

Paweł KREMS<sup>1</sup>, Małgorzata RAJFUR<sup>1</sup> i Andrzej KŁOS<sup>1</sup>

## KINETYKA SORPCJI KATIONÓW MIEDZI(II) PRZEZ *Myriophyllum spicatum* L.\*

### KINETICS OF COOPER(II) CATIONS SORPTION BY *Myriophyllum spicatum* L.

**Abstrakt:** Celem przeprowadzonych badań było wyznaczenie parametrów kinetycznych sorpcji kationów miedzi przez różnie preparowaną, suszoną biomasę rośliny wodnej *Myriophyllum spicatum* L. (wywłócznik kłosowy). Sorpcję kationów miedzi prowadzono w warunkach statycznych, przy stałej objętości i stężeniu roztworu. Do opisu wykorzystano model reakcji pseudo-drugiego rzędu. Kinetykę sorpcji miedzi w preparowanej biomacie *Myriophyllum spicatum* L. porównano z kinetyką sorpcji na organizmie żywym. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w statycznych warunkach prowadzenia procesu stan równowagi ustala się po ok. 20 minutach. Wyniki badań wskazują na duży wpływ sposobu preparowania biomasy roślinnej na jej właściwości sorpcyjne. W porównaniu do roślin żywych najlepszymi właściwościami sorpcyjnymi charakteryzowały się rośliny preparowane, zanurzone w roztworze siarczanu miedzi o obniżonym pH (ok. 30% wydajności w stosunku do roślin żywych). Właściwości sorpcyjne *Myriophyllum spicatum* L. wskazują, że może być on wykorzystany jako sorbent w procesach remediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

**Słowa kluczowe:** *Myriophyllum spicatum* L., sorpcja miedzi, sposoby preparowania, kinetyka sorpcji

Wykorzystany w badaniach *Myriophyllum spicatum* L. (wywłócznik kłosowy) zaliczany jest do roślin wodnych. Jest to grupa organizmów, która przystosowała się na drodze doboru naturalnego do występowania w środowisku wodnym i jest z nim nierozzerwalnie związana. Wykazują one powiązania z licznymi formami przejściowymi roślin lądowych, co utrudnia wypracowanie spójnej definicji tej grupy roślin. Jedną z definicji określa rośliny wodne, nazywane także makrofitami, jako rośliny zaliczane do różnych grup systematycznych z wyłączeniem jednokomórkowych i kolonijnych glonów [1, 2].

*Myriophyllum spicatum* L. jest to gatunek pospolicie występujący na terenie prawie całej Polski. Zasadza wody stojące i wolno płynące charakteryzujące się dużym zróżnicowaniem żyzności. Występuje najczęściej w wodach o podłożu mineralnym i piaszczystym. Rośnie na głębokości od kilku centymetrów do 5 metrów, tworząc zwykle zwarte fitocenozy [3, 4].

Od wielu lat prowadzone są badania dotyczące właściwości akumulacyjnych różnych gatunków roślin wodnych w celu wykorzystania ich w biomonitoringu ekosystemów wodnych oraz w procesach fitoremediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Badania te koncentrują się głównie na ocenie czynników wpływających na kinetykę i równowagę procesu sorpcji oraz ocenie wzajemnych relacji pomiędzy stężeniem zanieczyszczeń zakumulowanych w ich strukturze i w środowisku, w którym wegetują. Badana jest odporność makrofitów na zanieczyszczenia, a także możliwości wielokrotnego ich wykorzystania w procesach oczyszczania wód i ścieków. Do najczęściej badanych

<sup>1</sup> Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski., ul. kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole, tel. 77 401 60 42, fax 77 401 60 51, email: kremspawel@gmail.com

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

roślin wodnych należą: *Elodea canadensis* L., *Ceratophyllum demersum* L., *Myriophyllum spicatum* L., *Potamogetonaceae* i *Lemna minor* L. [5-8].

Zanurzone rośliny wodne mogą pobierać metale ciężkie z osadów dennych poprzez system korzeniowy, jeśli taki posiadają, lub całą swoją powierzchnią bezpośrednio z wody [9]. Wykazano, że proces pobierania metali ciężkich przez powierzchnię roślin wodnych zachodzi wskutek wymiany jonowej [10, 11]. Na przykładzie *Potamogeton natans* wykazano, że ten makrofit sorbuje kationy wodorowe przy małych wartościach pH roztworu oraz je desorbuje wraz ze wzrostem pH roztworu, z którym miał kontakt [12]. Stwierdzono również, że sorpcja kationów metali ciężkich zachodzi z równoczesną desorpcją kationów naturalnie związanych w makrofitach:  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$  [13, 14]. Także w przypadku innych organizmów wodnych, np. glonów, wyniki badań wskazują na wymianę jonową jako główny mechanizm sorpcji kationów metali ciężkich między roztworem a plechą glonów [15].

Do opisu parametrów sorpcji najczęściej stosowane są: model reakcji pseudo-drugiego rzędu, wykorzystywany do wyznaczania parametrów kinetyki procesu [16, 17], oraz model izotermy Langmuira, służący do opisu parametrów równowagi [18]. Wyniki badań wskazują, że czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi zależy od gatunku rośliny, ale także od rodzaju sorbowanych kationów. Jednym z przykładów są badania sorpcji kationów miedzi, cynku i ołowiu w makrofitach: *Myriophyllum spicatum* i *Ceratophyllum demersum*. Wykazano m.in., że czas potrzebny do uzyskania stanu równowagi wynosi ok. 20 minut [18], przy czym inne badania wskazują, że stan równowagi podczas sorpcji miedzi w *Myriophyllum spicatum* ustala się po 35 minutach [19]. Autorzy wskazują także na dobre korelacje pomiędzy parametrami równowagi wyznaczonymi z danych doświadczalnych oraz parametrami obliczonymi z modelu izotermy Langmuira [20, 21].

Celem prowadzonych badań było wyznaczenie parametrów kinetyki sorpcji kationów miedzi przez różnie preparowaną biomasę *Myriophyllum spicatum* L. Celowość tych badań dotyczy możliwości zastosowania *Myriophyllum spicatum* L. w procesach remediacji wód.

## Materiały i metody

W badaniach wykorzystano rośliny wodne *Myriophyllum spicatum* pobrane z mało zanieczyszczonego zbiornika wodnego znajdującego się na obrzeżach miasta Opole (PL). Próbki roślin wodnych oczyszczono z zanieczyszczeń mechanicznych i przepłukano wodą zdemineralizowaną (o konduktywności  $\kappa = 1,0 \mu S/cm$ ). Tak przygotowane próbki były przeznaczone bezpośrednio do badań lub poddano je odwodnieniu poprzez suszenie w temperaturze 323 K przez 24 godziny. Wyszuszoną biomasę roślinną była przechowywana w szczelnych pojemnikach polietylenowych. Zawartość jonów miedzi naturalnie występujących w roślinach wodnych wyniosła 0,0027 mg/g s.m. (suchej masy).

### *Badanie kinetyki sorpcji w warunkach statycznych*

Próbki makrofitu o masie 1 g, w przypadku żywej biomasy, oraz 0,5 g s.m. umieszczano w perforowanym pojemniku o objętości ok. 15 cm<sup>3</sup> i zanurzano w roztworze siarczanu miedzi o objętości 200 cm<sup>3</sup>. Przed eksperymentem suszona biomasa roślinna była

kondycjonowana w wodzie zdeminalizowanej przez 30 minut. Tak preparowaną biomasę roślinną umieszczano w roztworze siarczanu miedzi.

Podczas procesu sorpcji roztwór był intensywnie mieszany. W celu oznaczenia metodą AAS chwilowych stężeń miedzi w roztworze w trakcie trwania procesu pobierano próbki roztworu (ok. 0,1 cm<sup>3</sup>), bezpośrednio z naczynia, w którym następował proces sorpcji. Proces sorpcji prowadzono przez 50 min.

Do opisu kinetyki wykorzystano model reakcji pseudo-drugiego rzędu:

$$\frac{t}{c^*_{M(s,t)}} = \frac{1}{k'' \cdot (c^*_{M(s,l)})^2} + \frac{1}{c^*_{M(s,l)}} \cdot t \quad (1)$$

gdzie: indeks *M* oznacza stężenie sorbowanego metalu w sorbencie (*s*) po czasie (*t*) i w stanie równowagi (*l*), *k''* - stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu.

### Aparatura i odczynniki

Do oznaczania metali ciężkich wykorzystano absorpcyjny spektrometr atomowy iCE 3500 (seria 3000) firmy Thermo Scientific, USA. Do kalibrowania aparatu wykorzystano wzorce firmy ANALYTIKA Ltd. (CZ). Wartość największego stężenia wzorcowego roztworu miedzi użytego do kalibracji, wynoszącą 5 mg dm<sup>-3</sup>, przyjęto za granicę liniowej zależności sygnału od stężenia. Do badania pH roztworów, w których zanurzano glony, wykorzystano pH-metr CP551 firmy Elmetron Sp.j. z Zabrze (PL), którego bezwzględny błąd wskazań wynosił ΔpH = 0,02. Rośliny mineralizowano w mineralizatorze mikrofalowym Speedwave Four firmy BERGHOF.

### Zapewnienie i kontrola jakości

W tabeli 1 przedstawiono stężenia metali ciężkich oznaczone w certyfikowanych materiałach referencyjnych BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*, wytwarzanych przez *Institute for Reference Materials and Measurements, Belgia*.

Tabela 1  
Porównanie zmierzonych i certyfikowanych wartości stężeń miedzi w BCR-414 *plankton* i BCR-482 *lichen*

Table 1  
Measured and certified values of Cu concentration in the BCR-414 *plankton* and BCR-482 *lichen* reference material

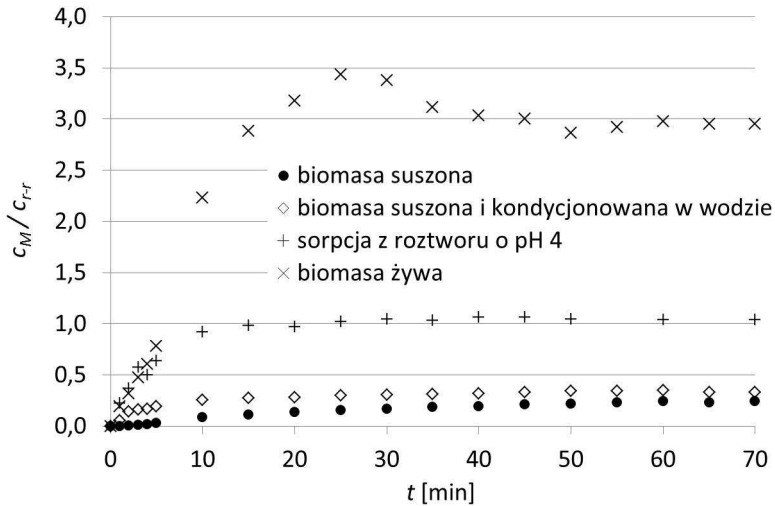
BCR 414 plankton				BCR 482 lichen					
Stężenie	±Niepewność	AAS		<i>D</i> *	Stężenie	±Niepewność	AAS		<i>D</i> *
		Średnia	±SD				Średnia	±SD	
[mg/kg s.m.]				[%]	[mg/kg s.m.]				[%]
29,5	1,3	28,4	1,6	-3,7	7.03	0.19	6.63	0.17	-5,7

\* - względna różnica pomiędzy stężeniem zmierzonym i certyfikowanym 100%·(c<sub>z</sub>-c<sub>c</sub>)/c<sub>z</sub>

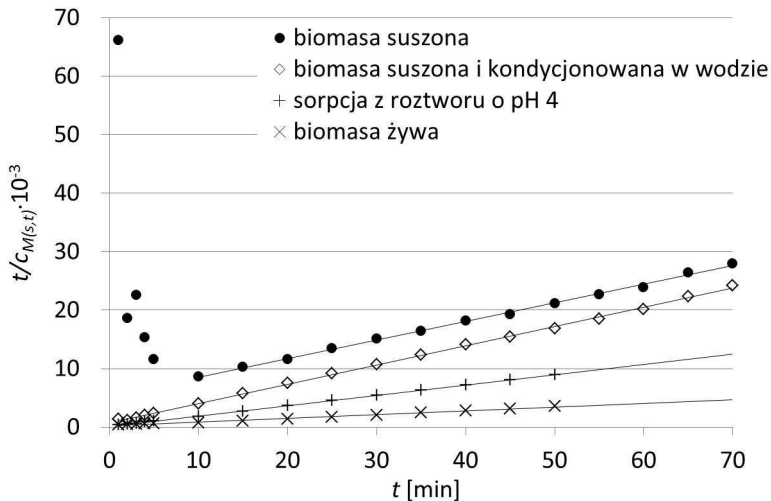
### Wyniki i ich analiza

Badania kinetyki, prowadzone w warunkach stałej objętości roztworu i masy sorbentu, miały na celu wyznaczenie stałych szybkości procesu sorpcji w zależności od sposobu preparowania biomasy, co umożliwiło ocenę właściwości sorpcyjnych różnie preparowanych próbek. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany stężeń miedzi

w *Myriophyllum spicatum* L. [mmol/g s.m.] odniesione do stężenia miedzi w roztworze [mmol/dm<sup>3</sup>], z którego prowadzono sorpcję jonów miedzi. Parametry procesu to: stężenie początkowe roztworu  $c_{Cu,0} = 0,016$  mmol/dm<sup>3</sup>, sucha masa preparowanych roślin 0,5 g, i dla porównania: mokra masa żywych roślin 1,0 g (po wysuszeniu 0,152 g).



Rys. 1. Zmiany stężeń miedzi w *Myriophyllum spicatum* L. ( $c_M$ ) odniesione do stężenia miedzi w roztworze ( $c_{r,t}$ )  
Fig. 1. Changes in copper concentration in *Myriophyllum spicatum* L. ( $c_M$ ) in relation to  $Cu^{2+}$  concentration in solution ( $c_{r,t}$ )



Rys. 2. Kinetyki sorpcji kationów miedzi przez *Myriophyllum spicatum* L. opisanie modelem reakcji pseudo-drugiego rzędu  
Fig. 2. Kinetics of copper cations sorption in *Myriophyllum spicatum* L. described by pseudo-second order reaction

Z wykresu wynika, że najlepszymi parametrami sorpcji charakteryzują się żywe rośliny. W porównaniu z nimi w wysuszonej biomacie wydajność sorpcji miedzi zmniejsza się do ok. 10%. Lepsze wskaźniki akumulacji w wysuszonej biomacie (ok. 30%) uzyskano podczas sorpcji miedzi z roztworów lekko kwaśnych (pH = 4). Stan równowagi pomiędzy roztworem i żywą lub preparowaną biomasą ustala się po ok. 20 min. Z wykresu wynika także, że w zadanych warunkach prowadzenia procesu stężenie w stanie równowagi w 1 g żywej biomasy *Myriophyllum spicatum* L. jest trzykrotnie większe niż w roztworze.

Na wykresie na rysunku 2 przedstawiono kinetykę sorpcji miedzi opisaną równaniem pseudo-drugiego rzędu (zależność (1)). Na uwagę zasługuje przedstawiony na wykresie przebieg zmian kinetyki sorpcji w suszonej i niekondycjonowanej w wodzie biomacie *Myriophyllum spicatum* L. w pierwszych 10 min trwania procesu. Na obecnym etapie badań obserwowane zjawisko jest trudne do wyjaśnienia. Na początku procesu sorpcji zmiany te mogą być wynikiem nasiąkania roztworem suchej biomasy. Zgodnie z zależnością (1), stałe szybkości reakcji zwiększają się wraz ze zmniejszaniem się współczynników kierunkowych prostych.

W tabeli 2 zestawiono parametry statystyczne współczynników kierunkowych prostych przedstawionych na rysunku 2.

Tabela 2

Parametry statystyczne współczynników kierunkowych prostych  $y = a \cdot x + b$  przedstawionych na rysunku 2;  $a$  - współczynnik kierunkowy prostej,  $SD_a$  - błąd standardowy parametru  $a$ ,  $R^2$  - współczynnik determinacji

Table 2

Statistical parameters of slopes of lines shown in Figure 2;  $a$  - slope,  $SD_a$  - standard error of  $a$ ,  $R^2$  - coefficient of determination

Sposób preparowania	$a$	$\pm SD_a$	$R^2$
Biomasa suszona	312,6	4,7	0,998
Biomasa suszona i kondycjonowana w wodzie	322,4	4,9	0,998
Sorpcja z roztworów o pH = 4	177,0	0,6	0,999
Biomasa żywa	70,3	1,4	0,997

Dane zawarte w tabeli wskazują na dobre dopasowanie modelu pseudo-drugiego rzędu do opisu kinetyki sorpcji miedzi w *Myriophyllum spicatum* L. Błąd standardowy współczynnika kierunkowego prostej nie przekracza 2%.

## Podsumowanie i wnioski

Wyniki badań wskazują, że najlepszymi parametrami kinetycznymi charakteryzuje się żywa biomasa *Myriophyllum spicatum* L. W zadanych warunkach stężenie miedzi, w stanie równowagi, w 1 g żywej biomasy jest trzykrotnie większe niż w roztworze. Wysuszone rośliny, prawdopodobnie wskutek zniszczenia struktur komórkowych, wykazują się gorszymi parametrami sorpcji. Zadowolające wyniki uzyskuje się podczas sorpcji z roztworów lekko kwaśnych. Stężenie miedzi w 1 g biomasy było porównywalne ze stężeniem w roztworze. Na właściwości sorpcyjne różnie preparowanej biomasy wskazują współczynniki kierunkowe prostych wyznaczonych na podstawie modelu reakcji pseudo-drugiego rzędu. Właściwości sorpcyjne *Myriophyllum spicatum* L. świadczą o tym, że może być ona wykorzystana jako sorbent w procesach remediacji wód i ścieków zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

## Podziękowania

Badania prowadzono w ramach projektu *Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego* współfinansowanego przez UE w ramach EFS.

## Literatura

- [1] Szejeja J. Przewodnik do badań roślinności wodnej. Gdańsk: Wyd Uniwersytetu Gdańskiego; 2006.
- [2] Staniszewski R, Szoszkiewicz J. Rośliny stanowisk wilgotnych i wodnych. Poznań: Wyd Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu; 2009.
- [3] Kłowski G, Kłowski S. Rośliny wodne i bagienne. Warszawa: MULTICO; 2001.
- [4] Matuszkiewicz W. Przewodnik do oznaczania zbiorowisk roślinnych Polski. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [5] Trojanowski J, Trojanowska C, Antonowicz J. Cumulation of Cu, Zn, Cd, and Mn in Plants of Gardno Lake. E3S Web of Conferences. 2013;1:1-5. DOI: 10.1051/e3sconf/20130129010.
- [6] Robinson B, Nick Kimb N, Marchetti M, Monid C, Schroeter L, van den Dijssel C, et al. Arsenic hyperaccumulation by aquatic macrophytes in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. Environ Exp Bot. 2006;58:206-215 DOI: 10.1016/j.envexpbot.2005.08.004.
- [7] Stanković Ž, Pajević S, Vučković M, Stojanović S. Concentrations of trace metals in dominant aquatic plants of the Lake Provala (Vojvodina, Yugoslavia). Biologia Plant. 2000;43(4):583-585. DOI: 10.1023/A:1002806822988.
- [8] Rahman MA, Hasegawa H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. Chemosphere. 2011;83(5):633-646. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.045.
- [9] Guilizzoni P. The role of heavy metals and toxic materials in the physiological ecology of submersed macrophytes. Aquatic Bot. 1991;41(1-3):87-109. DOI:10.1016/0304-3770(91)90040-C.
- [10] Schneider IAH, Rubio J, Smith RW. Biosorption of metals onto plant biomass: exchange adsorption or surface precipitation? Inter J Mineral Process. 2001;62(1-4):111-120. PII: S0301-7516(00)00047-8.
- [11] André I, Schneider H, Rubio J. Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes. Environ Sci Technol. 1999;33:2213-2217.
- [12] Lacher C, Smith RW. Sorption of Hg(II) by Potamogeton natans dead biomass. Minerals Eng. 2002;15:187-191. PII: S08 92-6 875(01)00212-6.
- [13] Miretzky P, Saralegui A, Cirelli AF. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. Chemosphere. 2006;62:247-254. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.05.010.
- [14] Elifantz H, Tel-Or E. Heavy metal biosorption by plant biomass of the macrophyte Ludwigia Stolonifera. Water, Air, and Soil Pollut. 2002;141(1-4):207-218. DOI: 10.1023/A:1021343804220.
- [15] Rajfur M.: Algae - heavy metals biosorbent. Ecol Chem Eng S. 2013;20(1):23-40. DOI: 10.2478/eces-2013-0002.
- [16] Ngayila N, Basly J-P, Lejeune A-H, Botineau M, Baudu M. Myriophyllum alterniflorum DC., biomonitor of metal pollution and water quality. Sorption/accumulation capacities and photosynthetic pigments composition changes after copper and cadmium exposure. Sci Total Environ. 2007;373:564-571. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.11.038.
- [17] Keskinan O, Goksu MZL, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (Ceratophyllum demersum). Bioresour Technol. 2004;92:197-200. DOI: 10.1016/j.biortech.2003.07.011.
- [18] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M. Comparison of the adsorption capabilities of Myriophyllum spicatum and Ceratophyllum demersum for zinc, copper and lead. Eng Life Sci. 2007;7(2):192-196. DOI: 10.1002/elsc.200620177.
- [19] Yan C, Wang S, Zeng A, Jin X, Xu Q, Zhao J. Equilibrium and kinetics of copper(II) biosorption by Myriophyllum spicatum L. J Environ Sci. 2005;17(6):1025-1029.
- [20] Keskinan O, Goksu MZL, Yuceer A, Basibuyuk M, Forster CF. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (Myriophyllum spicatum) Process Biochem. 2003;39:179-183. DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00045-1.
- [21] Li G, Xue P, Yan C, Li Q. Copper biosorption by Myriophyllum spicatum: Effects of temperature and pH. Korean J Chem Eng. 2010;27(4):1239-1245. DOI: 10.1007/s11814-010-0183-x.

## KINETICS OF COOPER(II) CATIONS SORPTION BY *Myriophyllum spicatum* L.

Chair of Biotechnology and Molecular Biology, Opole University

**Abstract:** The aim of the study was to determine the kinetic parameters of sorption of copper cations by differently precooked, dried biomass of aquatic plant *Myriophyllum spicatum* L. Copper cations sorption was carried out in static conditions, at constant volume and concentration of the solution. For description the pseudo-second order reaction model was used. Sorption kinetics of copper in precooked *Myriophyllum spicatum* L. biomass was compared with the kinetics of sorption on the living organism. Based on the research, it was found that in the static operating conditions, the equilibrium is established after about 20 minutes. The results indicate a strong influence of the method of preparation of plant biomass on the sorption properties. Compared to living plants, the best sorption properties were characterized by plants prepared, immersed in a solution of copper sulfate with lower pH (around 30% efficiency compared to fresh plants). *Myriophyllum spicatum* L. sorption properties indicate that it may be used as a sorbent in the process of remediation of groundwater and wastewater contaminated with heavy metals.

**Keywords:** *Myriophyllum spicatum* L., copper sorption, precooked methods, kinetics of sorption

