

DOI: 10.17122/ntj-oil-2019-4-151-158

УДК 502.13

Г.Г. Ягафарова, А.Э. Яхина, Л.Р. Акчурина, С.В. Леонтьева

(Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация)

ПЕРСПЕКТИВЫ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ХЛОРФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Guzel G. Yagafarova, Adelina E. Yakhina, Liliya R. Akchurina,
Svetlana V. Leonteva (Ufa State Petroleum Technological University,
Ufa, Russian Federation)

PROSPECTS OF WATER OBJECTS TREATMENT FROM CHLORPHENOL COMPOUNDS USING SEAWEED

Введение

Статья посвящена актуальной проблеме охраны природных акваторий, расположенных в непосредственной близости от крупных городов и промышленных предприятий. Все больший интерес вызывают биотехнологические методы очистки природных вод, обладающие высокой эффективностью, низкой себестоимостью, простотой реализации процесса, а также являющиеся экологически безопасными.

Цели и задачи

Исследование процесса аккумуляции и последующей биотрансформации токсичных органических соединений, в частности хлорфенолов, низшими водными растениями из семейства кладофоровых (*Cladophoraceae*) - Эгагропила Линнея (*Aegagropila linnaei*).

Методы

Проведение экспериментальных исследований с применением хроматографического метода.

Background

The article is devoted to protection of natural waters located close to cities and industrial enterprises. Biotechnological methods of natural waters purification, which have high efficiency, low cost, ease of implementation of the process, as well as being environmentally safe, are of increasing interest.

Aims and Objectives

Investigation of the accumulation and subsequent biotransformation of toxic organic compounds, in particular chlorophenols, by lower aquatic plants from the cladophoric family (*Cladophoraceae*) - Linnea Eragropila (*Aegagropila linnaei*).

Methods

Experimental studies using the chromatographic method.

Результаты

Представлены результаты исследования процесса аккумуляции и последующей биотрансформации хлорфенольных соединений (2-хлорфенол C_6H_5ClO , 2,4-дихлорфенол $C_6H_4Cl_2O$, 2,4,6-трихлорфенол $C_6H_3Cl_3O$, 2,3,4,6-тетрахлорфенол $C_6H_2Cl_4O$, пентахлорфенол C_6HCl_5O) низшими водными растениями из семейства кладофоровых (*Cladophoraceae*). Интенсивность данных процессов определяли хроматографическим методом по остаточному содержанию хлорорганических соединений в очищаемой воде и тканях растений.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что водоросли обеспечивают высокую очистку воды от хлорфенольных соединений - эффективность очистки воды по отдельным видам хлорфенолов (2-хлорфенол C_6H_5ClO) составила более 99 % за 24 ч. Также установлено, что эффективность процесса аккумуляции зависит от размеров и свойств молекул и уменьшается в ряду: монохлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,3,4,6-тетрахлорфенол, пентахлорфенол. Исследования по биотрансформации хлорфенолов в фитомассе зеленых растений проводили с использованием в качестве поллютанта 2,4-дихлорфенола. В ходе проведенных исследований установлено, что за 24 ч происходит полная биотрансформация хлорфенольных соединений. Это, по-видимому, объясняется тем, что водоросли обладают определенным набором ферментных систем, которые обеспечивают процессы деструкции и расщепления хлорорганических соединений. После процесса дехлорирования происходит биоразложение рассматриваемых соединений с образованием парафинов с различным содержанием атомов углерода. Таким образом, водоросли *Aegagropila linnaei* являются эффективным аккумулятором и деструктором хлорфенольных соединений. А биотехнология, основанная на применении фитомассы зеленых растений, является достаточно перспективной в вопросах очистки природных вод, загрязненных токсичными хлорорганическими соединениями.

Results

There presented the results of the study of the process of accumulation and subsequent biotransformation of chlorophenolic compounds (2-chlorophenol C_6H_5ClO , 2,4-dichlorophenol $C_6H_4Cl_2O$, 2,4,6-trichlorophenol $C_6H_3Cl_3O$, 2,3,4,6-tetrachlorophenol $C_6H_2Cl_4O$, pentachlorophenol C_6HCl_5O ; lower cladophor family aquatic plants (*Cladophoraceae*). The intensity of these processes was determined by the chromatographic method on the residual content of organochlorine compounds in the purified water and plant tissues.

The results indicate that algae provide high water purification from chlorophenolic compounds - the water purification efficiency for certain types of chlorophenols (2-chlorophenol C_6H_5ClO) was more than 99 % in 24 hours. It was also found that the efficiency of the accumulation process depends on the size and properties of molecules and decreases in the series: monochlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol. Studies on the biotransformation of chlorophenols in the phytomass of green plants were performed using 2,4-dichlorophenol as a pollutant. The study found that complete biotransformation of chlorophenolic compounds occurs in 24 hours. This, apparently, is explained by the fact that algae possess a definite set of enzyme systems that ensure the processes of destruction and splitting of organochlorine compounds. After the dechlorination process, the compounds are biodegraded to form paraffins with different contents of carbon atoms. Thus, *Aegagropila linnaei* algae are an effective accumulator and destructor of chlorophenolic compounds. And biotechnology, based on the use of phytomass of green plants, is quite promising in the treatment of natural waters polluted with toxic organochlorine compounds.

Ключевые слова: водоемы; хлорфенольные соединения; водоросли; биотрансформация

Key words: water bodies; chlorophenolic compounds; seaweed; biotransformation

Введение

Проблема охраны природных водных акваторий, расположенных в непосредственной близости от крупных городов и промышленных предприятий, с каждым годом приобретает все большее значение [1]. Токсичные соединения, попадающие в водоток вместе с поверхностным стоком, оказывают отрицательное влияние на естественные биоценозы, становясь причиной многих экологических проблем. Большое губительное воздействие на биоценозы водных объектов оказывает сброс в природные водоемы недостаточно очищенных промышленных сточных вод, содержащих большое количество токсичных веществ, в том числе фенольных и хлорорганических соединений [2].

Особенно актуальна данная проблема в отношении водных объектов малой площади, в частности небольших рек и озер [3], где зачастую полное отсутствие контроля и мониторинга за их состоянием приводит к значительному накоплению опасных экотоксикантов в воде.

В последнее время все больший интерес вызывают биотехнологические методы очистки природных вод, обладающие высокой эффективностью, низкой себестоимостью, простотой реализации процесса, а также являющиеся экологически безопасными [4-7].

В ходе предварительных исследований были сделаны выводы о перспективности методов, основанных на применении низшей водной растительности из семейства кладофоровых (*Cladophoraceae*) [8, 9].

Данные растения являются распространенными представителями местных биоценозов и обладают высокой аккумуляционной активностью и толерантностью в отношении многих органических загрязнителей.

Цель работы - исследование процесса аккумуляции и последующей биотрансфор-

мации токсичных органических соединений, в частности хлорфенолов, низшими водными растениями из семейства кладофоровых (*Cladophoraceae*) - Эгагропила Линнея (*Aegagropila linnaei*).

Материалы и методы

Эгагропила Линнея представляет собой колонию зелёных водорослей размерами 6-12 см. Слоевище Эгагропилы имеет форму правильного шара и состоит из ветвящихся нитей. Вид распространён в озёрах и реках умеренных широт Северного полушария, где температура воды летом не превышает 18-22 °С [10].

В качестве исследуемых органических загрязнителей (поллютантов) рассматривались соединения, приведенные в таблице 1.

Для проведения эксперимента готовилась серия опытов с данными хлорфенолами.

Исследуемые растения помещали в колбы с модельными растворами поллютантов с концентрацией 1000 ПДК.

Продолжительность эксперимента составляла 24 ч.

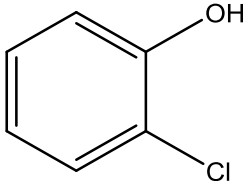
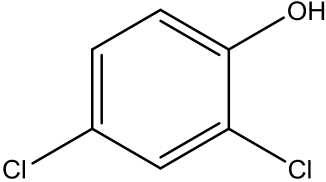
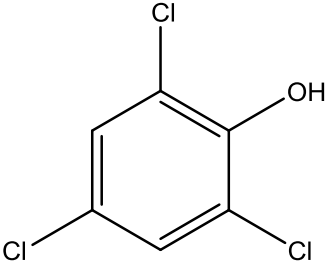
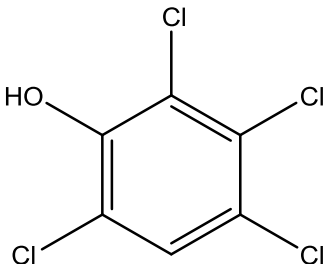
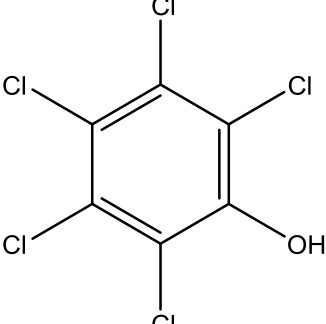
Исследование проводили при комнатной температуре и естественном дневном освещении.

Контролем служили колбы с поллютантами без внесения водорослей.

Интенсивность процесса ассимиляции и биотрансформации хлорорганических соединений определяли по их остаточному содержанию в очищаемой воде и тканях растений.

Остаточное содержание поллютантов определяли хроматографическим методом на хроматографе «PERICHROM» с использованием кварцевых капиллярных колонок длиной 60 м, диаметром 0,25 мм; толщина пленки 0,10 мкм; фаза - DB-5; режим ввода пробы - splitt/splittles; газ-носитель - азот, деление потока 1:60; объем вводимой пробы - 1-5 мкл.

Таблица 1. Исследуемые хлорфенольные соединения

Брутто-формула	Строение	ПДК, мг/л
2-хлорфенол C_6H_5ClO		0,001
2,4-дихлорфенол $C_6H_4Cl_2O$		0,002
2,4,6-трихлорфенол $C_6H_3Cl_3O$		0,004
2,3,4,6-тетрахлорфенол $C_6H_2Cl_4O$		0,001
Пентахлорфенол C_6HCl_5O		0,009

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования процесса биоаккумуляции хлорфенолов водорослями *Aegagropila linnaei* за 24 ч в перерасчете на 10 г сухой фитомассы растений представлены на рисунке 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что водоросли обеспечивают высокую очистку воды от хлорфенольных соединений, при этом эффективность процесса аккумуляции поллютантов зависит от размеров и свойств молекул загрязнителя.

Установлено, что эффективность аккумуляции в зависимости от числа атомов хлора уменьшается в ряду: монохлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, 2,3,4,6-тетрахлорфенол, пентахлорфенол.

Исследования по биотрансформации хлорфенолов в фитомассе зеленых водорослей проводили с использованием в качестве поллютанта 2,4-дихлорфенола.

Хроматограммы, полученные в результате проведенных экспериментов, представлены на рисунках 2- 4.

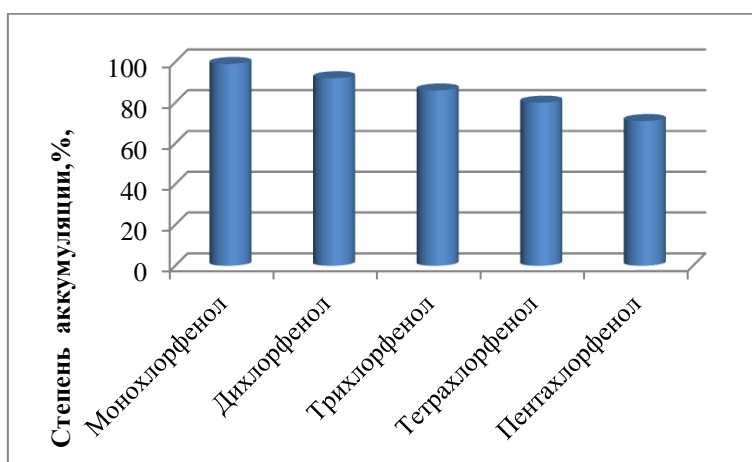


Рисунок 1. Степень аккумуляции хлорфенолов водорослями за 24 ч

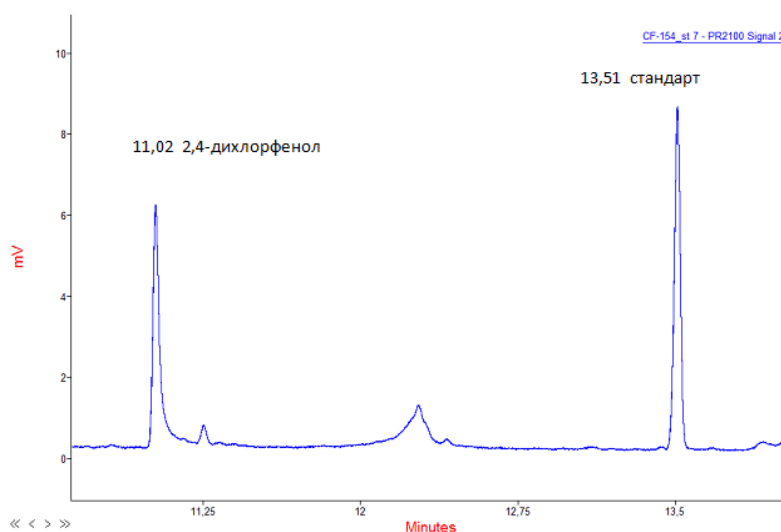


Рисунок 2. Анализ модельной смеси 2,4-дихлорфенола и стандарта - тетрадекана (контроль)

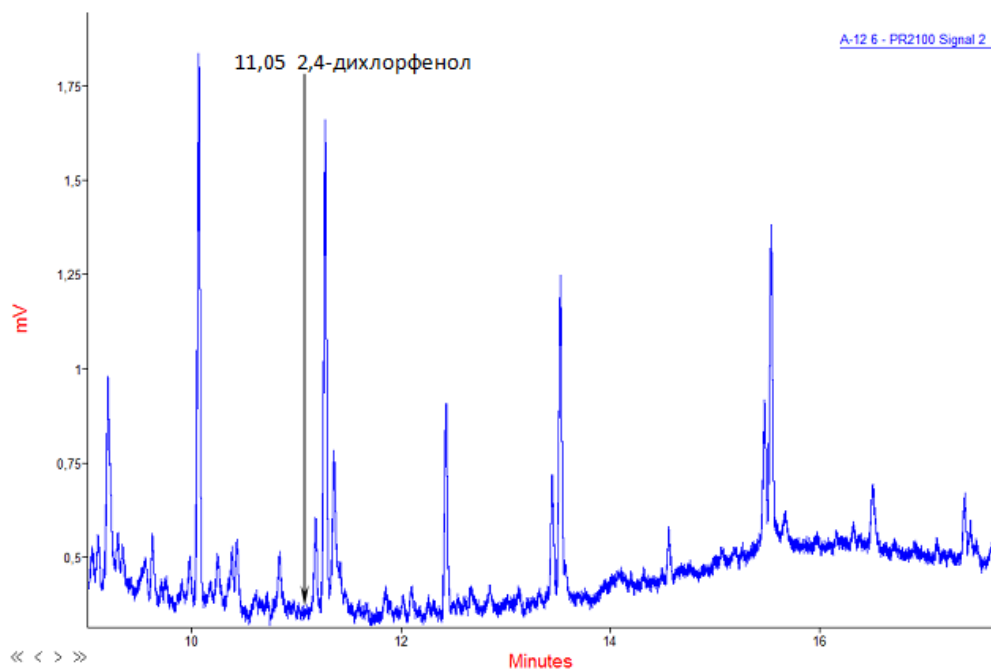


Рисунок 3. Хроматограмма экстракта, выделенного из фитомассы водорослей *Aegagropila linnaei* через 1 ч после начала эксперимента

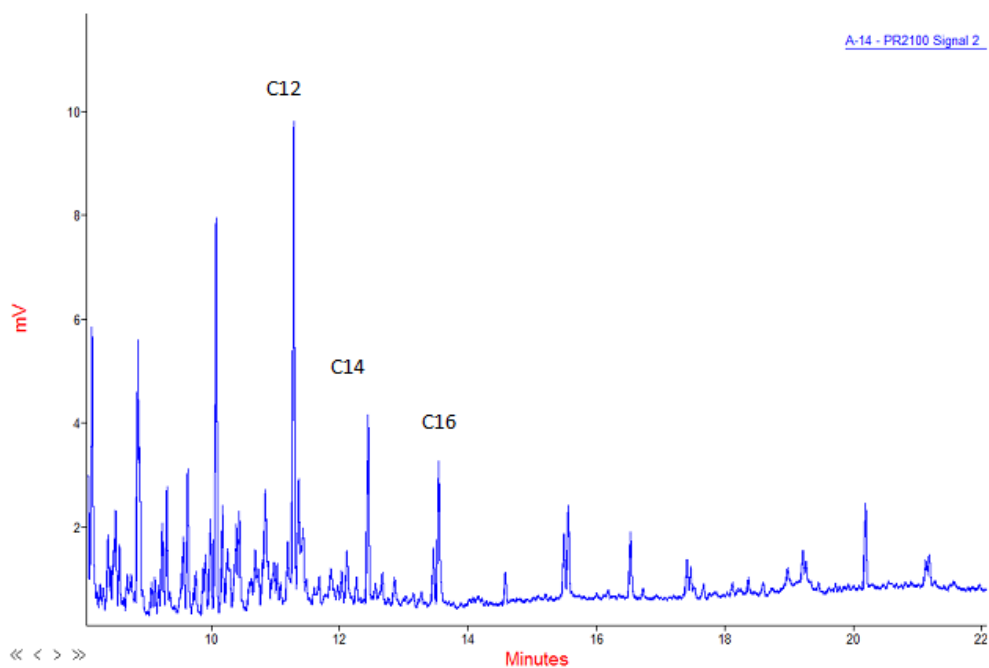


Рисунок 4. Хроматограмма экстракта, выделенного из фитомассы водорослей *Aegagropila linnaei* через 24 ч после начала эксперимента

Данные, представленные на рисунке 4, свидетельствуют об отсутствии хлорфенолов в фитомассе водорослей через 24 ч, что, вероятно, связано с процессом дехлорирования хлорсодержащих соединений. Это, по-видимому, объясняется тем, что водоросли обладают определенным набором ферментных систем, которые обеспечивают процессы деструкции и расщепления хлорорганических соединений. После процесса дехлорирования происходит биотрансформация рассматриваемых соединений с образованием углеводов с различным содержанием атомов углерода.

Вывод

Подводя итог вышесказанному, можно сделать вывод, что водоросли *Aegagropila linnaei* являются эффективным аккумулятором и деструктором хлорфенольных соединений. Так, эффективность очистки воды по отдельным видам хлорфенолов (2-хлорфенол C_6H_5ClO) составила более 99 % за 24 ч.

Таким образом, биотехнология, основанная на применении фитомассы зеленых водорослей, является достаточно перспективной в вопросах очистки водных объектов, загрязненных токсичными хлорорганическими соединениями.

Список литературы

1. Бактыбаева З.Б., Сулейманов Р.А., Валева Т.К., Рахматуллин Н.Р. Оценка воздействия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на эколого-гигиеническое состояние объектов окружающей среды и здоровье населения // Медицина труда и экология человека. 2018. № 4. С. 12-26.
2. Rizwan R., Gurdeep S. Impact of Industrial Development on Surface Water Resources in Angul Region of Orissa // International Journal of Environmental Sciences. 2010. Vol. 1. No 4. P. 514-522.
3. Ревич Б.А. К оценке влияния деятельности ТЭК на качество окружающей среды и здоровье населения // Проблемы прогнозирования. 2010. № 4. С. 87-99.
4. Вайсман Я.И., Рудакова Л.В., Калинина Е.В. Использование водных растений для доочистки сточных вод // Экология и промышленность России. 2006. № 11. С. 9-11.
5. Deviram G.V.N.S., Pradeep K., Prasuna R.G. Purification of Waste Water Using Algal Species // European Journal of Experimental Biology. 2011. Vol. 1. No. 3. P. 216-222.
6. Nimba R. Sewage Waste Water Treatment by Using Algae Mamta Parwal // International Journal of Engineering, Management & Sciences. 2017. Vol. 4. No. 1. P. 23-27.
7. Зайнутдинова Э.М., Янсубаева Т.Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий с помощью растений // Экологические проблемы нефтедобычи: матер. науч.-практ. конф. / Отв. редактор проф. Р.А. Исмаков. Уфа: УГНТУ, 2014. С. 101-102.
8. Пат. 2624038 РФ, МПК С 02 F 3/34. Способ очистки водных объектов от пленочных и эмульгированных нефтепродуктов / Г.Г. Ягафарова, Л.Р. Акчурина, А.Х. Сафаров. 2016112076, Заявлено 30.03.2016; Опубл. 30.06.2017, Бюл. № 19.
9. Ягафарова Г.Г., Сухарева Ю.А., Фатихова Н.И., Коржова Л.Ф., Леонтьева С.В., Микунлик В.В. Биоаккумуляция органических загрязне-

References

1. Baktybaeva Z.B., Suleimanov R.A., Valeev T.K., Rakhmatullin N.R. Otsenka vozdeistviya neftepererabatyvayushchei i neftekhimicheskoi promyshlennosti na ekologo-gigienicheskoe sostoyanie ob"ektov okruzhayushchei sredy i zdorov'e naseleniya [Assessment of the Impact of The Oil Refining And Petrochemical Industry on the Ecological and Hygienic Condition of the Environment and Public Health]. *Meditsina truda i ekologiya cheloveka - Occupational Health and Human Ecology*, 2018, No. 4, pp. 12-26. [in Russian].
2. Rizwan R., Gurdeep S. Impact of Industrial Development on Surface Water Resources in Angul Region of Orissa. *International Journal of Environmental Sciences*, 2010, Vol. 1, No 4, pp. 514-522.
3. Revich B.A. K otsenke vliyaniya deyatelnosti TEK na kachestvo okruzhayushchei sredy i zdorov'e naseleniya [To Assess the Impact of Fuel and Energy Activities on Environmental Quality and Public Health]. *Problemy prognozirovaniya - Problems of Forecast*, 2010, No. 4, pp. 87-99. [in Russian].
4. Vaisman Ya.I., Rudakova L.V., Kalinina E.V. Ispolzovanie vodnykh rastenii dlya doochistki stochnykh vod [Use of Aquatic Plants for Post-Treatment of Wastewater] *Ekologiya i promyshlennost Rossii - Ecology and Industry of Russia*, 2006, No. 11, pp. 9-11. [in Russian].
5. Deviram G.V.N.S., Pradeep K., Prasuna R.G. Purification of Waste Water Using Algal Species. *European Journal of Experimental Biology*, 2011, Vol. 1, No. 3, pp. 216-222.
6. Nimba R. Sewage Waste Water Treatment by Using Algae Mamta Parwal. *International Journal of Engineering, Management & Sciences*, 2017, Vol. 4, No.1, pp. 23-27.
7. Zainutdinova E.M., Yansubaeva T.G. Ochistka stochnykh vod neftepererabatyvayushchikh i neftekhimicheskikh predpriyatii s pomoshch'yu rastenii [Wastewater Treatment of Oil Refineries and Petrochemical Plants]. *Materialy nauchno-prakticheskoi konferentsii «Ekologicheskie problemy*

ний с использованием высших водных растений // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 1. С. 169-172.

10. Messyasz B., Leska B., Fabrowska J., Pikosz M. Effects of Organic Compounds on the Macroalgae Culture of *Aegagropila linnaei* // *Open Chemistry Journal*. 2015. Vol. 5. No. 13. P. 1040-1044.

neftedobychi» [Materials of the Scientific-Practical Conference « Environmental Problems of Oil Production»]. Ed. by Prof. R.A. Ismakov. Ufa, USPTU Publ., 2014, pp. 101-102. [in Russian].

8. Yagafarova G.G., Akchurina L.R., Safarov A.Kh. *Sposob ochistki vodnykh ob'ekтов ot plenochnykh i emul'girovannykh nefteproduktov* [Method of Purification of Water Bodies from Film and Emulsified Oil Products]. Patent RF, No. 2624038, 2017. [in Russian].

9. Yagafarova G.G., Sukhareva Yu.A., Fatikhova N.I., Korzhova L.F., Leont'eva S.V., Mikulik V.V. Bioakkumulyatsiya organicheskikh zagryaznenii s ispol'zovaniem vysshikh vodnykh rastenii [Bioaccumulation of Organic Pollutants Using Higher Aquatic Plants]. *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta - Bulletin of Technological University*, 2017, T. 20, No. 1, pp. 169-172. [in Russian].

10. Messyasz B., Leska B., Fabrowska J., Pikosz M. Effects of Organic Compounds on the Macroalgae Culture of *Aegagropila linnaei*. *Open Chemistry Journal*, 2015, Vol. 5, No. 13, pp. 1040-1044.

Авторы

• Ягафарова Гузель Габдулловна, д-р техн. наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Заведующая кафедрой «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: Kafedra_ecologia@mail.ru

• Яхина Аделина Эриковна
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Магистрант кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: yahina_adel@mail.ru

• Акчурина Лилия Рамилевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Доцент кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: Akchurina_lr@mail.ru

• Леонтьева Светлана Валерьевна, канд. техн. наук
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Доцент кафедры «Прикладная экология»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа,
ул. Космонавтов, 1
e-mail: 9174414264@mail.ru

The Authors

• Yagafarova Guzel G., Doctor of Engineering Sciences, Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Head of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: Kafedra_ecologia@mail.ru

• Yakhina Adelina E.
Ufa State Petroleum Technological University
Undergraduate Student of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: yahina_adel@mail.ru

• Akchurina Liliya R., Candidate of Engineering Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: Akchurina_lr@mail.ru

• Leonteva Svetlana V., Candidate of Engineering Sciences
Ufa State Petroleum Technological University
Assistant Professor of Applied Ecology Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: 9174414264@mail.ru