I. R.; Aguilar O. M. Glutathione Is Involved in Environmental Stress Responses in Rhizobium tropici, Including Acid Tolerance. *J. B.* 2000, *182* (6), 1748–1753.

20. Tausz, M.; Sircelj, H.; Grill, D. The Glutathione System as a Stress Marker in Plant Ecophysiology: is a Stress-Response Concept Valid? *J. Exp. Bot.,* 2004, *45* (404), 1955–1962.

ANTIBIOTIC SENSITIVITY PATTERN OF CLINICAL ISOLATES BACTERIA IN THE CHILDREN IN THE KYIV PEDIATRIC INFECTIOUS DISEASES HOSPITAL

Y.O. Grechukha, O.I. Tkachuk, O.V. Vygovska, M.Y. Linnyk

Bogomolets National Medical University
Peremohy Avenue 34, Kyiv, Ukraine, 01601
e-mail: Hrechuha3@e-mail.ua; oksana.vygovska@nmu.ua; olga3271@ukr.net

BACKGROUND

It has been 89 years since the moment when Sir Alexander Fleming first noticed that one Staphylococcus aureus bacteria strain was contaminated Petri dish with a Penicillium notatum fungus, and that the colonies of staphylococci had been destroyed immediately, whereas other staphylococci colonies farther away were in its original condition. Fleming grew the mould in a pure culture and found out that it had produced the substance that killed a number of disease-causing bacteria – penicillin. Worth mentioning, that Fleming continued his research and used penicillin as a external surface antiseptic, because it was difficult to isolate the antibiotic agent that would be suitable enough for human use not being a biochemist. In the 1940s, his work was continued by pharmacologist Howard Florey and biochemist Ernst Chain, and in 1945 the Nobel Prize in Physiology or Medicine was awarded jointly to Sir Alexander Fleming, Ernst Boris Chain and Sir Howard Walter Florey "for the discovery of penicillin and its curative effect in various infectious diseases" [1]. According to Sir Alexander Fleming's speech at the Nobel Banquet in Stockholm: “It may be that while we think we are masters of the situation we are merely pawns being moved about on the board of life by some superior power» [2].

It seemed that infectious diseases will be eliminated once and for all. Success in reduced morbidity and mortality from infectious diseases during the 20th century led to the complacency of people and slowed the pace of new research in the treatment of infectious diseases caused by bacteria [3].

The rapid emergence of resistant bacteria is occurring worldwide, endangering the efficacy of antibiotics, which transformed medicine and saved millions of lives [4-9].

The first reports about the discovery of antibiotic-resistant strains appeared soon after the discovery of most antibiotics. Resistant strains of Staphylococcus aureus were found already in 1948 [10], penicillin-resistant pneumococcus was indentified in 1967 [11].

The World Health Organization recognizes the struggle against antibiotic resistance as one of prime task and notes all the critical position today [12]. It requires funding in excess of £ 1,5 billion in next 10 years to test and develop alternative means of antibiotics [13].

Unfortunately, in Ukraine there is a small number of legal documents that dedicated to infection control today.

INTRODUCTION

We aimed to perform statistical analysis of antibiotic sensivity of bacterial infectious agents in the children in the Kyiv Pediatric Infectious Diseases Hospital, the clinical base of the Department of Pediatric Infectious Diseases of the A.A. Bogomolets National Medical University between years 2012-2016.

MATERIAL AND METHODS

Information about the state the sensivity of infectious agents to antibiotics in the children with different infectious diseases in the period from 2012 to 2016, was received according to data from laboratory journal of Kyiv Pediatric Infectious Diseases Hospital, the clinical base of the Department of Pediatric Infectious Diseases of the A.A. Bogomolets National Medical University between years 2012-2016.

The state) of sensitivity to various antibacterial agents (was) carried out according to the The Law of Ukraine of 5 April 2007 №167 "On approval of guidelines" Determination of the sensitivity of microorganisms to antibiotics "" in order to implement the main provisions of the “WHO Global Strategy for Containment of Antimicrobial Resistance” reduce the prevalence of resistant antibiotics microorganisms, particularly in health care settings; reducing morbidity and mortality from infectious diseases caused by resistant strains, ensuring effective antimicrobial therapy, improved methods of determining microbial resistance to antimicrobial drugs used in health care institutions of the country, and harmonizing them with international requirements was ordered to provide the use of standardized methods by subordinated health institutions for determining antibiotic resistance, conducting systematic analysis of the spread of strains resistant to antibiotics, infections etiological structure and levels of resistance pathogens in health care settings according to methodical instructions approved by different profiles.

The method of serial dilutions had been used for years to determine the sensitivity of microorganisms to antibiotics. The method of serial dilution is based on the direct determination of minimum inhibitory concentration (MIC) of antibacterial drugs. MIC is the concentration of drug that inhibits visible growth of a microorganism investigated in broth culture or in dense environments.

The main stages of testing. To study antibiotic sensivity microorganism, regardless of research method, you must consistently perform the following steps:

- Prepare nutritious environment;
- Prepare a suspension of microorganisms to study (in this case the concentration shall be 1.5 x 10 colony forming units /cubic centimetre that under visual control meets the standard for turbidity 0.5 McFarland [14]);
- Put slurry microorganisms into the nutritious environment;

- Preparation of solutions by serial dilutions of antibiotics:

$$m\ AB\ (mg) = \frac{C\ (g/cm^3)\ \times\ V(cm^3)}{\mathrm{A}\ (AB\ in\ g/cm^3)}$$

where:

m AB - theoretical weight of antibiotic;
C - concentration of antibiotic that required;
V - volume of the solvent to dissolve the theoretical weight;
A – activity of antibiotic (active compound contained in the substance);

Incubate the bacteria for specified period of time under appropriate temperature parameters after the addition of antibiotics.

Records of the results and their interpretation, formulation of recommendations for treatment [15-17].

RESULTS

The antibiotic susceptibility of bacterial infectious agents in the children with different infectious diseases was analyzed at the period from 2012 to 2016, the data was received according to laboratory journal of Kyiv Pediatric Infectious Diseases Hospital, the clinical base of the Department of Pediatric Infectious Diseases of the A.A. Bogomolets National Medical University. The number of patients – 498. Females (61%) were more infected than males (39%). Age: from 1 month to 18 years old.

Patient samples were was isolated pathogen, including: a smear of the throat (41%), feces (17%), dab with a nose (13%), urine (10%), breast milk (6%), blood (2%), phlegm (2%), dab discharge from the eyes (1%) of the ear swab (1%), discharge from the wound (0.5%), dab with skin, umbilical, vagina, teeth, and cerebrospinal fluid (other 6.5%).

The interpretation of sensitivity was carried out according to the The Law of Ukraine of 5 April 2007 №167 "On approval of guidelines" Determination of the sensitivity of microorganisms to antibiotics "": Application in a tables materials [17]. For each bacterial agent were noted the criteria for determining individual sensitivity, thresholds diameter growth inhibition zones (mm) and MIC antibiotics. It should be noted that each antibiotic (even when one group of drugs) has its own indexes content in the disc (ICG), the diameter of growth inhibition zone (mm) and the MIC. Results indicators growth inhibition zone diameter and minimum inhibitory concentration is regarded as 1 - rezystenti; 2 - moderately resistant \ sensitive; 3-sensitive.

The standard set in the laboratory consisted of the following antibiotics: cloranfenicol, benzylpenicillin, ampicillin, oxacillin, carbenicillin, cefazolin, cefotaxime, ceftriaxone, cefoperazone, ceftazidime, cefalexin, cefuroxime, polymyxin, co-amoxiclav, vancomycin, lincomycin, erythromycin, azithromycin,

rifampicin, gentamicin, amikacin, netilmicin, ciprofloxacin, ofloxacin, imipenem, meropenem, tetracycline, furazolidon, furazidin, nalidixic acid, doxycycline.

Following bacteria were isolated in analyzed material: Staphylococcus aureus (66%), Streptococcus pneumoniae (1%), Klebsiella pneumoniae (5%), Streptococcus pyogenes (15%), Staphylococcus saprophyticus (0,2%), Enterococcus faecalis (3%), Escherichia coli (3%), Haemophilus influenzae (0,2%), Shigella sonnei (0,2%), Streptococcus viridans (0,2%), Pseudomonas aeruginosa (0,8%), Citrobacter (0,2%), Staphylococcus epidermidis (0,8%), Proteus vulgaris\mirabilis (0,6%). It should be noted, that the above pathogens are mostly "typical" and planted on simple nutrient media. Other bacteria that require specific measures to identify were not considered in this analysis.

Other infectious agents - fungi of the genus Candida (3,8%). Among all investigated fungi of the genus Candida all were not sensitive to fluconazole, ketoconazole, nystatin, amphotericin B.

Antibiotic susceptibility of bacterial was analyzed that was more frequency above other – S.aureus – 66%, Str.pyogenes – 15%, Kl.pneumoniae – 5%; and antibiotics that are often applied to specific pathogens (according to recommendation) (Table 1, Table 2, Table 3).

The insensitivity pattern to clinical isolates of S.aureus in the children to the following antibiotics: cloranfenicol - 52%, benzylpenicillin - 57%, ampicillin - 65%, oxacillin - 84%, cefotaxime - 22%, ceftriaxone - 21%, cefoperazone - 14%, ceftazidime - 32%, cefuroxime - 6%, vancomycin - 27% azithromycin - 48%, rifampicin - 40%, amikacin - 18%, ciprofloxacin - 18%, ofloxacin - 36%, imipenem - 7%, meropenem - 24% (Table 1).

Table 1. ***Antibiotic sensitivity and resistance pattern of S.aureus***

Antibiotic	Number of use	Sensitive, n	Resistant, n	Moderatey, n	Resistant, %
Cloranfenicol	23	9	12	2	52
Benzylpenicillin	26	8	15	3	57
Ampicillin	229	48	150	31	65
Oxacillin	203	13	171	19	84
Cefotaxime	108	66	24	18	22
Ceftriaxone	141	82	30	29	21
Cefoperazone	195	142	28	25	14
Ceftazidime	146	64	48	34	32
Cefuroxime	107	72	7	28	6
Vancomycin	83	50	23	10	27
Azithromycin	25	7	12	6	48
Rifampicin	108	56	44	8	40
Amikacin	102	58	19	25	18
Ciprofloxacin	172	106	31	35	18
Ofloxacin	158	52	57	49	36
Imipenem	54	43	4	7	7
Meropenem	41	29	10	2	24

The sensitivity pattern of S.aureus to the following antibiotics: cloranfenicol - 39%, benzylpenicillin - 30%, ampicillin - 20%, oxacillin - 6%, cefotaxime - 61%, ceftriaxone 58%, cefoperazone - 72%, ceftazidime - 43%, cefuroxime - 67 % of vancomycin - 60% azithromycin - 28%, rifampicin - 51%, amikacin - 56% ciprofloxacin - 61%, ofloxacin - 32%, imipenem - 79% meropenem - 70% (Table 1).

The insensitivity pattern to clinical isolates of Str.pyogenes in the children to the following antibiotics: benzylpenicillin - 33%, ampicillin - 70%, oxacillin - 72%, cefotaxime - 47%, ceftriaxone - 15%, cefoperazone - 24%, ceftazidime - 23%, cefuroxime - 10%, vancomycin - 55% azithromycin - 75%, rifampicin - 50%, amikacin - 33%, ciprofloxacin - 17%, ofloxacin - 32%, imipenem - 50% meronpenem - 11% (Table 2).

The sensitivity pattern of Str.pyogenes to the following antibiotics: cloranfenicol - 100% benzylpenicillin - 66%, ampicillin - 13%, oxacillin - 15%, cefotaxime - 25%, ceftriaxone - 23%, cefoperazone – 37%, ceftazidime - 39 %, cefuroxime - 31%, vancomycin - 28% azithromycin - 16%, rifampicin - 27%, amikacin - 19% ciprofloxacin - 25%, ofloxacin - 11%, imipenem - 29%, meropenem - 72% (Table 2).

Table 2. ***Antibiotic sensitivity and resistance pattern of Str.pyogenes***

Antibiotic	Number of use	Sensitiven	Resistant, n	Moderatey, n	Resistant, %
Cloranfenicol	2	2	-	-	-
Benzylpenicillin	15	10	5	-	33
Ampicillin	47	10	33	4	70
Oxacillin	47	10	34	3	72
Cefotaxime	17	9	8	-	47
Ceftriaxone	19	10	3	6	15
Cefoperazone	45	22	11	12	24
Ceftazidime	39	28	9	2	23
Cefuroxime	20	14	2	4	10
Vancomycin	18	8	10	-	55
Azithromycin	12	3	9	-	75
Rifampicin	16	6	8	2	50
Amikacin	24	8	8	8	33
Ciprofloxacin	23	13	4	6	17
Ofloxacin	40	8	13	19	32
Imipenem	10	5	5	-	50
Meropenem	9	8	1	-	11

Unfortunately, the number of clinical isolates Kl.pneumoniae in the children is not very high, that must be considered in the process of interpreting the results.

The no insensitivity pattern to clinical isolates of Kl.pneumoniae in the children to the following antibiotics: cloranfenicol - 60%, benzylpenicillin - 40%, ampicillin - 87%, oxacillin - 100%, cefotaxime - 30%, ceftriaxone - 11%, cefoperazone - 28% , ceftazidime - 53%, cefuroxime - 33%, vancomycin - 66%,

azithromycin - 100%, rifampicin - 66%, amikacin - 20% ciprofloxacin - 7%, ofloxacin - 40%, imipenem - 55% (Table 3).

The sensitivity pattern of Kl.pneumoniae to the following antibiotics: cloranfenicol - 20%, ampicillin - 12%, cefotaxime - 50%, ceftriaxone - 55%, cefoperazone - 42%, ceftazidime - 20%, vancomycin - 33%, amikacin - 50 % ciprofloxacin - 53%, ofloxacin - 10%, imipenem - 33%, meropenem - 100% (Table 3).

Table 3. ***Antibiotic sensitivity and resistance pattern of Kl.pneumoniae***

Antibiotic	Number of use	Sensitive, n	Resistant, n	Moderatey, n	Resistant, %
Cloranfenicol	10	2	6	2	60
Benzylpenicillin	5	-	2	3	40
Ampicillin	16	2	14	-	87
Oxacillin	5	-	5	-	100
Cefotaxime	10	5	3	2	30
Ceftriaxone	9	5	1	3	11
Cefoperazone	14	6	4	4	28
Ceftazidime	15	3	8	4	53
Cefuroxime	3	-	1	2	33
Vancomycin	3	1	2	-	66
Azithromycin	1	-	1	-	100
Rifampicin	3	-	2	1	66
Amikacin	10	5	2	3	20
Ciprofloxacin	13	7	1	5	7
Ofloxacin	10	1	4	5	40
Imipenem	9	3	5	1	55
Meropenem	2	2	-	-	-

DISCUSSION

Today it is assumed that the main cause of resistance of pathogenic bacteria is active use of antimicrobials in livestock and unjustified use in clinical medicine [18]. In particular, in Ukraine all antibiotics are freely available and dispensed without a prescription.

The problem is the overuse of antibiotics for mild infections, their irrational usage due to lack of access to skilled care or inability of patients to undergo a full course of therapy due to lack of money [19].

According to the Center for Disease Control - up to half of antibiotic prescriptions in the outpatient setting are unfounded [20].

Unfortunately, nowadays in Ukraine there is only one normative document on infection control system - Ministry of Healthcare Ukraine. The Law of Ukraine of 10 May 2007 № 234 «Instruction on the organization and implementation of infection control in obstetric hospitals», which introduces the concept of infection control system, regulates clinical, microbiological and epidemiological monitoring of intra-hospital infections. This regulatory document is quite progressive, but

its implementation locally is difficult because of the lack of material support and focus on specialization leaves "offside" other doctors [21].

It is important to consider the annual growing number of carbapenem-resistant and is not sensitive to beta-lactams, cephalosporins Kl.pneumoniae strains worldwide [22].

One of the latest studies in Ukraine shows that among S.aureus strains were not resistant to ciprofloxacin, the ability to produce beta-lactamase detected in 74.7% of investigated bacteria (n=99) [23].

CONCLUSION

1. In determining the sensitivity of clinical isolates of S.aureus in the children with different infectious diseases found high sensitivity to antibacterial agents of cephalosporin group (72-43%), fluoroquinolones (61-32%), carbapenems (79-70%), low sensitivity semi-synthetic penicillins (6-20%), azithromycin (28%), benzylpenicillin (30%).

2. Determining sensitivity to Str.pyogenes clinical isolates in the children with different infectious diseases revealed high sensitivity to cloranfenicol (100%) meropenem (72%) benzylpenicillin (66%); at the same time low sensitivity to the semi-synthetic penicillins (13-15%), azithromycin (16%), ciprofloxacin (11-25%).

3. Determining sensitivity to Kl.pneumoniae clinical isolates in the children with different infectious diseases revealed high sensitivity to meropenem (100%), ciprofloxacin (53%), ceftriaxone (55%), cefotaxime (50%), amikacin (50%), low sensitivity to ampicillin (12%), ceftazidime (20%), cloranfenicol (20%), ofloxacin (10%).

4. It is expedient today to create their own sensitivity databases in each hospital. It will draw conclusion on microbiological and epidemiological situation in different nosology forms of infectious diseases in the children.

5. Additional methods defined with resistance and the sensitivity to antibiotics of pathogen bacteria are relevant in the children.

6. The creation of regulations concerning infection control system is extremely important, considering state of intra-hospital infections and the specialization of institutions.

AUTHORS' CONTRIBUTIONS.

All authors contributed equally in the collection, analysis and processing of samples as well as preparation of manuscript for publication.

REFERENCES

1. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1945/
2. The Nobel Prize in Physiology or Medicine 1945. Sir Alexander Fleming's speech at the Nobel Banquet in Stockholm, December 10, 1945. More: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1945/fleming-speech.html
3. Institute of Medicine. Emerging infections: microbial threats to health in the United States. Washington, DC: National Academy Press, 1994:vi.
4. Golkar Z, Bagazra O, Pace DG. Bacteriophage therapy: a potential solution for the antibiotic resistance crisis. J Infect Dev Ctries. 2014;8(2):129–136. 13.
5. Gould IM, Bal AM. New antibiotic agents in the pipeline and how they can overcome microbial resistance. Virulence. 2013;4(2):185–191.
6. Wright GD. Something new: revisiting natural products in antibiotic drug discovery. Can J Microbiol. 2014;60(3):147–154.
7. Sengupta S, Chattopadhyay MK, Grossart HP. The multifaceted roles of antibiotics and antibiotic resistance in nature. Front Microbiol. 2013;4:47.
8. Centers for Disease Control and Prevention, Office of Infectious Disease Antibiotic resistance threats in the United States, 2013. Apr, 2013.
9. Congressional Research Service Report Life expectancy in the United States. Mar, 2005.
10. Barber, M., Infection by penicillin resistant Staphylococci. Lancet, 1948, 2, 641–643
11. Dern, G.V. et al., 2001. Antimicrobial resistance among clinical isolates of Streptococcus pneumoniae in the United States during 1999–2000, including a comparison of resistance rates since 1994–1995. Antimicrobial Agents and Chemotherapy 45(6) 1721–1729.
12. World Health Organization. Antimicrobial resistance Global Report on Surveillance. More: http://www.who.int/drugresistance/documents/surveillancereport/en/
13. Lloyd Czaplewski et al., Alternatives to antibiotics—a pipeline portfolio review. The Lancet Infection Diseases. Volume 16, No. 2, p239–251, February 2016
14. The nephelometer:an instrument for estimating the number of bacteria in suspensions used for calculating the opsonic index and for vaccines. Joseph McFarland, M.D. Jama. 1907; XLIX(14):1176-1178.
15. Geo F. Brooks, Karen C. Carroll, Janet S. Butel, Stephen A. Morse, Timothy A. Mietzner. Jawetz Melnick & Adelberg's Medical Microbiology. 26 edition. Chapter 47. Principles of Diagnostic Medical Microbiology. ISBN-13: 978-0071790314.
16. Antimicrobial Susceptibility Testing: A Review of General Principles and Contemporary Practices. Jorgensen JH, Ferraro MJ. Clin Infect Dis. 2009 Dec 1;49(11):1749-55. doi: 10.1086/647952 PMID:19857164
17. Ministry of Healthcare Ukraine. The Law of Ukraine of 5 April 2007 №167 "On approval of guidelines" Determination of the sensitivity of microorganisms to antibiotics ""

18. Barton MD (2000) Antibiotic use in animals feed and its impact on human health. Nut Res Rev, 13: 279–299

19. Kiivet RA, Biba V, Enache D, Fottau V, Guilbinovic J, Oltvanyi N, Orazem A, Popova M, Stika L. Changes in the use of antibacterial drugs in the countries of Central and Eastern Europe. Eur J Clin Pharmacol 1995; 48: 299–304.

20. Centers for Disease Control and Prevention, Office of Infectious Disease Antibiotic resistance threats in the United States, 2013. Apr, 2013. Available at: http://www.cdc.gov/drugresistance/threat-report-2013. Accessed January 28, 2015.

21. D. Samarin. Antibiotic resistance // Therapia (Ukrainian Medical Journal). - 2009. - N 12. - P. 43-45.

22. Rossolini GM, Arena F, Pecile P, Pollini S. Update on the antibiotic resistance crisis. Clin Opin Pharmacol. 2014;18:56–60.

23. I. Netsvyetayeva et all, Staphylococcus aureus nasal carriage in Ukraine: antibacterial resistance and virulence factor encoding genes. BMC Infectious Diseases201414:128 DOI: 10.1186/1471-2334-14-128.

IMPACT OF SILICA MODIFICATION WITH WATER-SOLUBLE POLYMERS ON THE INTERACTION WITH WATER AND N-DECANE

O.V. Goncharuk[1], M.L. Malysheva[2], E.M. Pakhlov[1]

[1]Institute of Surface Chemistry, Kyiv, Ukraine,
[2]Department of Chemistry, Taras Shevchenko University, Kyiv, Ukraine
e-mail: iscgoncharuk@meta.ua

ABSTRACT

The immersion interaction of silica modified with water-soluble polymers with polar (water) and nonpolar (decane) liquids has been investigated. A series of composites PEO/SiO_2, PVA/SiO_2 and PVP/SiO_2 was synthesized by the equilibrium adsorption method with polymers concentrations varying from 10 to 200 mg/g SiO_2 depending on the maximal adsorption value determined from the isotherms. Interaction of adsorbed polymers with silica surface by forming hydrogen bonds with the silanol groups was confirmed using IR spectroscopy. The heat of immersion of the polymer-oxide composites in water Q_w and decane Q_d was studied using microcalorimetry method and hydrophilicity index $K_h=Q_w/Q_d$ was calculated. It was found out that the heat of immersion in water depends essentially on the concentration and type of polymer, while the heat of immersion in decane depends mainly on the specific surface area (S) of the composites. The S reduces due to modification of silica by polymers, so the Q_w reduces with increasing polymer concentration in composites. But the hydrophilicity index K_h change depends on the polymer type: K_h increases for composites with PVA and PVP and reduces for composites with PEO with increasing polymer concentration. The hydrophilicity of the surface compared to the initial silica can either increase (PVA and PVP) or reduce (PEO) depending on the nature of the polymer functional groups.

Keywords: *heat of immersion, polymer-oxide composites, hydrophilicity index.*

INTRODUCTION

The features of interactions of solid surface of nanoparticles with liquids are determined by regularities of the intermolecular interaction. Phase boundary can be regarded as a set of molecules which correspond to the functional groups on the solid surface on the one hand and the molecules of liquid on the other hand [1–3]. Regulation of structure and properties of solid surface can be performed by surface modifying with polymers resulting to changes in the concentration and type of surface functional groups [4-5]. Nanosilica is convenient object for modifying with polymers due to the presence of silanol groups capable to form hydrogen bonds with the functional groups of the polymers [6-8]. During immersion interaction of initial silica with water the surface silanol groups give main contribution into heat of immersion [9]. After modification of nanosilica with polymers the surface hydrophilic active centers form hydrogen bonds with macromolecules whereupon they become less available or unavailable for interaction with liquid. The functional groups of the polymer itself will play a significant

role in the interaction with the liquid. According to the molecular theory of wetting [10], interfacial energy is considered as a measure of the balance of dispersive and non-dispersive (polar) intermolecular interactions, and the contribution of these interactions is additive. Depending on type and concentration of surface functional groups and polarity of liquid, the relationship between the polar and nonpolar interactions will determine the heat of immersion [11, 12]. Upon immersion interaction of composite surface with liquids the free energy of the system decreases due to compensating high surface energy of a solid by change of the interface, which is always accompanied by the release of heat.

METHODS AND MATERIALS

The fumed silica A-300 (pilot plant of the Institute of Surface Chemistry, Kalush, Ukraine, specific surface area S = 250 m^2/g) was used. Poly(ethylene oxide) (PEO, Merck, Germany) at molecular weight (M_w) 35,000±1500 Da, polyvinyl alcohol (PVA, Merck, Germany) at M_w = 43,000± 2300 Da, poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, Sintvita, Russia) at M_w = 12,600± 2700 Da were used for silica modification.

Adsorption studies were carried out under equilibrium conditions at room temperature. A certain amount of the polymer solution (5 wt. %) was added to aqueous dispersion of silica (1 wt. %) and mixed by a magnetic stirrer for 30 min. The systems were equilibrated for one day. Then the silica dispersions were centrifuged, and the polymer concentrations in the solutions were determined using an interferometer. The value of the polymer adsorption onto silica was calculated from the difference in polymer concentrations in the solutions before and after contact with the adsorbent. The centrifuged sediments were dried at 80 °C for 8 h and these samples of polymer/SiO_2 were used for further studies.

IR spectra were registered using a spectrophotometer Spekord M80 with a range of wavenumbers 4,000–200 cm^{-1}. The samples to register IR spectra were pressed into plates with sizes 28×8 mm and masses approximately 25 mg. Specific surface area (S) of the polymer/SiO_2 composites samples was determined by low-temperature desorption of argon.

The microcalorimetric investigations of initial and modified silicas were carried out by means of a DAC1.1A (Chernogolovka, Russia) differential automatic calorimeter. Before the measurements of the heat of immersion in polar (Q_{water}) or non-polar (Q_{decane}) liquids, initial and modified silica samples were degassed at 130 °C and 0.01 Pa for 2 h and then used without contact with air. The amount of a sample used was 100±5 mg per 3 ml of wetting liquid. Since the total heat of immersion is dependent on the mass of sample under test and accordingly on its surface area, obtained results of measuring were normalized to 1 g of the sample and to 1 m^2 of its surface. To obtain the averaged Q values, the measurements

were performed 2-3 times and the average errors were ≤ 5 %. Index of hydrophilicity was calculated as the ratio $K_h = Q_w/Q_d$ [13].

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the adsorption isotherms of polymers on silica surface. The adsorption isotherms of PEO, PVA, and PVP can be assigned to the Langmuir type. For the polymers studied the values of polymers maximal adsorption determined from the adsorption isotherms were 105, 120 and 175 mg/g SiO_2 for PEO, PVA and PVP-respectively. Since multilayer adsorption is not typical for studied polymers, the maximal amount of adsorbed polymer is considered to be a monolayer on the silica surface.

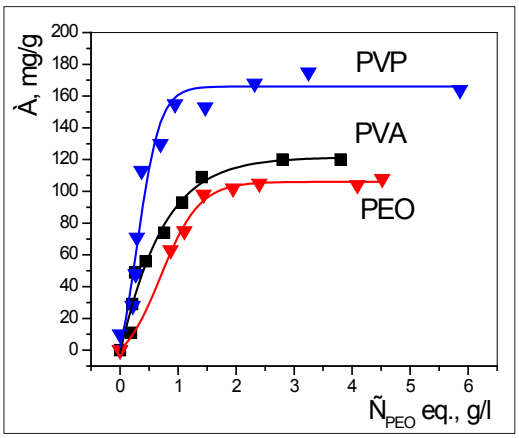


Figure 1. ***The adsorption isotherms for PEO, PVA and PVP***

The IR spectra of the silicas modified with polymers are given in Fig. 2. The bands at 3,750 and 1,865 cm^{-1} were analyzed to determine *the degree of disturbance* of free *silanol groups due to interaction with polymers*.

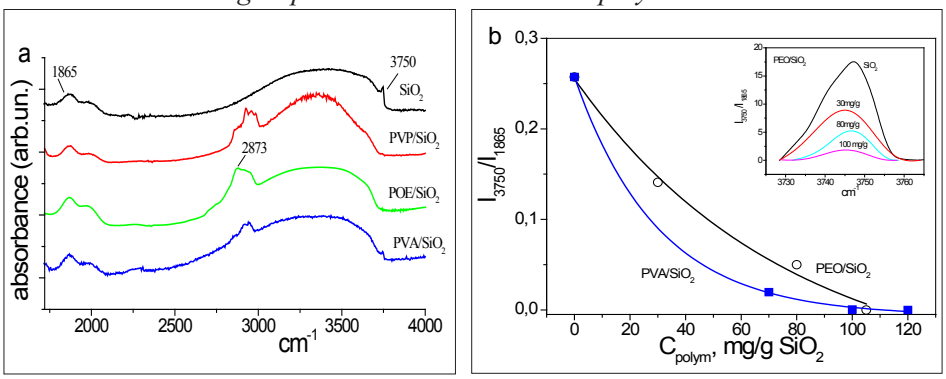


Figure 2. ***(a) IR spectra of the initial silica and modified with monolayer of PEO, PVA and PVP and (b) changes in the integrated intensity of the band at 3750 cm^{-1}, normalized to band at 1,865 cm^{-1}, with an increase in the polymer concentration***

Since the adsorption of all investigated polymers is implemented with forming hydrogen bonds with silanol groups of silica, the intensity of the absorption band of O–H bonds of the free silanol groups on the silica surface at 3,750 cm^{-1} reduces as a result of the disturbance of silanol groups by interaction with polymer (Fig. 2a, b). Fig. 2b shows the decrease of the integrated intensity of the band at 3750 cm^{-1}, normalized to band at 1,865 cm^{-1}, with grown the adsorbed polymer amount. Upon monolayer formation the band at 3,750 cm^{-1} disappears from the spectrum (Fig. 2a). A broad band at 2750-3014 cm^{-1} can be attributed to C-H bonds vibrations in the polymer structure. The band intensities in the IR spectra were normalized to the area of 1,865 cm^{-1} band related to the bulk Si–O–Si bonds, which is determined by the total amount of silica in a test sample [14, 15].

Thus, the IR spectroscopic studies have confirmed that modification of the silica surface with polymers occurs due to the forming hydrogen bonds between functional groups of polymers and the silanol groups of the silica surface [6-8]. Therefore, when amount of adsorbed polymer corresponds to monolayer, the surface properties are not determined by silica silanol groups, but functional groups of the polymer grafted on the surface play a decisive role in the interaction with the molecules of the liquids. If the adsorbed polymer amount is less than the monolayer, the interaction of liquid occurs as with silanol groups of silica surface well as with functional groups of the polymer adsorbed on the surface. Therefore the heat of immersion in polar and nonpolar liquids is determined by the total surface area of the composite, the presence of free silica surface silanol groups available for interaction with water and functional groups of the polymer.

Fig. 3 shows the heat of immersion in water, normalized to 1 g and 1 m^2, for oxide-polymer composites with various concentrations of PVP, PVA and PEO. As a result of modifying with the studied polymers, the hydrophilicity of composite surface may decrease (in the case of PEO) or increase (in the case of PVP and PVA) compared to the initial silica depending on polymer nature and the degree of silica surface coating.

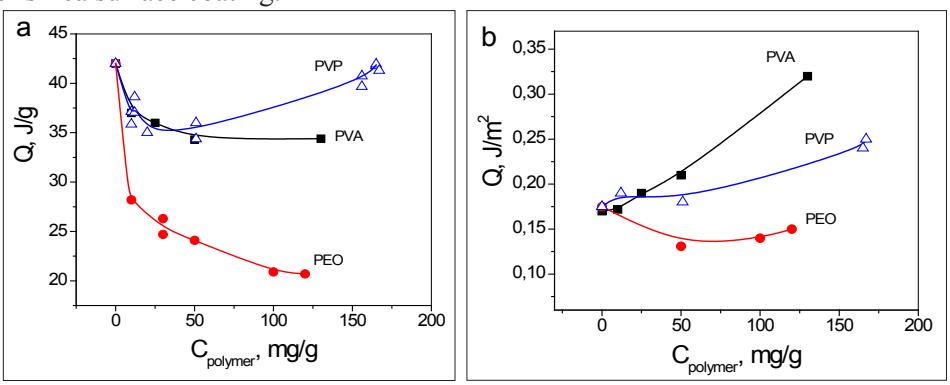


Figure 3. ***The heat of immersion in water, normalized to 1 g (a) and 1 m^2 (b), for oxide-polymer composites with different concentrations of PVP, PVA and PEO***

As it can be seen from comparing Fig. 3a and Fig. 4a, for PVP/silica composites the heat of immersion in water decreases at low polymer concentrations due to reducing the total specific surface of composites. However, at high content of PVP the heat of immersion in water increases again almost to the initial level. Since the heat of immersion in decane decreases proportionally to the specific surface, hydrophilicity index K_h correspondingly increases (Fig. 4b). Such behavior indicates higher hydrophilicity of surface covered with PVP compared to the initial silica, that confirmed by the values of heat of immersion, normalized per 1 m^2 (Fig. 3b). These data correlate with high heat of dissolving PVP (J/g) (Table), which demonstrates the high solvation energy, i.e., active interaction of PVP functional groups with water. For silica modified with PVA the heat of immersion in water, normalized per 1 m^2 also increases with growth of polymer concentration (Fig. 3b), but composites with PEO show a significant decrease in heat of immersion in water with increasing polymer content in the system (Fig. 3a, b). As the heat of the PEO dissolution in water is negative (Table), indicating a low solvation energy, it can be argued that PEO reduces the surface hydrophilicity compared with the initial silica. The increase of surface hydrophilicity of composites PVA/silica in comparison with the initial silica may be caused by both the hydrophilic properties of PVA and free silanol groups not interacting with PVA, which remains at the surface [6].

Table. ***The heats of water-soluble polymers dissolution***

	PVP	PEG	PVA
Dissolution heat, J/g	+50	–10	soluble only above 80 ºC

Thus, the heat of immersion of the oxide-polymer composite, in general, is determined by the total surface area of the composite, the presence of free silica surface silanol groups available for interaction with water and functional groups of the polymer. Depending on the nature of the functional groups of the polymer both increase (PVA and PVP) and decrease (PEO) of surface hydrophilicity compared to the initial silica can be implemented.

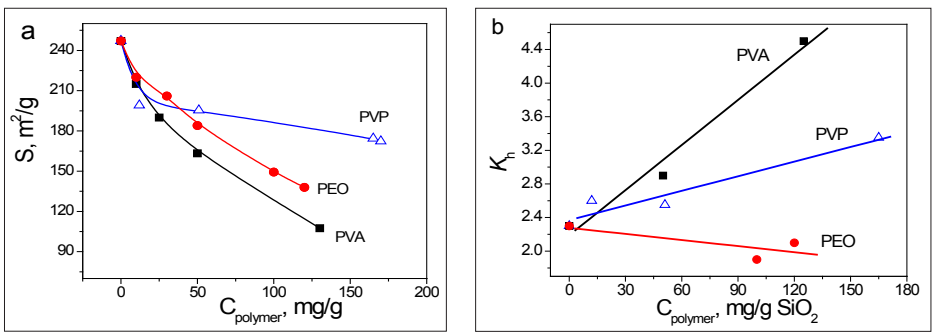


Figure 4. ***Specific surface area S (a) and hydrophilicity index K_h (b) of oxide-polymer composites with different concentrations of PVP, PVA and PEO***

CONCLUSION

The heat of immersion of the polymer-oxide composites in water Q_w and decane Q_d was investigated for series of polymer/nanosilica composites PEO/SiO_2, PVA/SiO_2 and PVP/SiO_2. The Q_w and Q_d values depends on the concentration and nature of the polymer in the composite. The heat of immersion of the polymer-oxide composites in water Q_w is determined by the specific surface (S) of the composite, the presence on silica surface of free silanol groups available for interaction with water, and functional groups of the polymer, and Q_d is determined only by S. Hydrophilicity index value depends on the polymer type: K_h increases for composites with PVA and PVP and reduces for composites with PEO with increasing polymer concentration, i.e. the hydrophilicity of the modified surface can be either higher (PVA and PVP) or lower (PEO) compared to the initial silica depending on the nature of the polymer functional groups.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 (grant no PIRSES-GA-2013-61248).

REFERENCES

1. Adamson A.W, Gast A.P. Physical chemistry of surfaces. 6th ed. New York: Wiley; 1997.
2. Kiselev A.V. Intermolecular interactions in adsorption and chromatography. Moscow: Vysshaya Shkola; 1986 (in Russian).
3. Kiselev A.V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. Discuss Faraday Soc. 40 (1965) 205–18.
4. Park J.T., Seo J.A., Ahn S.H., Kim J.H., Kang S.W. Surface modification of silica nanoparticles with hydrophilic polymers. J. Ind. Eng. Chem. 16(4) (2010) 517–522. DOI: 10.1016/j.jiec.2010.03.030.
5. Shin Y., Lee D., Lee K., Ahn K.H., Kim B. Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 515–519. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.02.002
6. Gun'ko V.M., Pissis P., Spanoudaki A., Zarko V.I., Nychiporuk Y.M., Andriyko L.S., Goncharuk E.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba J., Osovskii V.D., Ptushinskii Y.G., Relaxation phenomena in poly(vinyl alcohol)/fumed silica affected by interfacial water, J. Colloid Interface Sci. 312(2) (2007) 201-213.
7. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V., Goncharuk E.V., Voronin E.F., Kazakova O.A. Hydrogen bonds at silica - polyvinylpyrrolidone - water interfaces. Theoret. Experim. Chem. 37(2) (2001) 75-79.
8. Voronin E.F., Gun'ko V.M., Guzenko N.V., Pakhlov E.M., Nosach L.V., Malysheva M.L., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R., Borysenko M.V., Chuiko A.A. Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica, J. Colloid Interface Sci. 279 (2004) 326-340.

9. Goncharuk O.V. The heat of immersion of modified silica in polar and nonpolar liquids. J. Therm. Anal. Calorim. (2015) 120:1365–1373. doi: 10.1007/s10973-015-4438-y

10. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshitz-Van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. Chem Rev. 88 (1988) 927–41

11. Somasundaran P., editor. Encyclopedia of surface and colloid science, vol. 1. Boca Raton: CRC Press; 2006.

12. Melrose J.C. Immersion heat relationships for homogeneous surfaces. J Colloid Interface Sci. 24 (1967) 416–26.

13. Rehbinder P.A. Surface phenomena in disperse systems. Physicochemical mechanics. Moscow: Nauka Press; 1979 (in Russian).

14. Maggi R.,Martens J.A., Poncelet G., Grange P., Jacobs P.A., Delmon B., editors. Preparation of catalysts, vol. 7. New York: Elsevier; 1998.

15. Kapoor V.J., Brown W.D., editors. Proceedings of the Third Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films. Pannington: The Electrochemical Society Inc.; 1994.

ХЕМОЕКОЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ ТОКСИЧНОСТІ БІОЕЛЕМЕНТІВ

С.В. Качан

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова, м. Київ, Пирогова, 9

e-mail: kachanstitlana1@gmail.com

АНОТАЦІЯ

У статті розглядаються питання, пов'язані з токсичністю неорганічних та біонеорганічних сполук. Із різноманітних природних форм існування хімічних елементів вибрано за основу розгляду токсичності неорганічних та біонеорганічних сполук йонну форму елемента. Проаналізовані електронна будова та величини йонних радіусів біоелементів. Встановлено прямий зв'язок між електронною будовою, розмірами йонів і токсичністю їхніх сполук. Високу токсичність проявляють елементи з незавершеною p- та d-структурою (Al, Cr, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb). Біоелементи, які мають йонні радіуси в межах 0,05-0,08 нм, можуть проявляти, в залежності від умісту, есенціальну чи токсичну дію. Йони великих розмірів (Cd^{2+}, Hg^{2+}) проявляють тільки токсичну дію. Порівняно ступінь токсикологічного впливу хімічних інгредієнтів на нижчі і вищі біологічні організми; наведені ряди токсичності біометалів. Механізм токсичної дії на організм людини елементів-халькогенів (Hg, Pb, Cu) спричинений особливо стійкою взаємодією із ферментними системами через атоми O і S, по аналогії з утворенням у природі термодинамічно стійких сполук – оксидів і сульфідів.

Ключові слова: *біоелементи, токсичність, електронна будова, йонний радіус, механізм токсичної дії.*

Із літератури відомі і вже стали хрестоматійними системи класифікацій хімічних елементів щодо рівнів умісту та їхньої ролі у живих організмах. Зокрема, у огляді [1] підсумовані погляди багатьох авторів, які зійшлись в наступному: найвідоміша класифікація щодо рівнів умісту – поділ на макроелементи, мікроелементи, ультрамікроелементи; найвідоміша класифікація щодо біологічної ролі – поділ на есенціальні (корисні) і токсичні. Необхідно відмітити, що деякі з есенціальних елементів можуть бути включені і до токсичних, адже відомі прояви їхньої токсичності. Тобто, крім типових канцерогенів Меркурію, Кадмію, Плюмбуму, доказана канцерогенність, за високих концентрацій, сполук Арсену, Ніколу, Стибію, Берилію, Кобальту і навіть Магнію (за зниженого вмісту у продуктах харчування)[1]. Крім того, автори [1] відмічають не менш важливий факт, що елементи Ферум, Манган, Купрум, Цинк, Селен виступають як кофактори ферментів системи антиоксидантного захисту людського організму.

Погляди на ряди макро- і мікроелементів, за літературними даними, дещо різняться, тобто в цих рядах спостерігаються незначні відхилення. Наприклад, за поширеністю у природі і за високим умістом у організмі дорослої

людини (до 4г), Ферум – макроелемент, хоча деякі автори називать його, зазвичай, мікроелементом. У цілому у природі сполук Хлору міститься макрокількість, але за умістом у грунтах Хлор,Флуор і Йод – мікроелементи.

Довгий час в аналітичній літературі превалював термін «важкі метали», який останнім часом замінений на хімічно коректніший «біоелементи». Серед них розрізняють «біометали» і «біонеметали», саме завдяки тій причині, що до складу біологічно активних речовин входять не тільки типові, а й метали з амфотерними властивостями (Fe, Co, Zn, Mo, Mn, Cu, Cr, V), а також неметали (B, I, Se, As). Вважаємо таку термінологію найдоцільнішою. Необхідно відзначити, що йде мова про сукупні форми елемента. Адже токсичністю окремих речовин чи класів речовин неорганічного і органічного характеру займаються токсикологи, екологи, санітарні лікарі, і в цьому відношенні досягнуто великих успіхів. Широко відома токсичність технічних продуктів (при недоочистці повітря чи при потраплянні виробничих відходів у стічні води підприємств), токсичність продуктів харчування (при псуванні: прогіркнення жирів, зброджения чи закисання вуглеводів, гниття білків), токсичність ліків як сильнодіючих речовин (окремо необхідно виділити високу токсичність наркотиків та психотропів), токсичність продуктів життєдіяльності біоорганізмів − токсинів (особливо афлатотоксинів).

Але проблема токсичності значно глибша. Науковців цікавить не тільки добре вивчена токсичність типово токсичних елементів, а й пролонгована токсичність метаболітів, прекурсорами яких є типові есенціальні елементи. З чим пов’язана токсичність елемента на рівні сполуки? Чи є токсичнішими зв’язані форми елемента (недисоційовані у водних розчинах сполуки) чи вільні йонні форми (точніше:гідратовані форми елемента)?

Метою даного дослідження є вивчення причин токсичності з хімічної точки зору. Для органічних сполук, які недисоційовані, простіше розібратися із проблемою. Із-за полікомпонентного йонно-молекулярного складу водних розчинів сумішей неорганічних і біонеорганічних сполук проблему вирішити складніше. Із різних хімічних форм елемента, у яких він здатний існувати у природних системах, виберемо найпростішу – йонну форму. Отже, перш, ніж виробити загальні підходи для пояснення токсичності, спробуємо розглянути механізми дії і причини токсичності неорганічних та біонеорганічних сполук на прикладі неорганічних йонів.

Нами проаналізовано співвідношення між біоелементами [2] і встановлено органічне поєднання у живих організмах есенціальних і токсичних елементів. Тонка грань і балансування деяких біоелементів на межі есенціальності і токсичності ще більше ускладнює проблему.

Як відомо, найбільшу загрозу для живих організмів серед токсичних металів несуть Плюмбум, Кадмій і Меркурій, завдяки своїй здатності до біоакумуляції. Крім того, для Меркурію недавно відкрита реакція біоалкілування,

внаслідок якої утворюються високотоксичні і легколетючі органічні сполуки типу диметилмеркурію $(CH_3)_2Hg$.

У роботах основоположника біонеорганічної хімії К. Б. Яцимірського і його школи доведено, що біологічна активність мікроелементів визначається положенням у Періодичній системі Д.І.Менделеєва, тобто їхньою електронною будовою [3]. Нами детально проаналізована електронна будова біоелементів. В основному вони відносяться до 3,4 періодів. Високу токсичність проявляють елементи з незавершеною p- та d- структурою, напр. Алюміній, Хром, Арсен, Станум, Стибій, Талій, Плюмбум.

Якщо порівняти токсичність сполук для електронних аналогів, до прикладу, у рядах S^{2-} - Se^{2-} - Te^{2-} і Zn^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+}, бачимо, що зі зростанням порядкового номера елемента у Періодичній системі Д.І.Менделеєва, зростанням кількості електронних оболонок атома і, у цілому, розміру йона, токсичність змінюється, а саме зростає.

Нами також проаналізовані за [4] величини йонних радіусів біоелементів. Біоелементи, для яких ці величини знаходяться в межах 0,05-0,08 нм, можуть проявляти, в залежності від умісту, есенціальну чи токсичну дію. Такі йони, як Cd^{2+} і Hg^{2+}, маючи великі йонні радіуси (0,101 і 0,110 нм відповідно), проявляють тільки токсичну дію навіть при невеликих умістах.

Токсичність неорганічних йонів може бути фактором екологічного ризику. Наприклад, у грунтах і грунтових розчинах постійно відбувається міграція, винесення чи накопичення біоелементів, які можуть легко потрапляти у трофічні ланцюги тварин і людини. Установлено, що сполуки біометалів мають низькі міграційні властивості за вертикальним профілем грунтів, головним чином акумулюються у поверхневому орному шарі і у більшій мірі є загрозою не з точки зору міграції у грунтові води, а із-за можливості транслокації у сільськогосподарські культури. Найбільший показник кумуляції виявляють Кадмій, Цинк, Плюмбум і Купрум, значно менший – Молібден, Ферум, Нікол, Кобальт і Хром. Найменше акумулюється у грунтах Манган.

Для порівняння ступеня токсикологічного впливу хімічних інгредієнтів на різні організми токсикологи користуються поняттям молярної токсичності, на якій оснований ряд токсичності. Ряд відображає збільшення молярної кількості металу, необхідної для прояву ефекту токсичності за мінімальної молярної величини, що відноситься до біометалу з найбільшою токсичністю. Подібні ряди для нижчих і вищих організмів наведені у табл. за [5].

Таблиця. ***Ряди токсичності біометалів для нижчих і вищих біологічних організмів.***

Організми	Ряди токсичності
Водорості	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Co>Mn
Гриби	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn>Fe
Квітучі рослини	Hg>Pb>Cu>Cd>Cr>Cr>Ni>Zn
Кільцеві черви	Hg>Cu>Zn>Pb>Cd
Риби	Ag>Hg>Cu>Pb>Cd>Al>Zn>Ni>Cr>Co>Mn>>Sr
Ссавці	Ag,Hg,Cd>Cu,Pb,Co,Sn,Be>>Mn,Zn,Ni,Fe,Cr>Sr>Cs,Li,Al

Звертає на себе увагу той факт, що за токсичною дією і на нижчі, і на вищі організми серед «найсильніших» за токсичністю біоелементів, крім Плюмбуму, Кадмію і Меркурію, є Аргентум і Купрум. Причому Купрум - один з найважливіших мікроелементів, а повному з'ясуванню біологічної ролі Арґентуму присвячено велику кількість останніх медичних публікацій.

Механізм токсичної дії представників окремих класів як неорганічних, так і органічних сполук на організм людини знаходиться на стадії розробки. Безперечно, його можна зв'зувати з утворенням певних сполук.

Як відомо, різноманіття природних неорганічних сполук обумовлене оксигеновмісними (найтиповіші із них - оксиди) і сульфуровмісними сполуками (найтиповіші – сульфіди). Велику спорідненість до Сульфуру, Селену, Телуру мають 19 поширених у земній корі хімічних елементів, які називають халькогенами або халькофільними. Мірою спорідненості вважаємо стандартну енергію Гіббса утворення ($\Delta G^o_{утв}$) відповідної сполуки. Проаналізувавши величини $\Delta G^o_{утв}$ [6], на прикладі сульфідів і оксидів, і розмістивши їх у порядку зниження, тобто зростання термодинамічної стійкості відповідної сполуки, отримали підтвердження таким відомим фактам. Найбільшою спорідненістю до Сульфуру володіють Меркурій, Плюмбум, Купрум (найнижчі значення $\Delta G^o_{утв}$ сульфідів і оксидів), що і спричинює їхню особливо стійку взаємодію із ферментними системами людського організму через атоми Сульфуру і Оксигену.

У ході дослідження зроблено ряд висновків.

1. Розглянуті класифікації хімічних елементів щодо рівнів умісту у живих організмах. Найдоцільнішим є поділ біоелементів на біометали та біонеметали.
2. Із різноманітних природних форм існування хімічних елементів виділено за основу розгляду токсичності неорганічних і біонеорганічних сполук йонну форму елемента.
3. Установлено прямий зв'язок між електронною будовою, розмірами і токсичністю йонів.

4. Механізм токсичної дії на організм людини елементів-халькогенів (Hg, Pb, Cu) спричинений особливо стійкою взаємодією із ферментними системами через атоми O і S.

ЛІТЕРАТУРА

1. В.В.Зверева, В.А. Трунова, ЖАХ, Т.67, №7 (2012), с. 677.
2. С.Л.Давыдова, В.И. Тагасов. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. М., РУДН, 2002, 140 с.
3. К.Б. Яцимирский. Введение в бионеорганическую химию. К., Наукова думка, 1976, 142 с.
4. О.В.Лаврентьева, И.К.Гаркушин, О.Ю.Калмыкова. Справочник по общей и неорганической химии. Самара, 2001, 269 с.
5. Экологическая химия: Пер.с нем./ Под ред. Корте Ф.М. М., Мир,1997, 336 с.
6. А.И. Волков, И.М Жарский. Большой химический справочник. Мн., Современная школа, 2005, 608 с.

ЕКОЛОГІЧНА СКЛАДОВА У ЗМІСТІ ПІДГОТОВКИ ВЧИТЕЛЯ ХІМІЇ

О.М. Ковтун

Національний педагогічний університет імені М. П. Драгоманова
01601 м. Київ-30, вул. Пирогова, 9
e-mail: kovtun.om@gmail.com

Сучасні проблеми, які постали перед людством, мають більш ніж очевидний екологічний контекст. У зв'язку з цим актуальним є формування екологічної культури та свідомості майбутнього покоління, а екологічний підхід охоплює всю систему освіти. Особливого значення проблема формування екологічних компетентностей набуває при підготовці майбутнього вчителя, зокрема – вчителя хімії.

Аналіз літератури показав, що на сьогодні визначені теоретичні засади, мета, завдання та підходи до реалізації екологічної освіти в школах та вищих навчальних закладах. Екологічні знання як правило формують на основі двох підходів: введенням у навчальні плани окремих навчальних дисциплін з екології та екологізацією змісту окремих предметів та тем при вивченні тих чи інших дисциплін. При цьому під екологізацією розуміють проникнення ідей, понять, принципів екології в навчальні дисципліни при підготовці фахівців різного профілю.

З метою реалізації екологічної освіти на кафедрі хімії НПУ імені М.П. Драгоманова розроблено методичні підходи до формування екологічних компетентностей у майбутніх учителів хімії при вивченні органічних сполук. Майбутні вчителі вивчають природні та синтетичні сполуки Карбону у різних навчальних курсах, що становлять певну цілісну систему, елементи якої взаємопов'язані між собою. Вивчення органічних сполук розпочинається у базовому класичному курсі «Органічна хімія» та відповідному лабораторному практикумі. У курсі «Біоорганічна хімія» на основі знань теоретичних основ органічної хімії, будови і властивостей основних класів органічних речовин студенти оволодівають знаннями про природні сполуки Карбону (низькомолекулярні біорегулятори і біополімери). Поглиблення знань та розширення навичок і умінь продовжується у таких лабораторних практикумах як «Синтез органічних сполук» та «Методи виділення та ідентифікації природних сполук». Для магістрів розроблено курс «Вибрані розділи органічної хімії», який завершує формування знань про органічні речовини. Зміст кожної із цих навчальних дисциплін було оновлено відповідно до концепцій екологічної освіти.

Знання про роль і значення органічних речовин у вищезазначених курсах поетапно, поаспектно на основі інтеграції навчального матеріалу поєднуються і з найважливішими екологічними принципами і поняттями. Так у лекційному курсі з органічної хімії акцентується увага на використанні

каталізаторів під час одержання та перетворення сполук Карбону, що дає змогу зменшити кількість стадій отримання речовин, використовувати енергозберігаючі технології, зменшити небезпечні відходи тощо. Традиційно також на першому етапі особлива увага звертається на біологічну дію небезпечних речовин та правила безпечного поводження з токсичними, канцерогенними, тератогенними, мутагенними, фіброгенними, алергічними, речовинами, сполуками, що подразнюють слизові оболонки дихальних шляхів, шкіру. На заняттях з органічної хімії пропонується розглянути конкретні правила поводження з речовинами, відповідно до змісту кожної лабораторної роботи. Вводяться такі нові поняття як синергічна, антагоністична, адитивна дія речовин у суміші. Крім того, студенти знайомляться з актуальною проблемою стійких органічних забруднювачів (СОЗ), із зусиллями міжнародної спільноти, направленими на запобігання їх розповсюдженню.

На теоретичних і лабораторних заняттях з біоорганічної хімії органічні сполуки вивчають як субстанціональну основу природи. Значний фактичний матеріал дає змогу не тільки розглядати хімічні речовини як фактор забруднення навколишнього середовища, а й визначити роль хімії у збереженні довкілля, сформувати світоглядні поняття на основі хімічних знань. В історії хімії природних сполук таких прикладів безліч: знищити прадавні унікальні камфорні лаври, чи отримати камфору у лабораторії за допомогою синтезу? використати затратні методи добування речовин (ментолу, кофеїну, іонону, індиго тощо) з природної сировини, чи синтезувати ці речовини за допомогою простих сполук та перетворень? Важливим моментом під час реалізації курсу є розвиток уявлень, що визначають одне з головних завдань сучасної біоорганічної хімії, а саме про взаємозв'язок понять «хімічна будова – біологічна дія». Необхідно зазначити, що на сьогодні, як правило, ще не можливо передбачити небезпечний вплив тієї чи іншої органічної речовини за її формулою. Такі проблемні питання сприяють формуванню екологічного мислення, необхідності узгодження стратегії природи і стратегії людини, подолання споживацького ставлення до природи.

У пошуку нових підходів до оновлення змісту, форм і методів підготовки вчителя на основі екологізації у лабораторних курсах «Синтез органічних сполук», «Методи виділення та ідентифікації природних сполук» у першу чергу було враховано сучасні тенденції розвитку хімічної науки. Саме тому при формуванні навичок і умінь синтезувати органічні речовини особливу увагу було приділено питанням хімічної безпеки у її сучасному розумінні. На сьогодні поняття про хімічну безпеку включає не тільки проблему впливу речовини на людину та довкілля, безпечного поводження з речовинами, а й питання їх зберігання, транспортування, знешкодження. У цьому контексті студенти у першу чергу знайомляться з маркування небезпечних речовин, оскільки маркування – доступний та зрозумілий спосіб вираження

інформації про речовину. Маркування хімічних речовин створено на основі класифікації, в якій враховують такі критерії як токсичність; хімічні та фізичні властивості (вибухонебезпечність, вогненебезпечність); корозійну чи подразнюючу дію; канцерогенний, мутагенний ефекти; вплив на репродуктивну систему. Студентам пропонується для органічних речовин, які вони використовують у синтезі, підібрати піктограми – найбільш простий спосіб маркування речовин з точки зору хімічної безпеки.

Вивчають студенти також і більш складну міжнародну систему маркування за допомогою Н-фраз (коротка характеристика небезпеки) і Р-фраз (знаки щодо попередження небезпеки), яка, наприклад, широко застосовується під час вивчення органічних речовин в Німеччині та інших європейських країнах.

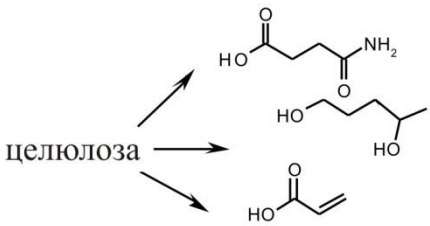
З метою екологізації змісту хімічної освіти майбутні вчителі хімії знайомляться також і з ще одним сучасним напрямом хімічної науки, що сприяє вирішенню екологічних проблем. Зелена хімія (Green Chemistry) – галузь хімії, присвячена розробці хімічних продуктів та хімічних процесів, що цілком виключають або суттєво зменшують використання та продукування у виробництві шкідливих для людини та довкілля речовин. Ця галузь хімічної науки почала бурхливо розвиватись з 90-х років минулого століття. Королівським хімічним товариством Великої Британії видається міжнародний спеціалізований журнал «Green Chemistry»; при Американському хімічному товаристві створено Інститут Зеленої хімії, який має 23 філії в різних регіонах світу; заснована премія президента США за досягнення в галузі Зеленої хімії; IUPAC в останні роки регулярно проводить конференції та симпозіуми, присвячені проблемам у цій галузі. Для досягнення стратегічної мети в галузі Зеленої хімії – не просто одержати потрібну речовину, але одержати її таким шляхом, що, в ідеалі, не зашкодить навколишньому середовищу – відомими вченими з багатьох країн світу було розроблено ряд конкретних тактичних завдань і принципів:

– краще запобігти забрудненню, ніж потім очищати довкілля;
– методи синтезу потрібно вибирати таким чином, щоб усі матеріали, що використовують у процесі, були максимально переведені у кінцевий продукт;
– речовини, що використовують та синтезують повинні бути як найменш шкідливими для людини та навколишнього середовища;
– потрібно намагатися створювати менш токсичні нові речовини; використовувати нетоксичні допоміжні речовини (розчинники, екстрагенти), двохфазні каталітичні системи, йонні або суперкритичні рідини;
– необхідно враховувати енергетичні затрати;
– вихідні речовини у синтезі повинні бути відновлювальними, коли це технічно та економічно вигідно;

– необхідно уникати одержання проміжних продуктів;
– віддавати перевагу каталітичним процесам;
– нові продукти повинні у навколишньому середовищі піддаватись біодеградації;
– речовини у синтез підбирати так, щоб звести до мінімуму ризик хімічної небезпеки;
– розвивати аналітичні методи для моніторингу небезпечних продуктів.

Вибір тем та розробка лабораторних робіт для курсу «Методи виділення та ідентифікації природних сполук» проводились з урахуванням цих принципів. Конкретним прикладом можуть служити лабораторні роботи з теми «Виділення та ідентифікація терпеноїдів», «Виділення та ідентифікація алкалоїдів кави та чаю». Студенти мають змогу порівняти традиційні методи добування ефірних олій перегонкою з водяною парою, виділення кофеїну з чаю та кави екстрагуванням органічними розчинниками, що передбачено у лабораторних роботах, і екстрагування цих природних речовин суперкритичним карбон(IV) оксидом у промисловості. Технологія використання суперкритичного вуглекислого газу безперечно має ряд переваг (вибіркова екстракція, легке видалення розчинника, багаторазове використання, зменшення забруднення навколишнього середовища тощо). Подібну технологію на сьогодні вже широко використовують у виробництві харчових продуктів, ароматичних речовин у парфумерній промисловості. Суперкритичний вуглекислий газ використовують також при вирішенні ряду не тільки хімічних, але й технічних завдань (очищення машинних деталей від масла). Необхідно зазначити, що при цьому природні ресурси карбон(IV) оксиду становлять 10^{14} тонн.

Не менш важливим завданням курсу є сформувати уявлення студентів про біомасу як невичерпне відновлювальне джерело органічних речовин. Деякі важливі хімічні речовини, переважно низькомолекулярні біорегулятори, можна безпосередньо вилучати з рослин. Перспективним також є використання біомаси у виробництві базових органічних. На сьогодні розвиваються технологічні напрями її переробки. Більшість таких процесів побудовано на використанні целюлози та вуглеводів, які хімічними або ферментативними процесами перетворюються в кінцеві низькомолекулярні продукти:



Успіхи хімічної технології та біотехнології сприяють формуванню ще одного нового хімічного напряму – Білої хімії. Це хімія на основі

відновлювальних ресурсів, головним завданням якої є «хімія без нафти», що дає змогу також суттєво знизити навантаження на навколишнє середовище. Важливість розвитку цього сучасного хімічного і біохімічного напряму підтверджується тим, що, наприклад, у США у 2001 році прийнята програма, якою передбачено до 2025 року 25% хімічної промисловості перевести на рослинну сировину. Головна ідея програми – використовувати для виробництва палива, матеріалів та хімічних реагентів солому та інші відходи сільського господарства. Ключова задача цієї програми – розщеплення складного трьохкомпонентного природного комплексу на целюлозу, лігнін, геміцелюлозу з подальшим гідролізом до моносахаридів. А кінцевими продуктами за програмою повинні стати паливний етанол та біополімери, здатні до біодеградації у навколишньому середовищі. В рамках тієї ж програми в США будують нові заводи з виробництва паливного етанолу з кукурудзяного крохмалю, та різних рослинних відходів.

Для відображення таких нових тенденцій розвитку хімічної науки на основі екологічних підходів були розроблені лабораторні роботи «Добування біополімерів хітину та хітозану з природної сировини», «Природні сполуки з відходів деревообробної промисловості», «Полілактид: синтез та застосування». Наприклад, у одній із лабораторних робіт студентам пропонується за відомими методами демінералізації, депротеїнізації, екстракції виділити хітин з таких природних джерел як панцирі креветок, гриби, підмор бджіл. У подальшому з хітину отримують хітозан та глюкозамін. Хітин, хітозан та їх мономер глюкозамін широко використовують у медицині, харчовій, косметичній, хімічній промисловості. З відходів деревообробної промисловості студенти виділяють скипидар, щавлеву кислоту, антоціанідини. Більш детально із екологічними аспектами органічної хімії, метою, завданням, стратегією та тактикою, конкретними досягненнями Зеленої та Білої хімії студенти знайомляться в окремому модулі спецкурсу «Вибрані розділи органічної хімії».

Необхідно зазначити, що значна увага екологічним проблемам приділяється і у наукових дослідженнях органічних речовин під час виконання майбутніми вчителями курсових, бакалаврських та магістерських робіт. Роботи виконуються на базі інститутів НАН України, НВП «ЄНАМІН» з використанням сучасних фізико-хімічних методів дослідження. До наукових досліджень на кафедрі залучаються також учні Київського природничого-наукового ліцею № 145 в рамках проекту «Хімія, людина, суспільство, природа». Учні ліцею неодноразово брали участь у міжнародному конкурсі учнівських наукових робіт Intel та ставали його призерами.

Такий системний інтегративний підхід при вивченні органічних сполук, як показує набутий на кафедрі хімії НПУ імені М.П. Драгоманова досвід, сприяє формуванню екологічних знань, екологічного мислення, світогляду,

екологічній культурі майбутніх учителів хімії, дозволяє підготувати спеціалістів, які будуть здатні визначати, розуміти й оптимально вирішувати екологічні та соціально-економічні проблеми під час професійної діяльності на основі наукових знань з хімії, процесів розвитку біосфери, здорового глузду, загальнолюдського досвіду і цінностей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глосарій термінів з хімії // Й. Опейда, О. Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. — Донецьк : Вебер, 2008. — 758 с.
2. Bourne R.A., Poliakoff M. Green chemistry: what is the way forward? // Mendeleev communication. — 2011; Vol. 21: 235–238.
3. Tuck C.O., Perez E., Horvath I.T. et al. Valorization of Biomass: deriving more value from waste // Science. — 2012; Vol. 337, 6095: 695-699.
4. Іщенко А.А. Формування знань про неорганічні та органічні токсиканти як складові хімічної безпеки у майбутніх учителів хімії. //Вісник Чернігівсьгого національного університету ім. Т.Г Шевченка № 120. Серія: ПЕДАГОГІЧНІ НАУКИ, 2014. – С. 56-62.

ПОРІВНЯЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ АНТИОКСИДАНТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕКСТРАКТІВ РОСЛИН *ORCHIDACEAE* JUSS., КУЛЬТИВОВАНИХ *EX SITU* ТА *IN VITRO*

І.В. Лагута[1], О.М. Ставинська[1], Р.В. Іванніков[2], Т.М. Черевченко[2], Л.І. Буюн[2], О.І. Дзюба[2]

[1]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ-03164, Україна
[2]Національний ботанічний сад ім. М.М. Гришка НАН України, вул. Тімірязєвська, 1, Київ-01014, Україна
e-mail: icvmtt34@gmail.com

ABSTRACT

Using plants grown ex situ *and* in vitro*, extracts from the leaves of eights species of* Orchidaceae *Juss. family were prepared. The content of flavonoids in the extracts was estimated using the method based on flavonoid-aluminum chloride complexation reaction. Antioxidant activity of the extracts was studied by means of DPPH test and Folin–Ciocalteu method.*
All the orchids plants studied were found to contain high amounts of flavonoids (0.8−1.9 % w.); the extracts of the plants exhibited noticeable activity in the reactions with Folin–Ciocalteu reagent and with DPPH radicals. In general, the extracts from the plants grown ex situ *had higher antioxidant properties than that ones from the plants grown* in vitro*. Three of eight orchids species (*Dendrobium draconis *Rchb.f.,* Dendrobium lomatochilum *Seidenf.,* Dendrobium moniliforme *(L.) Sw.) were found to contain the significant amount of bioactive compounds being cultivated* in vitro*; the values of DPPH-30 parameter for the appropriate extracts were 29, 43 ma 32%, respectively. For two species (*Dendrobium lomatochilum *Seidenf.,* Dendrobium moniliforme *(L.) Sw.), the antioxidant properties of the extracts prepared from the plants grown* ex situ *and* in vitro *were close to each other; these plants may be used in biotechnological processes of antioxidants production.*
Keywords: *plants extracts,* Orchidaceae *Juss., antioxidants, flavonoids.*

Антиоксиданти/відновники природного походження широко використовуються в складі лікарських засобів, в косметології, харчовій промисловості, а також в процесах «зеленої» хімії, що робить актуальним пошук доступної сировини для їх одержання. Відомо, що рослини можуть бути багатими джерелами таких антиоксидантів як феноли, флавоноїди, каротиноїди, токоферол, аскорбінова кислота (Katalinic, 2006). Важливим моментом в процесі створення технологій одержання ефективних і дешевих антиоксидантів є первинний відбір рослин, потенційно цікавих для виділення біоактивних сполук. Для вирішення завдання промислового отримання біологічно активних речовин велике значення має також розробка технологічних процесів швидкого нарощування біомаси. Альтернативою традиційному вирощуванню рослин в ґрунті є культивування клітин і тканин рослин в системі *in vitro*, що дозволяє зменши-

ти залежність виходу біомаси від природних умов і дає можливість отримувати більш чистий продукт у порівнянні з природним сировиною.

У попередніх роботах, присвячених скринінгу рослин – потенційних джерел ефективних антиоксидантів, нами було досліджено антиоксидантні властивості екстрактів з рослин 30 різних видів, що належать до сімейств орхідних, магнолієвих, вітексу, тощо. Більшість вивчених екстрактів продемонстрували значну активність в тестовій реакції зі стабільним вільним радикалом дифенілпікрилгідразилом (DPPH), що дозволяє розглядати їх як перспективну сировину для одержання природних антиоксидантів. Потенційно цікавою групою рослин для виділення біологічно активних сполук виявилися, зокрема, представники родини орхідних (*Orchidaceae* Juss.) (Лагута, 2015, Черевченко, 2016). Метою даної роботи було порівняльне дослідження властивостей екстрактів рослин родини орхідних, вирощених в умовах *ex situ* та *in vitro*, та пошук рослин, які характеризуються високим вмістом біологічно активних речовини при вирощуванні *in vitro* і можуть бути використані в біотехнологічних процесах виробництва антиоксидантів.

Рослини вирощували на штучних субстратах в умовах оранжерей ботанічного саду, а також *in vitro*. В останньому випадку стерильне насіння поміщали в живильне середовище, основою якого слугувала пропис Мурасіге-Скуга (Murashige, 1962), в скляних колбах і витримували при 16-годинному штучному освітленні.

Біологічно активні речовини вилучали зі свіжого листя рослин шляхом екстракції в 70% розчин етанолу (Комарова, 1998).

Антиоксидантні властивості екстрактів досліджували за допомогою методу Фоліна–Чоколтеу (Alonso, 2002) та DPPH–тесту (Brand-Williams, 1995). Для визначення загального фенольного індексу до 1 мл екстракту в 70%-му етанолі послідовно додавали 11.5 мл води, 5 мл 20%-го розчину карбонату натрію, 1.25 мл реактиву Фоліна-Чоколтеу та 6.25 мл води, так що сумарний об’єм розчину становив 25 мл. Розчин перемішували протягом 30 хвилин, вимірювали поглинання при 750 нм і розраховували загальний фенольний індекс (Alonso, 2002).

Для визначення антирадикальних властивостей екстрактів використовували реакцію зі стабільним вільним радикалом DPPH. Готували 0.1 мМ розчин DPPH у 70%-му етанолі, 2 мл розчину наливали в пробірку, додавали 2 мл 70%-го етанолу та 1 мл досліджуваного екстракту. Суміш перемішували, витримували протягом різного часу, записували УФ спектр та визначали поглинання при довжині хвилі 520 нм, що відповідає максимуму поглинання розчину DPPH. Для контролю використовували розчин, що складався з 2 мл 0.1 мМ розчину DPPH та 3 мл 70%-го етанолу. Для характеризації екстрактів використовували стандартну характеристику – величину DPPH-30, яка показує долю радикалів, відновлених екстрактом чи речовиною, що дослі-

джується, протягом 30 хв. Для більш детального дослідження властивостей екстрактів вивчали також кінетику відновлення радикалів. Оцінку потенційної ефективності антиоксидантів в умовах, що моделюють перебіг процесів у біологічних системах, здійснювали, проводячи реакцію у середовищі 0.1 мМ соляної кислоти. Для цього до 5 мл реакційної суміші додавали 0.005 мл 0.1 М HCl.

Для визначення загального вмісту флавоноїдів використовували метод (Комарова, 1998). 1 мл екстракту наливали у мірну колбу об'ємом 25 мл, додавали 5 мл 2%-го розчину $AlCl_3$ в 95%-му етанолі і доводили об'єм до 25 мл додаванням 95%-го етанолу. Суміш перемішували протягом 30 хв і вимірювали оптичну густину розчину при 410 нм. Як зразки для калібрування використовували розчини рутину у 95% -му етанолі.

В таблиці наведено значення загального фенольного індексу для всіх екстрактів, що досліджувалися. В таблиці також представлені одержані раніше (Черевченко, 2016) дані щодо вмісту флавоноїдів в екстрактах та величини DPPH-30 (відсоток радикалів, інгібованих за 30 хв реакції з екстрактами).

Порівняння даних про вміст флавоноїдів та загальну кількість фенолів в екстрактах орхідних з аналогічними даними для інших рослинних екстрактів (вітекс, стевія, магнолії; см. (Лагута, 2015)) показує, що екстракти орхідних відрізняються меншим фенольним індексом при більшому відносному вмісті флавоноїдів (орхідні: загальний фенольний індекс – 0.2–1.4, вміст флавоноїдів – 0.8–1.9%; вітекс: загальний фенольний індекс – 15–25, вміст флавоноїдів – 1.2–1.5%; стевія: загальний фенольний індекс – 4–11, вміст флавоноїдів – 0.1–0.9%; магнолії: загальний фенольний індекс – 5–8, вміст флавоноїдів – ~ 0.1%). Це узгоджується з літературними даними (Williams,1979, Pérez Gutiérrez, 2010), які свідчать, що орхідні містять відносно високу кількість флавоноїдів та порівняно малу кількість інших фенолів. Таким чином, орхідні можуть бути цінним джерелом флавоноїдів природного походження.

Таблиця. ***Антиоксидантні властивості екстрактів, одержаних з орхідей, вирощених в умовах* ex situ *та* in vitro**

Назва таксону	Загальний фенольний індекс		Вміст флавоноїдів у сухому листі, %		DPPH-30, %	
	ex situ	*in vitro*	*ex situ*	*in vitro*	*ex situ*	*in vitro*
Dendrobium aphyllum (Roxb.) C.E.C.Fisch.	0.33	0.30	1.2	0.8	16	16
Dendrobium chrysanthum Wall. ex Lindl.	0.76	0.63	1.7	1.1	82	12
Dendrobium draconis Rchb.f.	1.44	0.38	1.7	1.3	61	29
Dendrobium linguella Rchb.f.	0.48	0.34	2.2	1.6	31	14
Dendrobium lomatochilum Seidenf.	0.45	0.30	1.0	1.2	45	43
Dendrobium moniliforme (L.) Sw.	0.56	0.35	1.1	1.0	51	32
Dendrobium nobile Lindl.	0.24	0.70	1.9	1.3	28	12
Dendrobium phalaenopsis Fitzg.	0.37	0.21	1.3	1.1	38	17

Наведені в таблиці значення параметру DPPH-30 показують, що серед рослин, що вирощені в умовах *in vitro*, найбільшу активність в реакції з радикалом виявляють екстракти *Dendrobium draconis* Rchb.f., *Dendrobium lomatochilum* Seidenf., *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw (DPPH-30 = 29, 43 та 32% відповідно). Як можна бачити з табл., рослини цих видів характеризуються не тільки найвищими значеннями параметру DPPH-30, але й достатньо високим вмістом флавоноїдів. Ці три таксони було обрано для більш детального дослідження антиоксидантних властивостей.

На рисунках 1–3 представлено криві загибелі радикалів DPPH в реакції з екстрактами рослин *Dendrobium draconis* Rchb.f., *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. та *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw., що вирощені в умовах *ex situ* та *in vitro*. Як було показано раніше (Черевченко, 2016) і як можна бачити з даних таблиці, в більшості випадків екстракти рослин, які були вирощені в умовах *ex situ*, виявляють вищу антирадикальну активність.

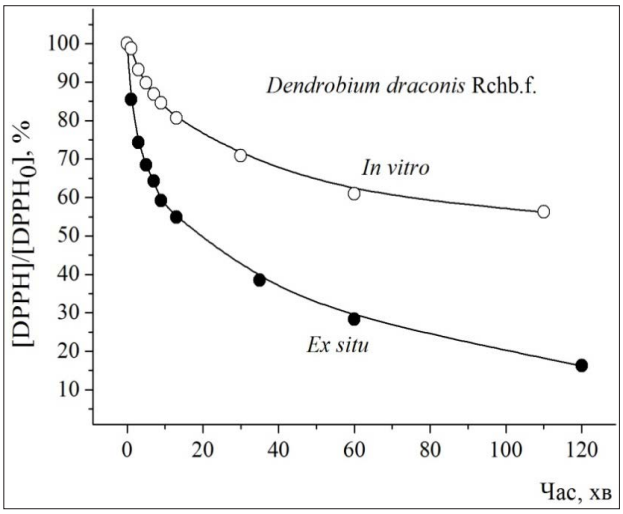


Рисунок 1. ***Кінетичні криві відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактами рослин*** **Dendrobium draconis** ***Rchb.f., що вирощені в умовах*** **ex situ** ***і*** **in vitro**

Для рослин *Dendrobium draconis* Rchb.f., що вирощені в умовах *ex situ* і *in vitro*, відмінності в кінетиці відновлення радикалів є дійсно достатньо суттєвими (табл., рис. 1) і корелюють з даними щодо вмісту фенольних антиоксидантів в екстрактах (табл.). В той же час для таксонів *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. і *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. властивості рослин, що вирощені *ex situ* і *in vitro*, відрізняються не суттєво. Як видно з рис. 2, 3 і табл., екстракти рослин, що вирощені в умовах *ex situ* та *in vitro*, характеризуються практично однаковими значеннями DPPH-30 (табл..) та демонструють близьку кінетику відновлення радикалів (рис. 2, 3).

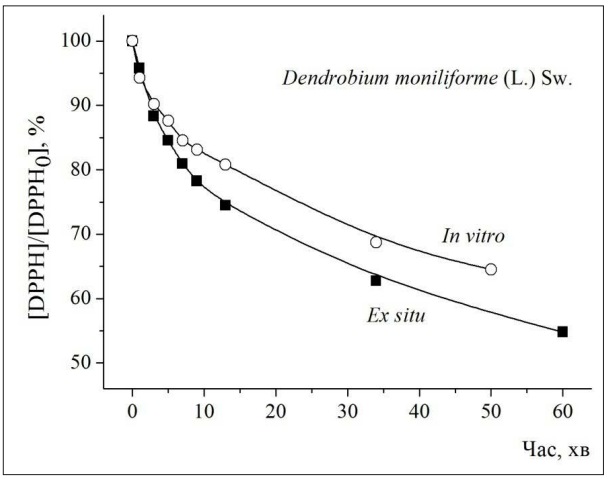


Рисунок 2. ***Кінетичні криві відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактами рослин*** **Dendrobium moniliforme** ***(L.) Sw., що вирощені в умовах*** **ex situ** ***і*** **in vitro**

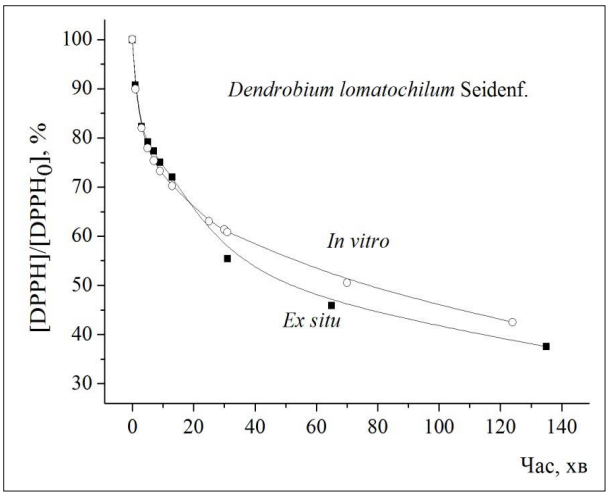


Рисунок 3. ***Кінетичні криві відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактами рослин*** **Dendrobium lomatochilum** ***Seidenf., що вирощені в умовах*** **ex situ** ***і*** **in vitro**

Згідно літературних даних (Litwinienko, 2007, Волков, 2008), антирадикальна дія фенольних антиоксидантів може здійснюватись за двома механізмами. У першому випадку (механізм SPLET) реакція проходить через стадію іонізації фенольної сполуки шляхом протонування молекул розчинника. Другий механізм (HAT) заснований на безпосередній передачі атому водню від молекули антиоксиданта до радикала. При проведенні DPPH-тесту в звичайних умовах для нашого випадку pH середовища становить pH ~ 6 і реалізується переважно перший механізм, тоді як основну роль в окисно-відновних/антирадикальних реакціях, що мають місце в біологічних системах (наприклад,

у процесах ланцюгового перекисного окислення ліпідів), відіграє механізм, пов‘язаний з переносом атому водню. Для оцінки потенційної ефективності антиоксидантів у «біологічних» умовах реакцію екстрактів з DPPH здійснюють в середовищі 0.1 мМ соляної кислоти (Волков, 2008). Присутність кислоти пригнічує іонізацію фенолів, і відновлення радикалів здійснюється переважно за механізмом переносу водню. Зазвичай це приводить до уповільнення реакції відновлення радикалів. Так, в роботі (Волков, 2008) при вивченні інгібування радикалів спиртовими екстрактами звіробою, деревію, піжми зафіксовано зменшення швидкості реакції більш, ніж на порядок, при зменшенні pH середовища від нейтральних значень до pH 4.

На рис. 4, 5 наведено криві загибелі радикалів DPPH у реакції з екстрактами *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. в стандартних та в кислих умовах. Як видно з рис. 4, 5, і у випадку рослин, що вирощені в ґрунті, і у випадку рослин, що вирощені в умовах *in vitro*, реакція при pH 4 проходить навіть скоріше, ніж при pH 6. Можливо, це пов‘язано з присутністю в екстрактах *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. сполук, що характеризуються максимальними відновлювальними властивостями у протонованій формі. Пошук компонентів екстрактів, відповідальних за їх антиоксидантні властивості, буде предметом подальшого дослідження. В будь-якому випадку можна зазначити, що екстракти орхідей містять біоактивні речовини, які здатні виявляти ефективні антиоксидантні/відновлювальні властивості в умовах, що імітують окисно-відновні процеси в біологічних системах.

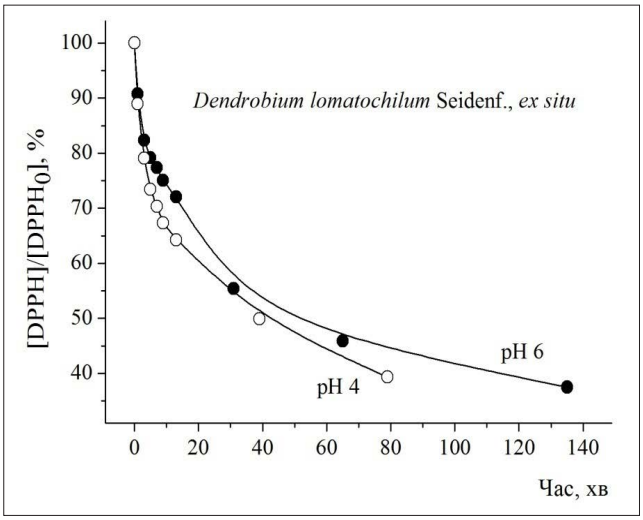


Рисунок 4. ***Кінетичні криві відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактами рослин*** **Dendrobium lomatochilum** ***Seidenf., що вирощені в умовах*** **ex situ** ***і*** **in vitro,** ***при pH 6 та pH 4***

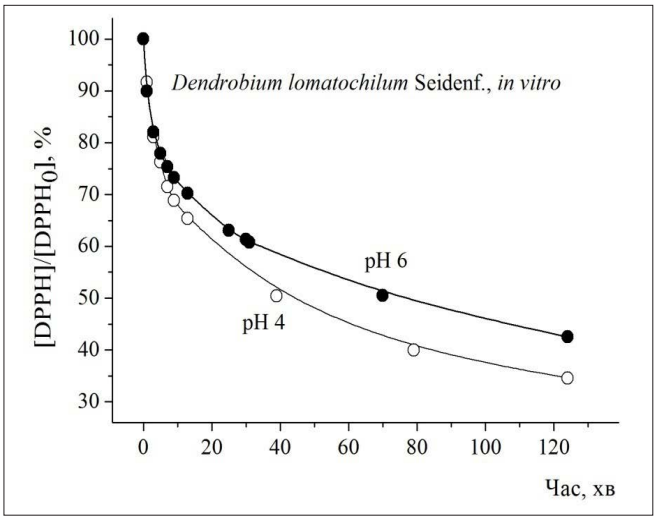


Рисунок 5. ***Кінетичні криві відновлення радикалів DPPH у реакції з екстрактами рослин*** **Dendrobium lomatochilum** ***Seidenf., що вирощені в умовах*** **ex situ** ***і*** **in vitro,** ***при pH 6 та pH 4***

Таким чином, одержані дані показують, що особливістю всіх екстрактів орхідних є високий відносний вміст флавоноїдів, які є ефективними антиоксидантами природного походження. Екстракти *Dendrobium draconis* Rchb.f., *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. та *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw., що вирощені і в умовах *ex situ*, і в умовах *in vitro*, виявляють достатньо високу активність в тестовій реакції зі стабільним радикалом DPPH та є потенційно привабливою сировиною для виділення антиоксидантів / флавоноїдів у біотехнологічних процесах. Для видів *Dendrobium lomatochilum* Seidenf. та *Dendrobium moniliforme* (L.) Sw. відмінності у властивостях екстрактів не суттєво залежать від умов культивування рослин (*ex situ* чи *in vitro*) та від умов проведення реакції з DPPH (pH середовища 4 чи 6).

Роботу виконано за фінансової підтримки цільової комплексної міждисциплінарної програми наукових досліджень НАН України “Молекулярні та клітинні біотехнології для потреб медицини, промисловості та сільського господарства” в рамках проекту «Розробка новітніх лікувально-профілактичних засобів антиоксидантної дії на основі природних біологічно активних речовин із тропікогенних представників *Orchidaceae* Juss.».

ЛІТЕРАТУРА

1. Katalinic V. Food Chemistry, 94 (2006), 550.
2. Лагута И.В. Доп. НАН України, 5 (2015), 179.
3. Черевченко Т.М. Доп. НАН України. 11 (2016), 87.

4. Murashige T. Physiol. Plant. 15 (1962), 473.
5. Комарова М.Н. Фитохимический анализ лекарственного растительного сырья: методические указания к лабораторным занятиям. Санкт-Петербург: Гос. хим.-фарм. академия, 1998, 60 с.
6. Alonso A.M. J. Agric. Food Chem., 50 (2002). 3112.
7. Brand-Williams W. LWT - Food Science and Technology, 28 (1995), 25.
8. Williams C. Phytochemistry, 18 (1979), 803.
9. Pérez Gutiérrez R.M. J. Med. Plant. Res., 4 (2010), 592.
10. Litwinienko, G. Acc. Chem. Res., 40 (2007), 222.
11. Волков, В.А. Ползунов. вестн., 3 (2008), 309.

РІЗНОМАНІТТЯ, ПОШИРЕННЯ ТА РЕСУРСНА ЗНАЧУЩІСТЬ ВИДІВ РОДУ *THYMUS* L. (*LAMIACEAE* LINDL.) В УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТАХ

В.М. Мінарченко[1], І.А. Тимченко[1], І.Е. Повлін[2]

[1] Відділ систематики та флористики судинних рослин, Інститут ботаніки ім.. М.Г.Холодного НАН України, вул. Терещенківська, 2, 01601, Київ, Україна
[2] Кафедра біології та хімії, Закарпатський угорський інститут ім. Ференца Ракоці II, 90200 м. Берегово, Закарпаття, Україна
e-mail: valmivar@ukr.net

ABSTRACT

To ensure the sustainable use and protection of resources of phytodiversity is important to investigate the availability of the resources of concrete species in the wild and to determine the degree of threat depletion of these resources. The primary and most detailed survey deserve the species of medicinal plants - the source of scarce raw materials for pharmacy and medicine with limited resources. These plants include species of the genus Thymus.

This paper presents the results of the study of the diversity and resources of the species of Thymus in the Ukrainian Carpathians during 2009-2015. The genus Thymus in the Ukrainian Carpathians represented by 6 species: T. alpestris *(Čelak.) Tausch ex A. Kern.,* T. alternans *Klokov,* T. pulcherrimus *Schur,* T. pulegioides *L.,* T. pannónicus *All. and* T. glabréscens *Willd. Medicinal properties have all species. The most abundant in the investigated region with significant wild resources is* T. pulegioides. T. alternans *has a slight distribution and scarce resources. Their resources are sufficient for limited harvesting from wild. Other species grows sporadically; their resources are insufficient for use from the wild.*

Keyworlds: *Thymus, distribution, resources, Ukrainian Carpathians*

Для забезпечення сталого використання та збереження ресурсів фіторізноманіття важливо дослідити наявність ресурсів конкретних видів у природному середовищі та з'ясувати ступінь загрози виснаження цих ресурсів. Першочергового і найбільш докладного обстеження заслуговують види з обмеженим ареалом, а також види лікарських рослин – джерело дефіцитної сировини видів дикорослих лікарських рослин, що мають обмежені ресурси. До таких рослин належать види роду *Thymus*, причому більше 50% з них мають значне поширення в Україні, однак зростають розсіяно чи спорадично і їхні популяції не мають сировинної значущості навіть в умовах відсутності впливу деструктивних чинників на відповідні біотопи. Стан ресурсів виду рослин залежить від сукупності його біологічних властивостей, що визначають ресурсну спроможність популяцій і можливостей реалізації сукупних спроможностей у змінному середовищі. Тому ресурсна значущість ценопопуляцій цінних видів є видоспецифічною ознакою.

В даній роботі представлені результати вивчення різноманіття та ресурсів видів роду *Thymus* в Українських Карпатах впродовж 2009-2015 рр.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У практиці служб охорони здоров'я використовується більшість видів роду *Thymus* флори України, хоча офіційно допускається використання сировини (наявні відповідні нормативні документи) лише *T. serpyllum* L., *T. marschallianus* Willd. та *T. vulgaris* L. Останній вид присутній в Україні лише в культурі (Мінарченко, 2005). Чебреці України належать до перспективних видів лікарських та ефірно-олійних рослин, сировина яких користується великим попитом, тому важливо з'ясувати особливості поширення, формування і стану їх ресурсів в умовах змінного середовища.

Рід *Thymus* (чебрець) включає декілька сотень видів, що поширені майже по всій Євразії (крім тропіків), в північній Африці, на Канарських островах і досягають на північному заході Гренландії (Гогина, 1975). Загалом питання видової самостійності багатьох чебреців лишається дискусійним і досі не вирішеним, тому у „Флорі УРСР" М.В. Клоков для території України наводить 31 вид (Флора УРСР, 1960), в останньому виданні визначника "Определитель высших растений Украины" (Определитель …, 1987) рід *Thymus* налічує 15 видів, а в номенклатурному зведенні С. Мосякіна та М. Федорончука — 36 видів (Mosyakin, Fedoronchuk,1999).

Для Українських Карпат за літературними даними наводиться від 4 (Определитель …, 1987) до 6 (Начичко, 2014) видів роду *Thymus* (чебрець):

Thymus alpestris (Čelak.) Tausch ex A. Kern. (ч. альпійський)
T. alternans Klokov (ч. чергововолосистий)
T. pannónicus All. (ч. паннонський)
T. glabréscens Willd. (ч. оголений)
T. pulcherrimus Schur (ч. найкрасивіший)
T. pulegioides L. (ч. блошиний).

Всі ці види досліджені як лікарські рослини. За складом біологічно активних сполук вони подібні між собою (Растительные ресурсы., 1991, 1996; Stevanovic, 2008; Sostaric et al., 2012; Maggi et al.,2014.; Литвиненко, Зоз, 1969; Mastelic та ін., 1992). Серед видів роду *Thymus* найширше досліджений *T. serpyllum*, а у *T. pulegioides* вміст ефірної олії значно більший ніж у *T. serpyllum* (Гогина, 1975).

Основними завданнями було вивчити представленість та ресурсну значущість видів роду *Thymus* в регіоні, тому польовими дослідженнями охоплено різні райони Українських Карпат, закладено 130 облікових ділянок на вивчення ресурсної цінності модельних видів (де виявлено ресурсно значимі ценопопуляції) (рис.1). Ресурсні дослідження проводились за загальноприйнятими методиками з деякими модифікаціями (Мінарченко, Мінарченко, 2004; Мінарченко 2014).

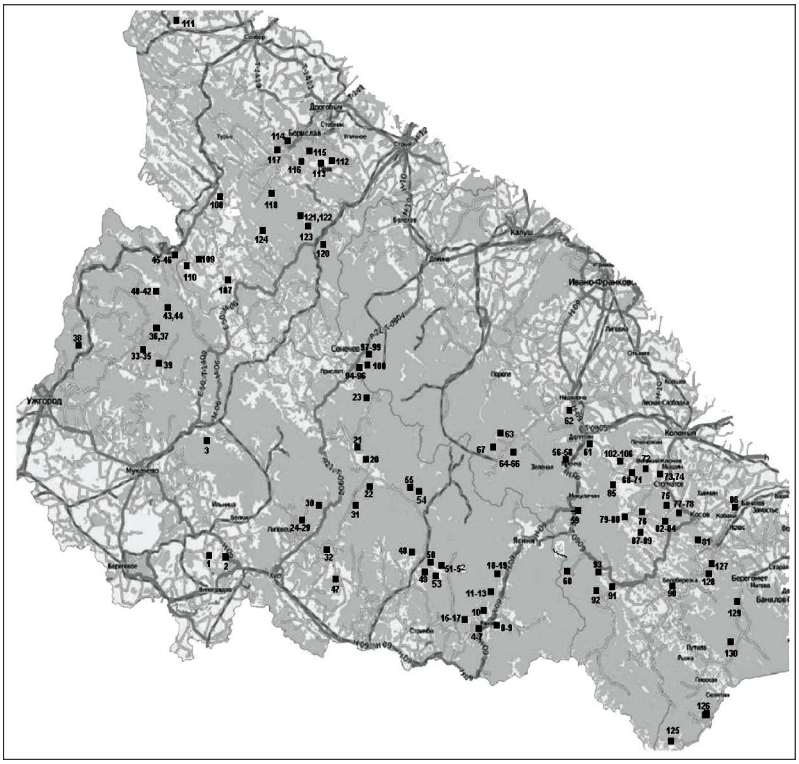


Рисунок 1. ***Картосхема розміщення виявлених масивів*** **Thymus** ***sp.*** ***в Українських Карпатах***

Результати наших хорологo-ресурсних досліджень стосовно видів роду *Thymus* свідчать, що найбільш поширеним в Українських Карпатах є *T. pulegioides*, який є постійним компонентом лучних угруповань в передгірному та лісовому поясі у всіх районах Карпат. Цей вид чебрецю також значно поширений і його ценопопуляції мають ресурсну цінність на Поліссі і у північних районах Лісостепу України (Мінарченко, 2005).

Східнокарпатський ендем *Thymus alternans* поширений переважно в верхньому лісовому поясі. Нами досліджувались найбільше його ценопопуляцій у межах Чорногори. В усіх районах, в альпійському і субальпійському поясі спорадично зростає *T. alpestris*. Зрідка на Свидовці (гг. Близниця і Драгобрат) і Чорногорі (г. Піп Іван Чорногірський) на гірських кам'янистих схилах в субальпійському поясі трапляється *T. pulcherrimus. T. pannónicus* та *T. glabréscens* мають обмежене поширення у передгірних районах Прикарпаття і Закарпаття.

Види роду *Thymus* за екологією є мезофітами, мезотрофами, хамефітами, зростають здебільшого в лучних угрупованнях. Ценопопуляції чебреців

займають переважно проміжну ланку в низці сукцесійних змін фітоценозу на ранніх стадіях його формування чи займають екотопи, екстремальні для інших видів. У сформованих фітоценозах більшість з них відіграють переважно підпорядковану роль. *T. pulegioides* приурочений до пологих схилів на добре дренованих нейтральних або помірно кислих грунтах. Конкурентно слабкий світлолюбивий вид, переважно зростає на ділянках з порушеним рослинним покривом в трав'янистих угрупованнях зі значним пасовищним навантаженням. Цей вид разом з *T. alternans* часто трапляється на післялісових луках, узліссях, лісових галявинах, серед чагарників, вологих кам'янистих відслоненнях до 1400 м н.р.м. Найчастіше ці види чебрецю приурочені до угруповань класів Molinio-Arrhenatheretea, насамперед союзів *Cynosurion, Arrhenatherion elatioris*, *Agrostio-Festucion rubrae montanum,* та Calluno-Ulicetea союзів *Nardo-Agrostion tenuis* та *Violion caninae,* для останнього *T. pulegioides* є діагностичним видом.

Сировинноцінні масиви *Thymus pulegioides* формує в угрупованнях асоціації *Anthoxantho-Agrostietum tenuis* класу Molinio-Arrhenatheretea, де його проективне покриття інколи сягає до 40 %, при переважаючому 5-10%. З досить високим проективним покриттям (до 20 %), при переважаючому до 5%, відзначався він в асоціації *Trifolio-Festucetum rubrae*, де цей вид є діагностичним. З високою постійністю трапляється чебрець блошиний в дериватних угрупованнях com. *Luzula luzuloides–Agrostis tenuis, Laserpitium alpinum-Agrostis tenuis, Brachypodium pinnatum-Trifolium pannonicum,* та асоціаціях *Festucetum pratensis*, *Lolio-Cynosuretum, Festucetum rubrae, Brizeto-Anthoxanthetum.*

Флористичний склад угруповань класу Molinio-Arrhenatheretea з участю *Thymus pulegioides* та *T. alternans* нараховує до 300 видів судинних рослин, однак з високою постійністю трапляється близько 30 видів, серед них: *Festuca pratensis* Huds., *F. rubra* L., *Poa pratensis* L., *Agrostis tenuis* Sibth., *Anthoxanthum odoratum* L., *Dactylis glomerata* L., *Cynosurus cristatus* L., *Briza media* L., *Leucanthemum vulgare* L., *Achillea millefolium* L., *Plantago lanceolata* L., *Ranunculus acris* L., *Trifolium pratense* L., *T. repens* L., *Galium verum* L., *Prunella vulgaris* L., *Hypericum maculatum Crantz* та інші.

В угрупованнях класу Calluno-Ulicetea продуктивні масиви чебрець блошиний формує в асоціаціях *Polygalo-Nardetum, Hypochoeridi uniflorae-Nardetum, Soldanello-Nardetum*, проективне покриття в них становить 1-10 %, при переважаючому 1-3%. *T. alternans* тут зрідка присутній у ролі інгредієнта. В дериватному угрупованні *com. Nardus stricta-Trifolium pannonicum* цей вид трапляється з високою постійністю, однак його проективне покриття в цьому угрупованні звичайно не перевищує 1 %.

Високогірні види роду *Thymus: T. alpestris* та *T. pulcherrimus* зростають на гірських кам'янистих схилах, скелях, полонинах в альпійському і

субальпійському поясах, на свіжих, рідше вологих грунтах в угрупованнях класів Elyno-Seslerietea та Mulgedio-Aconitetea. Флористичний склад цих угруповань нараховує до 150 видів судинних рослин, в окремих асоціаціях трапляється 20-30 видів. Хоча види чебрецю трапляються з досить високою постійністю (II-V класи постійності) в високогірних угрупованнях, проективне покриття їх в ценозах звичайно незначне (у межах 1%). Зрідка вони домінують в угрупованнях класу Elyno-Seslerietea, з проективним покриттям до 5-10% (*subass. Festucetum saxatilis thymetosum alpestris, ass. Saxifrago-Festucetum versicoloris, ass. Thymo-Festucetum amethystinae*), однак площа таких угруповань звичайно складає не більше 20-30 м^2.

Результати ресурсних досліджень видів роду *Thymus* в Українських Карпатах загалом свідчать, що ценопопуляціям чебрецю в умовах відсутності деструктивного впливу антропогенних чинників притаманні: обмежений термін максимальної сировинної продуктивності (до 5 років), зменшення сировинної значущості ценопопуляцій за умов зростання ценотичної конкуренції, збільшення ресурсних показників при слабкому задернінні за умов відсутності затінення. На пасовищах ресурсні показники досліджуваних видів чебрецю значною мірою залежать від ступеня пасовищного навантаження: зниження сировинної цінності і деструкція ценопопуляцій аналізованих видів чебрецю наступає вже за помірного (до 3-х голів великої рогатої худоби на 1 га) пасовищного навантаження, за якого відбувається ушкодження рослин та ущільнення ґрунту; сировинна значущість популяцій втрачається за умов сильного (4–6 гол. великої рогатої худоби на 1 га) пасовищного навантаження.

Встановлено, що серед досліджуваних видів в Українських Карпатах сировинно цінними є лише *Thymus pulegiodes* та *T. alternans*, причому серед них частка досліджених сировинно цінних локалітетів *T. pulegiodes* складала 87% (зі 130). Ценопопуляції обох видів переважно низькопродуктивні, але представлені у більшості регіонів. Ценопопуляції *T. alpestris* та *T. pulcherrimus* характеризуються низькою ресурсною цінністю, фрагментарно представлені на обмеженій території, тому сировинної цінності для заготівлі сировини не мають. Ресурсної значущості ценопопуляцій *T. pannónicus* та *T. glabréscens* у досліджуваному регіоні не виявлено.

Сировинно цінні масиви чебрецю блошиного та ч. чергововолосистого виявлені нами переважно у діапазоні висот 400-1000 м н.р.м., хоча і на рівнині (Закарпатська обл., Виноградівський р-н) і на висоті до 1400 м н.р.м. (полонина Рівна, Гостра, Закарпатська обл.) трапляються невеликі за площею продуктивні масиви цих видів.

Щільність запасу сировини видів роду *Thymus* залежить насамперед від проективного покриття, висоти пагонів, тобто висоти сировинної частини, їх облистненості і які, в свою чергу, обумовлені еколого-ценотичними умовами їх оселищ.

Аналіз отриманих ресурсних показників *Thymus pulegioides* у різних регіонах Карпат свідчить, що при одному й тому ж проективному покритті значення щільності запасу сировини для цього виду рослин суттєво різняться. Це підтверджується дослідженнями його ресурсної значущості, здійсненими різними вченими для інших регіонів (Глущенко, 2005; Крилова, Капорова, 1992).

Thymus pulegiodes як правило, не утворює великі за площею сировинно цінні масиви, його ценопопуляції мають переважно мозаїчний характер. Як виняток у передгірних районах на території Івано-Франківської області на закинутих пасовищах досліджувались масиви *T. pulegiodes* площею 3 – 5 га, але усереднені показники проективного його покриття тут не перевищували 1% з щільністю запасу сировини 2,3±0,7 г/м^2. З високим проективним покриттям (20-40%) чебрець трапляється на ділянках невеликих за площею 0,01-0,5 га, як правило, це антропогенно порушенні ділянки біля населених пунктів (переважно пасовища). Показники щільності запасу сировини значною мірою залежать від ступеня пасовищного навантаження; за мінімальних його значень при проективному покритті у діапазоні 20-40% складає 36-57 г/м^2. Частка груповань, в яких чебрець блошиний має такі високі ресурсні показники загалом складала близько 9%, а їх площа – 2%. При проективному покритті близько 5% щільність запасу сировини *T. pulegiodes* варіювала у межах 7 – 31 г/м^2.

Найбільш сировинно продуктивні масиви *T. pulegiodes* виявлені нами на Закарпатті, в Виноградівському (окол. с. Широке), Свалявському (Свалявське л-во), Рахівському (окол. м. Рахів і с. Косівська Поляна) та Перечинському (в нижній частині полонини Рівної) районах, а також у Львівській обл., Турківському районі (окол. с. Мохнате). Загальна площа досліджених сировинних масивів ч. блошиного складає 275 га.

Thymus alternans формує переважно невеликі ущільнення площею до 0,5 га з проективним покриттям у межах 5%. Щільність запасу сировини складає 12-18 г/м^2 за проективного покриття близько 5%. Сировинно цінні масиви ч. чергововолосистого загальною площею близько 14 га досліджувались у Косівському та Надвірнянському районах Івано-Франківської обл., у всіх гірських районах Закарпатської області переважно у діапазоні висот 500-800 м н.р.м.

Таким чином встановлено, що ресурсозначущими в Українських Карпатах є два види роду *Thymus*: *T. pulegioides* та *T. alternans.* За результатами наших польових досліджень виявлено 130 продуктивних масивів цих двох видів загальною площею 289 га, біологічний запас сировини складає 12,12 т, експлуатаційний – 3,01 т, обсяг можливої щорічної заготівлі 0,77 т. (табл.1). Найбільші площі і найбільш продуктивні масиви чебреців виявлені на Закарпатті, найменші ресурси сировини – в Чернівецькій обл.

Таблиця 1. ***Ресурси видів роду*** **Thymus** ***в Українських Карпатах***

Область	Площа, га	Біологічний запас, т (у сухій вазі)	Експлуатаційний запас, т (у сухій вазі)	Обсяг можливої щорічної заготівлі, т (у сухій вазі)
Закарпатська	136	7,10	1,75	0,44
Івано-Франківська	86	2,83	0,71	0,18
Львівська	51	1,83	0,46	0,13
Чернівецька	14	0,36	0,09	0,02
Всього досліджено по регіону	287	12,12	3,01	0,77

ЛІТЕРАТУРА

1. Глущенко Л. А. Еколого-ценотична та ресурсна характеристика видів роду *Thymus* L. на території Лівобережного Лісостепу: Автореф. дис. ... канд. біол. наук, Київ, 2005, 21 с.
2. Гогина Е.Е. Биол. флора Моск. обл., 2 (1975), 137.
3. Крылова И.Л., Капорова В.И. Растит. ресурсы, 28 (1992), 20.
4. Литвиненко В.И., Зоз И.Г. Растит. ресурсы, 5 (1969), 481.
5. Мінарченко В.М. Лікарські судинні рослини України (медичне та ресурсне значення). Київ, Фітосоціоцентр, 2005, 255 с.
6. Мінарченко В.М., Мінарченко О.М. Методика обліку рослинних ресурсів. Київ, ПП Вірлен, 2004, 40 с.
7. Мінарченко В.М. Ресурсознавство. Лікарські рослини. Київ, Фітосоціоцентр, 2014, 12 с.
8. Начичко В. Вісник Львівського університету. Серія біологічна. 64 (2014), 159.
9. Определитель высших растений Украины.Київ, Наукова думка, 1987, 548 с.
10. Растительные ресурсы СССР: Цветковые растения, их химический состав, использование; Семейства Hippuridaceae – Lobeliaceae. Ленинград, Наука, 1991, 100.
11. Растительные ресурсы России и сопредельных государств. Часть 1. – Семейства Lycopodiaceae – Ephedraceae, часть 11- дополнения к 1-7 томам. Санкт-Петербург, Мир и семья-95, 1996, 571 с.
12. Флора УРСР. Рід Thymus L. Київ, Вид–во АН УРСР, 1960, 294.
13. Maggi F., Caprioli G., Papa F., Sagratini G.,Vittori S., Kolarčik V., Mártonfi P. Natural Product Research, 28 (2014), 1557.
14. Mastelic J., Grzunov K., Kravar A. Riv. Ital. EPPOS, 3 (1992), 19.
15. Mosyakin S.L., Fedoronchuk M.M. Vascular plants of Ukraine: a nomenclatural checklist. Kiev, 1999, 345 p.
16. Sostaric I., Arsenijevic J., Acic S., Stevanovic Z.D. Journal Of Essential Oil Bearing Plants, 15 (2012), 237.
17. Stevanovic, D., Šostaric I., Marin P.D., Stojanovic D., Ristic M., Arch. Biol. Sci., Belgrade, 60 (2008), 475.

ФОТОСТИМУЛЬОВАНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ РЕАГЕНТІВ У СИСТЕМІ Au-ТРИПТОФАН В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД pH СЕРЕДОВИЩА

В.В. Порубльова[1], М.Л. Малишева[1], Ю.П. Муха[2], Н.П. Смірнова[2], Г.М. Єременко[2]

[1] Київський національний університету імені Тараса Шевченка, вул.,Л.Толстого, 12, Київ, Україна
[2] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, Україна
e-mail: iu.mukha@gmail.com

ВСТУП

Золоті наночастинки (НЧ Au) широко використовують для діагностики та терапії онкозахворювань. Використання триптофану (Trp), незамінної для людини амінокислоти, в ролі відновника та стабілізатора наночастинок золота дозволяє знизити токсичну дію нанорозмірного металу [1].

Наявність як основної, так і кислотної групи в молекулі триптофану свідчить про те, що у водному розчині її будова залежить від значення pH. При низькому значенні pH карбоксильна група знаходиться в недисоційованому стані, а аміногрупа - в протонованій формі. При високому значенні pH у водному розчині амінокислота присутня у вигляді амінокарбоксилат-аніонів. При проміжних значеннях pH це переважно цвітер-іон. Відповідно до значень констант кислотно-основної дисоціації при pH 2, 6 і 10 триптофан знаходиться в катіонній, нейтральній та аніонній формах відповідно [2], що суттєво впливає на перебіг процесу відновлення металу та формування наночастинок золота.

Тому метою даної роботи було визначення механізму фотохімічного відновлення тетрахлорауратної кислоти триптофаном та стабілізації НЧ Au в залежності від pH з застосуванням методу абсорбційної спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для синтезу наночастинок золота як джерело іонів золота використовували тетрахлорауратну кислоту ($HAuCl_4$, Merck) та триптофан (Trp, SC12-20120713), концентрації яких у вихідних розчинах становили C = 0,125 та $5*10^{-3}$ моль/л відповідно. Молярне співвідношення компонентів у реакційній суміші було ν(Au):ν(Trp) = 1:1. Розчини готували на дистильованій воді. Водний розчин, що містив триптофан та тетрахлорауратну кислоту опромінювали УФ-світлом з інтервалом 5 хв. Для регулювання кислотності вихідних розчинів використовували 1N NaOH та 1N HNO_3.

Як джерело УФ-опромінення використана ртутна лампа ПРК-1000.

Спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок золота реєстрували в УФ- та видимій області за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 35 в кварцевих кюветах довжиною 1 см.

Визначення pH проводили за допомогою іономера І-160 МІ. В якості робочого електрода використовували скляний pH-електрод ЭС-10603/7. Електродом порівняння слугував хлорсрібний електрод ЭСр-10103.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Поглинання світла триптофаном обумовлено системою зв'язків індольного кільця. Спектр поглинання триптофану характеризується двома смугами поглинання з максимумами при 220 і 280 нм. Довгохвильова смуга поглинання виявляє слабо виражену коливальну структуру. Обидві смуги поглинання обумовлені - π-π^* переходами в індольному кільці. [3]

Випромінювання УФ здатне ініціювати фотоіонізацію триптофану. В умовах експерименту використане низько інтенсивне опромінення УФ лампою, що в контрольних експериментах при різних значеннях pH не спричиняло деструкції триптофану. Проте фотостимульоване перетворення амінокислоти відбувається інтенсивно у присутності металу. Збуджені молекули, володіючи надлишком енергії, легко вступають в хімічну взаємодію з іонами золота. Зокрема збуджена молекула стає донором електрона, що бере участь у реакції відновлення металу. Швидкість і механізм такої реакцій по різному залежить від pH середовища. А також фотопродукти реакції мають різні спектри поглинання.

Оскільки взаємодія між металом та амінокислотою є складним багатоступінчастим процесом, визначити лише один продукт реакції, зокрема продукт окиснення триптофану, неможливо. Тому спектри досліджуваних розчинів завжди є сумою спектрів поглинання послідовного ряду продуктів окиснення з переважанням певного окисненого стану. В цілому перетворення триптофану при взаємодії з золотом відбувається по кінуреніновому шляху, як і було показано раніше в [4]. Зміна форми і положення смуг в області поглинання амінокислоти свідчить про розрив індольного кільця, а саме пірольного. Отже відновний процес відбувається за участю гетероатома.

У нейтральному середовищі протягом години опромінення утворюється продукт окиснення, що супроводжується появою у спектрах вираженої смуги з максимумом поглинання при 250 нм, характерної для N-формілкінуреніна (рис.1б). А також саме у цій системі зафіксовано смуги поглинання локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) золота, що свідчить про формування наночастинок золота (НЧ Au) під час фотохімічного відновлення металу. Зокрема типові смуги ЛППР золота розміщувались при 520-587 нм (рис.2), а саме відбувалось зміщення максимуму поглинання в довгохвильову область з ростом інтенсивності смуги. На певному етапі наночастинки починають втрачати стабільність, що пов’язано зі зменшенням кількості вільного триптофану у ході фотохімічної реакції, який відповідає за стабілізацію НЧ.

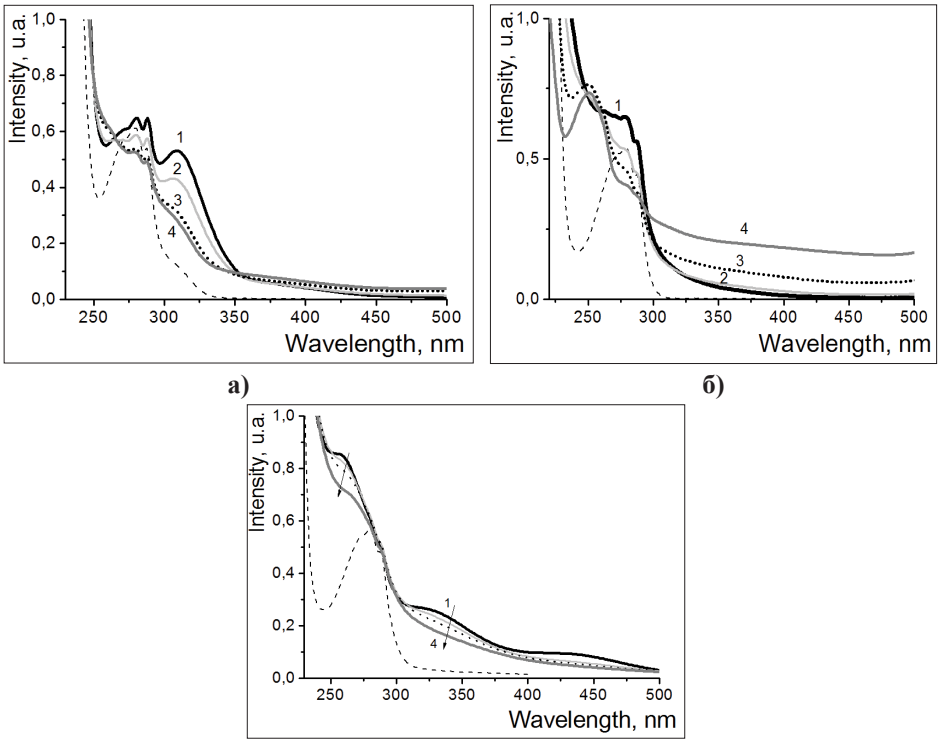


Рисунок. 1. ***Зміна спектрів поглинання системи Au/Trp в кислому (а), нейтральному (б) та лужному (в) середовищі протягом 1) 5, 2) 15, 3) 25 та 4) 55 хв опромінення, пунктирною лінією наведено спектр контрольного водного розчину триптофану.***

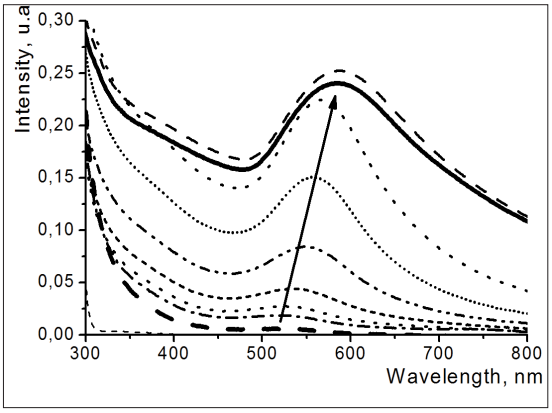


Рисунок 2. ***Спектри поглинання ЛППР НЧ золота у системі Au/Trp з нейтральним вихідним розчином триптофану під дією УФ світла, крок опромінення – 5хв.***

Реакція у лужному середовищі проходить з появою жовтого забарвлення у перші 5 хв опромінення, що може бути пов'язане з утворенням кінуреніну, оскільки серед можливих продуктів окиснення саме для цього хромофору характерне поглинання в області близько 400 нм [5]. Варто відзначити, що у даному випадку процес окиснення триптофану відбувається дуже швидко. А утворення наночастинок не спостерігалось.

При збільшенні pH, тобто при появі OH^- йонів відбувається перебудова внутрішньої координаційної сфери комплексних аніонів $[AuCl_4]^-$ та утворення гідроксокомплексів $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$. Смуги поглинання тетрахлорауратної кислоти зміщуються в короткохвильову область (гіпсохромний зсув), як показано на рисунку 3, що свідчить про підвищення енергії зв'язку метал-ліганд. Відсутність смуг ЛППР золота свідчить, ймовірно, про те, що фотостимульоване відновлення іонів золота у присутності триптофану утруднюється, а реакцію відбувається через заміщення лігандів та утворення комплексу з Au^+.

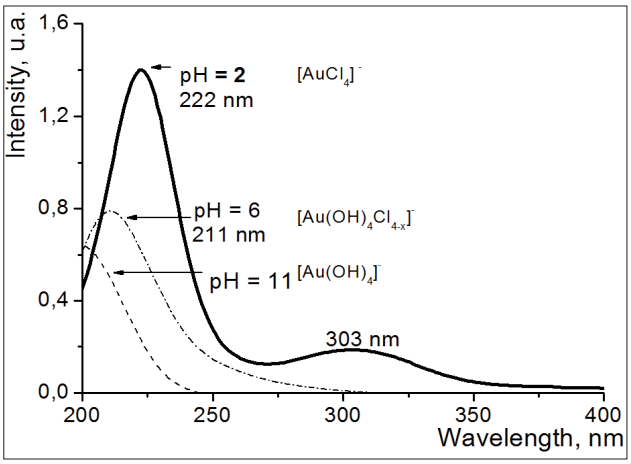


Рисунок 3. ***Спектри поглинання водних розчинів тетрахлорауратної кислоти в залежності від кислотності середовища, C = 10^{-4} M.***

Для реакції у кислому середовищі на першій стадії (протягом 5 хвилин опромінення) характерне утворення продукту, який має інтенсивну смугу поглинання з максимумом при λ_{max} = 309 нм, а також чітко виражені смуги поглинання триптофану. Впродовж години реакції їх інтенсивність нівелюється. Ріст смуги ЛППР також не спостерігався.

Таким чином найбільш сприятливим для одержання нанорозмірного золота методом фотохімічного відновлення є нейтральне середовище.

ВИСНОВКИ

При застосуванні методу фотохімічного відновлення наночастинки золота, що характеризуються інтенсивною смугою локалізованого плазмонного резонансу, утворюються при опроміненні УФ світлом системи золото/триптофан у нейтральному середовищі. Основним продуктом окиснення триптофану у даному випадку є N-формілкінуренін. У кислому та основному середовищі процес окиснення амінокислоти в присутності металу проходить дуже швидко, що не сприяє стабілізації наночастинок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Igor O. Shmarakov, Iuliia P. Mukha, Volodymyr V. Karavan, Olexander Yu. Chunikhin, Mykhailo M. Marchenko, Natalia P. Smirnova and Anna M. Eremenko. Tryptophan assisted synthesis reduces bimetallic gold/silver nanoparticle cytotoxicity and improves biological activity. Nanobiomedicine, 2014, 1 V., 01 – 10p.
2. ПолингЛ. Общая химия. Москва, 1964, 370-372с.
3. Jankovi I.A. Autoxidation of tryptophan in aqueous solutions. J. Serb. Chem. Soc., 2001. 66 V, 9 N., 571–580p.
4. Iuliia Mukha, Nadiia Vityuk, Olga Severynovska, Anna Eremenko and Nataliia Smirnova. The pH-Dependent Stucture and Properties of Au and Ag Nanoparticles Produced by Tryptophan Reduction. Nanoscale Research Letters, 2016, 11:101
5. Yiming Li, Alla Polozova, Flaviu Gruia, and Jinhua Feng. Characterization of the Degradation Products of a Color-Changed Monoclonal Antibody: Tryptophan-Derived Chromophores. Anal Chem, 2014 Jul, 15;86(14):6850-7.

ЕКОЛОГІЧНА ОСВІТА В СИСТЕМІ ХІМІЧНОЇ: ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ

Н.А. Прибора[1], О.А. Дударко[2]

[1]Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова; вул. Пирогова, 9, 01601, м. Київ, Україна
[2]Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України; вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, Україна
e-mail: natapry@gmail.com

ABSTRACT

Study to avoid harmful factors – one of the problems of chemical safety. The global nature of environmental problems requires good knowledge of the chemical theory and large practices as part of a comprehensive environmental awareness training course for the development of ecological culture. The abovementioned question is the focus of the demonstration experiment methods. Among the objectives of referred course is to clarify the rules of environmentally friendly methods of waste processing and recycling of chemical experiment for students. The equipment and safety standards remain amongst the most important issues during experiments with toxic substances.
Keywords: *environmental education, environmental culture, chemical experiment.*

На сучасному етапі соціально-економічного стану та розвитку суспільства назріла об'єктивна потреба у фундаменталізації, гуманізації, інтеграції, екологізації освіти, у формуванні всебічно розвиненої творчої високопрофесійної особистості з глобальним мисленням. Це передбачено, зокрема, у реалізації національного проекту Концепції розвитку освіти України на період 2015–2025 років (Проект, 2015), цілей сталого розвитку 2016–2030 (Цілі, 2016).

Наразі історичну перспективу людства, насамперед, визначає природоохоронний фактор. Очевидним стає вплив екологічних умов на розвиток усіх без винятку компонентів соціуму. Саме це обумовлює необхідність розробки нової еколого-освітньої концепції, розвиток і реалізація якої сприятиме екологізації мислення громадян.

Зрушення у ставленні до навколишнього світу в першу чергу має відбутися у тієї категорії людей, чия праця безпосередньо пов'язана з вихованням майбутнього покоління. Відтак, екологічна освіта виступає пріоритетним напрямком більшості сучасних педагогічних досліджень.

Ми виділяємо такі рівні екологічної освіти: *екологічне просвітництво*, що забезпечує орієнтування молоді у відповідній проблемі; *екологічну свідомість* – формування певного апарату мислення учнів та студентів; *екологічну культуру*, що визначається глибоким осмисленням взаємодії «природа ⇆ людина» як однієї з найвищих цінностей. Перехід природоохоронних проблем до розряду глобальних визначає необхідність комплексного спрямування освіти на формування саме екологічної культури.

Одним із шляхів досягнення екологічного просвітництва є введення різноманітних даних природоохоронного змісту у навчальні матеріали різних дисциплін. Формування ж екологічної свідомості передбачає оволодіння системою знань та відповідним понятійним апаратом. А екологічна культура в умовах сучасної освіти може формуватися тільки на основі інтегративного підходу, що передбачає вивчення природоохоронних проблем у системі «природа ⇆ наука ⇆ виробництво ⇆ суспільство ⇆ людина», охоплюючи всі рівні взаємодії «природа ⇆ людина». Саме такий підхід забезпечує цілісне сприйняття світу.

Володіння основами хімічної теорії та практики – невід'ємна частина знань з охорони природи, раціонального природокористування та розумного перетворення навколишнього середовища. Роль хімії на сучасному етапі розв'язання екологічних проблем переоцінити неможливо. Так, вивчаючи склад, будову та властивості речовин хімія може дати відповідь як поводить себе та чи інша сполука в атмосфері, ґрунті, водному середовищі, який вплив вона чинить на біологічні системи. Розкриваючи механізми біогеохімічних процесів у природному колообігу елементів хімічна наука сприяє розв'язанню проблеми найбільш раціонального введення у природні цикли промислового виробництва, щоб зробити його частиною екосистем (Мітрясова, 1999). Використовуючи різноманітні методики хіміко-аналітичного контролю стану об'єктів навколишнього середовища, якості продуктів ряду галузей промисловості хімія дозволяє одержати інформацію, необхідну для запобігання потрапляння шкідливих речовин у природні об'єкти, способах їх захисту тощо.

Екологізовані курси різноманітних хімічних дисциплін дають можливість розкрити особливу роль хімії у боротьбі з екологічним невіглаством, залучити молодь до дослідницької роботи з вивчення стану природного середовища, виховати у них почуття особистої відповідальності за її збереження, сформувати екологічну культуру поведінки (Мітрясова, 1999).

Аналіз навчально-методичної літератури з проблем охорони навколишнього середовища від забруднень виявив, що кількість робіт, які розкривають дану проблему на рівні експерименту, надзвичайно мала. В більшій частині таких робіт пропонуються методики аналізу хімічних речовин антропогенного походження або експериментальні способи перевірки чистоти останніх (Грабовий, 2007; 2008). Це, безумовно, важливо для формування екологічного мислення молоді. Але за умов тотальної хемофобії та негативної екологічної ситуації питання формування екологічної культури має бути поставлене більш конкретно – необхідно кожного студента, кожного учня школи залучити до захисту довкілля.

Оскільки такий підхід вимагає конкретних практичних дій, то найбільш повно реалізується він саме в процесі виконання хімічного експерименту.

Ідея захисту навколишнього середовища під час виконання хімічного експерименту має наскрізно пронизувати всі його види. Особливо це стосується тих робіт, тих дослідів, які майбутній учитель здійснюватиме на заняттях у ЗНЗ. Основними в екологічному спрямуванні хімічного експерименту ми вважаємо:

– наповнення хімічних дослідів екологічним змістом;
– використання приладів, що запобігають потраплянню отруйних речовин у навколишнє середовище;
– знаходження способів утилізації і переробки відходів хімічного експерименту й введення етапу переробки в якості рівноправного та невід'ємного компоненту в усі без винятку досліди. Під переробкою в даному випадку мається на увазі знищення речовин, їх знешкодження з наступним перенесенням у навколишнє середовище або утилізація (повторне використання в навчальному процесі);
– виконання кваліфікаційних (курсових, дипломних, магістерських) робіт екологізованого змісту.

У навчальному процесі підготовки майбутніх учителів хімії у Національному педагогічному університеті імені М.П. Драгоманова такий підхід реалізується в курсі «Техніка демонстраційного експерименту» (ТДЕ). Він являє собою суто практичний курс. ТДЕ спрямований на формування високого рівня узагальнення та систематизації знань студентів з різних хімічних дисциплін: загальної, неорганічної, органічної, фізичної, аналітичної хімії, хімічної технології, методики навчання хімії та практичної психології, а також удосконалення володіння прийомами індивідуальної роботи, новими інформаційними технологіями, експериментальними уміннями та навичками.

Чітке дотримання правил поведінки та правил безпеки при роботах у хімічних лабораторіях – одна з основних вимог сучасної хімічної освіти. Зрозуміло, що виховати нове покоління громадян, у яких навички безпечної поведінки стали б невід'ємною нормою життя, може лише той учитель, який сам неуклінно їх дотримується. Ось чому у підготовці майбутніх учителів хімії ми приділяємо велику увагу формуванню у студентів філософії безпечного життя. Саме тому опанування «Технікою демонстраційного експерименту» починається з вивчення правил безпеки при роботі в хімічному кабінеті (Хімічний, 2008). Підсумком такої діяльності є комплектування блоку допоміжних матеріалів, які студенти розробляють упродовж вивчення даного курсу і відповідним чином упорядковують в окрему особисту методичну папку (друкований та електронний варіанти), що стане в нагоді як під час педагогічної практики, так і під час самостійної роботи вчителем.

Наповнення хімічних дослідів екологічним змістом у процесі опанування ТДЕ реалізуємо наступним чином. Наприклад, програмою з хімії для загальноосвітніх навчальних закладів передбачено виконання роботи з

розділення і очищення речовин. Дану роботу можна проводити, використовуючи традиційну модель – вода, кухонна сіль, пісок (залізні ошурки, тирса), а можна наповнити його дещо іншим змістом. Ми пропонуємо провести очищення води від забруднювачів: нафти, мінерального та органічного осаду, барвників. По-перше, таке завдання дозволяє застосувати більш різноманітні методи виділення та очищення речовин (відстоювання, фільтрування, перегонку, випарювання, перекристалізацію). По-друге, у такому виконанні хімічний експеримент набуває екологічного відтінку, хімія позиціонується як захисник довкілля. А у свідомості учнів з перших кроків опанування хімічною наукою формується особиста відповідальність за збереження навколишнього середовища. Якщо у кожен дослід не вкладати «екологічний зміст», то сформувати таку відповідальність лише у ході виконання однієї практичної роботи, як це передбачає програма з хімії (профільний рівень) для загальноосвітніх навчальних закладів, просто неможливо.

Використання приладів, що запобігають потраплянню отруйних речовин у навколишнє середовище, – один із варіантів проведення дослідів із добуванням отруйних газів. Так у своїй роботі ми використовуємо установку, що складається із плоскодонної колби, закритої гумовою пробкою, у яку вмонтовано трубку, заповнену активованим вугіллям, та ложку для спалювання речовин. У такому приладі просто і безпечно демонструвати, наприклад, горіння сірки в кисні. В ложку для спалювання речовин кладемо невеликий шматочок сірки, зверху до ложки прикріпляємо зволожений індикаторний папірець. Спершу нагріваємо сірку у полум'ї спиртівки, а як тільки сірка почне горіти, поміщаємо ложку в прилад, попередньо заповнений киснем, і щільно закриваємо його пробкою. Спостерігаємо яскраве синє полум'я від горіння сірки в кисні та зміну кольору індикаторного папірця. Надлишок сульфур(IV) оксиду поглинає активоване вугілля. Дослід можна ще спростити та зробити більш комплексним, якщо і кисень добути в тому ж приладі. Для цього на дно колби наливаємо приблизно 5-7 мл 10 %-го розчину гідроген пероксиду і до нього добавляємо трохи каталізатора. Додатково «екологізувати» дослідження властивостей (розчинення) сульфур(IV) оксиду можна змоделювавши утворення кислотного дощу. В описаному приладі безпечно також досліджувати взаємодію металів з концентрованою нітратною кислотою тощо.

Одним із завдань «Техніки демонстраційного експерименту» є введення переробки відходів у структуру самого експерименту. Це необхідно для того, щоб студенти зрозуміли самі, а в подальшому (в процесі проходження педагогічної практики, власної педагогічної роботи) донесли до учнів шкіл, що запобігання потрапляння шкідливих речовин у зовнішнє середовище є невід'ємним правилом безпеки, причому правилом глобального масштабу. Наприклад, згідно правил безпеки розчини солей Купруму не можна

виливати у каналізаційну систему. Привчати учнів до цього необхідно з перших уроків. Вони мають знати, що розчини солей Купруму можна використати для добування основного карбонату Купруму, потім – купрум(II) оксиду, який легко відновити до металічної міді, а ту в свою чергу знову застосувати у проведенні хімічного експерименту. Такий підхід здатний показати роль хімії у розв'язанні екологічних проблем, сприяти економії хімічних реактивів і збільшенню можливостей здійснення різноманітних досліджень на позакласних заняттях, звести до мінімуму відходи реактивів у хімічних кабінетах.

Виконання кваліфікаційних (курсових, дипломних, магістерських) робіт, зокрема екологізованого змісту, останніми роками все активніше відбувається на базі науково-дослідних інститутів НАН України. Об'єднання можливостей вузів і академічних інститутів не тільки забезпечує підготовку фахівців, але і дозволяє співробітникам ВНЗ, студентам і аспірантам активніше займатися науковими дослідженнями і розробками, використовуючи інфраструктуру академічних наукових організацій, наближує підготовку спеціалістів хімічних спеціальностей до європейських стандартів і міжнародних еталонів. Так, упродовж багатьох років плідно розвивається співпраця співробітників і студентів Національного педагогічного університету імені М.П. Драгоманова та Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. На базі цієї установи майбутні хіміки під керівництвом наукових співробітників здійснюють дослідження, наприклад, синтез адсорбентів із залишками фосфонових кислот для селективного вилучення рідкісноземельних елементів (Dudarko 2008; 2015).

Відомо, що очищення стічних вод – це одна з найсерйозніших проблем у світі. Наразі в Україні нема практично жодної поверхневої водойми, з якої можна використовувати чисту питну воду, за ступенем забруднення води, екологічним станом і основними санітарно-хімічними та мікробіологічними показниками. Особливу небезпеку становить вода, забруднена солями Меркурію, Плюмбуму, Купруму, Хрому, Кадмію та інших важких і радіоактивних металів. Висока спорідненість більшості сполук Фосфору до йонів важких металів, рідкісноземельних елементів (РЗЕ) та актиноїдів стимулює розробку нових комплексоутворюючих сорбентів, що містять у своєму складі похідні фосфонової кислоти і є стійкими в агресивних середовищах та під дією радіації. Перспективними матеріалами в цьому відношенні є кремнеземні матриці з фосфоровмісними групами. Їх одержання здебільшого здійснювалось хімічним модифікуванням поверхні кремнеземів фосфоровмісними реагентами. Цей метод має свої безсумнівні переваги, проте одержані матеріали через їхню невисоку сорбційну ємність часто не задовольняли потреби сучасних сорбційних технологій. В останні роки значну увагу привертають поліфункціональні кремнеземи, що одержують за допомогою золь-гель перетворень та темплатним методом. Очікується, що матеріали такого

класу будуть ефективно сорбувати йони металів у широкому діапазоні pH. Причому змінюючи pH сорбції можна буде посилювати селективність тієї чи іншої групи, вилучаючи йони різної валентності та природи. Безсумнівна хімічна та екологічна значущість обумовлює актуальність робіт у цьому напрямку, співпраці навчальних та наукових установ.

Організація навчальної та науково-пошукової діяльності студентів і випускників шкіл сприяє становленню інтелектуально розвиненої, творчої та креативної молоді, яка виступає рушійною силою у розвитку науки і техніки, що в свою чергу є визначальним фактором розвитку прогресу суспільства, підвищення добробуту його членів, їх духовного та інтелектуального росту. Відтак пріоритетом для держави повинна стати підтримка розвитку освіти, створення умов для реалізації інтелектуального потенціалу громадян у сфері наукової діяльності та культури, зокрема, екологічної.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dudarko O. A. , Honcharyk V. P. , Semeniy V.Ya., Zub Yu. L. Protection of Metals 44, No. 2 (2008) 193.
2. Dudarko O.A., Gunathilake C., Wickramaratne N. P. et al Colloids & Surfaces A 482 (2015) 1.
3. Грабовий А. Екологічний аспект шкільного хімічного експерименту. Біологія і хімія в школі, 2 (2007), 12-17.
4. Грабовий А. Експеримент на гурткових заняттях з хімії. Біологія і хімія в школі, 5-6 (2008), 13-17.
5. Мітрясова О.П. Хімічні основи екології: навч. посібник. Київ; Ірпінь: ВТФ “Перун”, 1999, 192 с.
6.Проект «Концепція розвитку освіти України на період 2015–2025 років» [Електронний ресурс]. – Доступ до ресурсу:
7. http://www.tnpu.edu.ua/EKTS/proekt_koncepc.pdf
8. Хімічний експеримент у школі. 7–11 класи [упоряд. О.В.Григорович, О.В.Невський]. Х.: Веста: Вид-во “Ранок”, 2008, 192 с.
9. Цілі сталого розвитку 2016-2030 [Електронний ресурс]. – Доступ до ресурсу: http://www.un.org.ua/ua/tsili-rozvytku-tysiacholittia/tsili-staloho-rozvytku

AUTHOR INDEX

Ali I. Al-Mosawi 198
Barany S. 137
Bocan J. 118
Bodnár I. 104, 109
Bokányi L. 167
Borysenko M. 211
Buzetzky D. 87
Chorna N. 130
Csizmadia I. G. 281
Csoma Z. 238
Csoma Zs. 238
Davydenko L. 211
Dévai Gy. 226
Fiser B. 281
Fórián S. 104
Galysh V. 24
Goncharuk O.V. 294
Grechukha Y.O. 285
Gregory J. 15
Harangi S. 45
Himics L. 211
Hubicki Z. 70, 77
Ignatovych M. 211
Izbékiné Szabolcsik A. 104, 109
Kalász H. 41
Kalinichenko K.V. 173
Kanuchova M. 118
Kartel M. 24
Kelemen A. 211
Kocsis D. 104, 220
Kołodyńska D. 122
Kolozsvári I. 226
Komonyi É. 181
Kónya J. 45, 87
Koos M. 211
Kovács E.M. 45
Kozakova L. 118
Kuzmann E. 45
Lebovka N. 137
Linnik O. 130
Linnyk M.Y. 285
Malysheva M.L. 294, 327
Manilo M. 137
Melnyk I.V. 146
Molnár F. 238
Molnár J. 226
Nagy N.M. 45, 87
Nikovskaya G.M. 173
Nowak S 82
Pakhlov E.M. 294
Raisz I. 58
Raisz I. Dr. Habil. 58
Sándorné Dr. Raisz I. Dr. 58
Shaymaa Abbas Abdulsada 198
Sisol M. 118
Smirnova N. 64, 130, 159, 327
Starukh G. 64
Stolyarchuk N.V. 146
Tekes K. 41
Tkachuk O.I. 285
Török T. I. 198
Tóth N. Cs. 87
Vaclavikova M. 146
Varga T. 167
Veres M. 211
Viskolcz B. 281
Vygovska O.V. 285
Wawrzkiewicz M. 70, 77, 82
Wołowicz A. 77
Бандурович Ю.Ю. 203
Богатыренко В.А. 189
Бойко И.И. 189
Брилінський Р. 255
Буюн Л.І. 312
Гливка О.О. 203
Грузіна Т.Г. 247
Дзюба О.І. 312
Дибкова С.М. 247
Дударко О.А. 96, 332
Єременко А. 159

Єременко Г.М. 327
Загороднюк К.Ю. 152
Зуб Ю. 96
Іваннiков Р.В. 312
Кардковач І. 255
Качан С. В. 301
Клименко Н.А. 33
Ковалюк О.М. 264
Ковтун О.М. 306
Козій Н.І. 231
Кульчицький-Жигайло І.Є. 231
Лагута І.В. 312
Мінарченко В.М. 320
Муха Ю.П. 327
Нестеровский В.А. 189
Никитюк О.А. 152
Омельчук С.Т. 152
Петрик І. 159
Повлін І. 320
Полічко В.С. 203
Порубльова В.В. 327
Прибора Н.А. 332
Рєзніченко Л.С. 247
Савіна О.І. 255, 264
Слєсаренко В. 96
Ставинська О.М. 312
Тимченко І.А. 320
Ткач О.П. 274
Фандалюк А.В. 203
Черевченко Т.М. 312
Шейдик К.А. 255, 264

С 57 CERECO–2017: Збірник матеріалів міжнародної конференції асоціації «Карпатський Єврорегіон». – Ужгород, ТОВ «РІК-У», 2017, 340 с. (угорською, українською та англійською мовами)

ISBN 978-617-7404-28-5

Збірник включає в себе матеріали міжнародної конференції CERECO–2017. Метою цієї конференції було вивчення екологічних проблем регіону, їх обговорення та розробка пропозицій.
Конференція CERECO–2017 відбулася 30 березня – 1 квітня 2017 року в рамках традиційних «Днів Ракоці» Закарпатського угорського інституту ім. Ференца Ракоці II міста Берегове (Закарпаття, Україна).

УДК 061.3:574
ББК К20.1 (4Укр)

Н а у к о в е в и д а н н я

CERECO–2017

Збірник матеріалів конференції

(Угорською, українською та англійською мовами)

Відповідальний за випуск: доктор Орос І.
Головний редактор: проф. Барань А.

Здано до складання: 07.02.2017. Підписано до друку 01.03.2017.
Папір офсетний. Формат видання 70х100/16. Умовн. друк. арк. 27,63.
Зам. № 2. Наклад 200.

Видавництво: ТОВ «РІК-У», 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 36
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК 5040 від 21 січня 2016 року

Друкарня: пп Лац Ч. С. м. Берегово, пл. Кошута, 4.