

На правах рукописи



Коновалов Александр Сергеевич

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
АКТИВИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ЭКОТОКСИКАНТОВ**

03.02.08 – экология (биологические науки)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук**

Иркутск-2016

Работа выполнена в ФГБУН Байкальский музей ИНЦ СО РАН.

Научный руководитель:

Стом Дэвард Иосифович

доктор биологических наук, профессор,
заслуженный работник ВШ РФ,
НИИ Биологии ФГБОУ ВПО «Иркутский
государственный университет»

Официальные оппоненты:

Котелевцев Сергей Васильевич

доктор биологических наук, ведущий научный
сотрудник Лаборатории физико-химии
биологических мембран Федерального
государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Рябчикова Ирина Алексеевна

кандидат биологических наук, доцент кафедры
промышленной экологии и безопасности
жизнедеятельности Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Иркутский национальный
исследовательский технический университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

Защита состоится «16» марта 2016 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.07, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. Сухэ-Батора, 5, Байкальский музей им. проф. М.М. Кожова (ауд. 219).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «ИГУ» им. В.Г. Распутина по адресу: 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 124, и на сайте ИГУ: <http://isu.ru/ru/science/boards/dissert/dissert.html?id=92>

Отзывы просим направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 6664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1, биолого-почвенный факультет ИГУ. Тел./факс: (3952) 24-18-55; e-mail: dissovet07@gmail.com

Автореферат разослан « » января 2016 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.б.н., доцент



Приставка А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Важнейший аспект влияния антропогенной деятельности на окружающую среду – загрязнение различными токсичными соединениями. В список приоритетных токсикантов байкальского региона входят: соли мышьяка и тяжелых металлов, углеводороды нефти, пестициды, фенольные соединения, поверхностно-активные вещества (Gasperi et al., 2012; Martín et al., 2013).

В г. Свирске долгое время работали промышленные предприятия, загрязнившие окружающую среду такими экотоксикантами, как соли мышьяка, свинца и кадмия (Хуснидинов, 2014).

В настоящее время имеется большой набор механических, физико-химических и химических способов рекультивации загрязненных почв. Однако наиболее полное восстановление нарушенных биоценозов может быть достигнуто только с применением комплексных технологий.

Гуминовые препараты (ГП), благодаря наличию карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп и ароматических фрагментов, вступая в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия способны связывать экотоксиканты различных классов (Рогова и др., 2013). Во многих случаях после связывания ГП загрязнителей их агрессивный потенциал существенно уменьшается (Lin et al., 2004; Perminova et al., 2006; Платонов и др., 2011).

Одним из наиболее перспективных способов детоксикации твердых и жидких сред, является использование сорбционных методов (Jeon et al., 2009). Однако различные сорбенты имеют ряд недостатков, например, высокая стоимость, сложность производства и подготовки к работе. Многие из вышеназванных негативных сторон лишены природные неорганические сорбенты – цеолиты. Они отличаются достаточной дешевизной и доступностью (их месторождения составляют миллионы тонн). Цеолиты применяются для обезвреживания различных загрязнителей (Camacho et al., 2011). Вместе с тем поглотительная способность природных цеолитов относительно низка, что влечет за собой повышение затрат на их транспортировку и использование.

В связи со сказанным актуален поиск способов активизации сорбентов и рассмотрение их применимости в обезвреживании экотоксикантов.

Цель работы: разработка методов повышения поглотительной и детоксицирующей способности природных цеолитов и изучение возможности их использования для ремедиации сред, загрязненных приоритетными для байкальского региона экотоксикантами, а также для стимуляции роста растений.

Задачи работы:

1. Разработать методы модификации природных цеолитов для повышения их способности элиминировать экотоксиканты из загрязненных сред;
2. Изготовить опытные образцы сорбентов на основе природных цеолитов и изучить сорбцию полученными сорбентами экотоксикантов: соли тяжелых металлов, мышьяка, нефтепродукты, пестициды, фенолы, поверхностно-активные вещества;

3 Испытать способность ряда новых ГП и модифицированных цеолитов снижать токсичность изучаемой группы поллютантов;

4 С помощью методов биотестирования изучить процессы детоксикации экотоксикантов ГП и модифицированными цеолитами, стимуляции роста растений.

Научная новизна:

1. Предложены подходы к модификации и активации природных цеолитов для повышения их способности поглощать и обезвреживать экотоксиканты, а также стимулировать рост растений.

2. Изучены эффекты модифицированных цеолитов на токсичность водных растворов и образцов почвенных моделей, загрязненных солями мышьяка и тяжелых металлов, а также углеводородами нефти, фенолами, поверхностно-активными веществами, пестицидами с помощью системы биотестов (изменение численности и уровня флуоресценции хлорофилла клеток водорослей *S. quadricauda*; изменение уровня биолюминесценции бактерий *P. phosphoreum*; изменение активности дрожжей *S. cerevisiae*; влияние на прорастание семян и длину корней проростков кресс-салата *L. sativum*; прирост в длину побегов элодеи; изменение количества лопастей ряски).

3. Изучена динамика элиминирования изучаемых групп экотоксикантов модифицированными цеолитами как из модельных водных растворов и почвенных образцов, так и из почвенных проб, взятых из окрестностей г. Свирска.

4. С помощью ИК-спектрометрии, ионометрии (ион-селективные электроды), а также колориметрических, флуориметрических и гравиметрических методов изучено действие модифицированных по предложенному нами способу цеолитов на токсические эффекты экотоксикантов, стимуляцию роста растений.

На защиту выносятся:

1. Новые способы модификации и активации природных цеолитов для получения высокоэффективных сорбентов;

2. Результаты исследования способности модифицированных по предложенному нами способу цеолитов поглощать изучаемые группы поллютантов из загрязненных сред и стимулировать рост растений;

3. Результаты изучения детоксицирующих свойств модифицированных и обогащенных минеральными элементами питания и биостимуляторами природных цеолитов по отношению к изучаемым группам поллютантов на модельных образцах почвы и воды, а также на образцах почвы с тестовых площадок, подвергшихся загрязнению.

Практическая значимость. Показана возможность использования новых ГП для снижения токсичности водных и почвенных сред, загрязненных солями мышьяка и тяжелых металлов, а также углеводородами нефти. Предложена технология модификации и одновременного обогащения минеральными элементами питания и биостимуляторами природных цеолитов для повышения их способности элиминировать экотоксиканты из загрязненных сред (патент на изобретение № 2562495 «Способ детоксикации сточных вод, загрязненных

солями мышьяка»). Показана перспективность применения цеолитов, модифицированных по предложенному нами способу, для удаления из воды и почвы солей мышьяка и тяжелых металлов, нефтепродуктов, пестицидов, фенолов, поверхностно-активных веществ, а также снижения их токсичности, как на модельных пробах, так и на пробах, взятых в окрестностях г. Свирска.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на V Международной конференции молодых ученых «Биоразнообразие. Экология. Адаптация. Эволюция», (Одесса, 2011); XVII Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Проблемы безопасности. Технологии. Управление. Новые горизонты» (Иркутск, НИ ИрГТУ, 2012); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы права, экономики и управления» (Иркутск, 2012, 2013); IX международной научно-практической конференции «Современные достижения науки - 2013» (Прага, 2013); XIX Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием «Безопасность-2014» (Иркутск, НИ ИрГТУ, 2014); VII international research and practice conference European Science and Technology (Munich, Germany, 2014); 2014 International Conference on Industrial, Mechanical and Manufacturing Science (ICIMMS, Tianjin, China, 2014)

Результаты исследований использованы в отчетах о НИР лаборатории водной токсикологии НИИ биологии ФБГОУ ВПО «ИГУ» по проектам: Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», государственный контракт № 16.515.11.5007 от «29» апреля 2011 г.; Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», государственный контракт № № 11.519.11.5016 от «28» октября 2011 г.; Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», соглашение на предоставление гранта от «14» ноября 2012 г. № 8880; Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», соглашение на предоставление гранта от «14» ноября 2012 г. № 14.В37.21.1931; Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы», соглашение на предоставление гранта от «18» сентября 2012 г. № 14.В37.21.1225.

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 14 научных работах, в том числе:

- в 4 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК РФ;
- в 2 статьях, опубликованных в международном научном издании, входящем в базу данных Scopus;
- в 9 материалах и тезисах международных и всероссийских научных конференций;
- патент на изобретение № 2562495 «Способ детоксикации сточных вод, загрязненных солями мышьяка».

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 120 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы. Работа иллюстрирована 30 рисунками, содержит 7 таблиц и 1 приложение. Список литературы состоит из 148 библиографических наименований, из них 29 иностранных.

Личный вклад автора. Лабораторные исследования, анализ полученных данных, обобщение и интерпретация результатов, подготовка материалов для докладов и публикаций проведены лично или при определяющем вкладе автора. Работа проводилась в НИИ биологии и на биолого-почвенном факультете ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет», в Иркутском национальном исследовательском техническом университете, в Байкальском музее ИНЦ СО РАН, в ФГБУ «Центр агрохимической службы «Иркутский».

Благодарности. Автор благодарит за оказанную всестороннюю помощь д.с/х.н. В.М. Кана, к.б.н. М.Н. Саксонова, к.б.н. А.Э. Балаян, директора ФГБУ «ЦАС «Иркутский» М.В. Бутырина, к.б.н. А.В. Дагурова, к.т.н., профессора Толстого М.Ю.

Содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и основные задачи исследования.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

В обзоре литературы приведен анализ данных о свойствах, источниках поступления в окружающую среду и токсикологических характеристиках экотоксикантов; изучен список наиболее удобных в применении тест-объектов, а также их тест-реакции. Отмечена необходимость использования комплекса методов и объектов биотестирования. Также приведено описание и сравнение известных в настоящее время основных методов очистки сточных вод, почв, природных водоемов в различных областях хозяйственной и промышленной деятельности. Рассмотрены физические и химические свойства природных и синтетических цеолитов, особенности их строения, отмечена перспективность применения природных цеолитов для очистки сточных и природных вод, загрязненных различными экотоксикантами; приводится анализ и сравнение современных методов модификации и активации природных цеолитов, а также оценка структурных изменений сорбентов, затрагивающих их сорбционные и детоксицирующие способности в отношении различных экотоксикантов.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

Объекты биотестирования: зеленые протококковые водоросли *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb.; инфузории *Paramecium caudatum* Ehrenberg; бактерии *Photobacterium phosphoreum*, штамм № 1883 (коллекция Института биофизики СО РАН); дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* Meyen ex E.C. Hansen; семена кресс-салата обыкновенного *Lepidium sativum* L.; ряска малая *Lemna minor* L.; элодея канадская *Elodea canadensis* Michx.

Источниками гуминовых веществ служили коммерческие препараты «Гумат-80», «ГУМЭЛ», «Powhumus», «Лигногумат», гумат, изготовленный из

шелухи кедровых орехов и гречихи в соотношении 1:1 («Гумат КГ», предоставлен ООО «Биотехмаркет»), а также гуминовые препараты из лигнинсодержащих отходов ОАО «Байкальский ЦБК» (производства ООО «Биотехмаркет»). «Гумат-80» - смешанный гумат К/Na, выпускаемый ООО «Аграрные технологии» г. Иркутск; получают путем механохимической обработки бурого угля и смеси K_2CO_3/Na_2CO_3 . «ГУМЭЛ» – гумат калия из высокоокисленных бурых углей ОАО «Гумат». «Rowhumus» - гумат калия (Humintech Ltd., Германия), производят по стандартной технологии мокрой щелочной экстракции из окисленного угля (леонардита). «Лигногумат» – гумат калия (ООО «НПО «РЭТ»).

Поллютанты: нефть 2.1.1.1 ГОСТ Р 51858-2002 (ОАО «АНХК»); топочный мазут М-40 (ГОСТ 10585-75); гексадекан (цетан) эталонный (ГОСТ 12525-85); фенол марки ч.д.а.; додецилсульфат натрия; $Cd(CH_3COO)_2$; $PbSiO_3$; Na_3AsO_4 , $Hg(NO_3)_2$.

Используемые сорбенты:

1) Цеолит необработанный: природный цеолит без физической и химической обработки и без добавления к нему гуминовых препаратов или каких-либо других реагентов с месторождений: Сахаптинское месторождение (Красноярский край, Россия), Холинское месторождение (Читинская область, Россия), Сокирницкое месторождение (Закарпатская область, Украина);

2) Цеолит без глинистых включений: природный цеолит промывается горячей водой (60—70°C) для удаления глинистых включений;

3) Цеолит без глинистых включений, пропитанный ГП: природный цеолит промывается горячей водой (60—70°C) для удаления глинистых включений и, после сушки в сушильном шкафу при температуре около 80°C, пропитывается ГП «Rowhumus» в концентрации 1 г/дм³;

4) Цеолит прокаленный: природный цеолит прокаливается в муфельной печи при температуре 400—450°C;

5) Цеолит прокаленный, пропитанный ГП: природный цеолит прокаливается в муфельной печи при температуре 400—450°C и пропитывается ГП «Rowhumus» в концентрации 1 г/дм³ (в некоторых экспериментах вместо «Rowhumus» использовали «Гумат-80» в тех же концентрациях.);

6) Цеолит прокаленный, пропитанный рабочим раствором: природный цеолит прокаливается в муфельной печи при температуре 400—450°C и пропитывается рабочим раствором следующего состава: 5 г $(NH_2)_2CO$, 5 г NH_4NO_3 , 40 мл дистиллированной воды, 2,5 г $MnSO_4$, 7,5 мл ГП «Rowhumus»;

7) Цеолит декатионированный: природный цеолит промывается горячей водой (60—70°C) для удаления глинистых включений, прокаливается в муфельной печи при температуре 400—450°C, вымачивается 24 часа в азотной кислоте (60 г/дм³) в соотношении цеолит: $HNO_3 \rightarrow 1:10$;

8) Цеолит декатионированный, пропитанный ГП: природный цеолит промывается горячей водой (60—70°C) для удаления глинистых включений, прокаливается в муфельной печи при температуре 400—450°C, вымачивается 24 часа в азотной кислоте (60 г/дм³) в соотношении цеолит: $HNO_3 \rightarrow 1:10$, пропитывается ГП «Rowhumus» в концентрации 1 г/дм³.

2.3. Методы исследования

Метод биотестирования, основанный на регистрации прорастания семян кресс-салата *L. sativum* и учете длин корешков: двойной слой фильтровальной бумаги «синяя лента» помещается в чашку Петри и смачивается 5 мл рабочего раствора, после чего в данную чашку высаживается 20 семян кресс-салата. Чашки с пробами помещаются в термостат при температуре 31°C на сутки. Далее подсчитываются проросшие семена, и чашки помещаются обратно еще на сутки. Другим критерием служила усреднённая длина проростков семян (Заболотских и др., 2012).

Оценка влияния исследуемых веществ на ряску *L. minor*: в химические стаканы на 50 см³, заполненные исследуемыми растворами в количестве 20 – 30 см³, помещается по 10 растений ряски с одной развитой и одной развивающейся лопастью. Опытные стаканы оставляют на свету (освещенность не менее 1000 лк) при температуре 22 – 25°C. Подсчет количества лопастей у ряски проводится через 10 суток. Контролем в экспериментах служит дехлорированная водопроводная вода (Царенко и др., 2010).

Оценка влияния исследуемых веществ на элодею *E. canadensis*: основным показателем токсичности в опыте служил линейный прирост побегов элодеи. Для экспериментов брали побеги элодеи длиной 5 см. Эксперименты ставили в банках объемом 0,5 л, при температуре 15°C. Растворы регулярно менялись на свежеприготовленные. Линейный прирост побегов элодеи измеряли через 3, 6 и 9 суток (Зотина и др., 2013).

Метод биотестирования, основанный на изменении интенсивности флуоресценции хлорофилла клеток водорослей *S. quadricauda*: вели регистрацию снижения уровня флуоресценции хлорофилла и темпа роста (снижение численности) клеток микроводорослей под воздействием токсических веществ, присутствующих в тестируемой воде, водной вытяжке из почв (опыт) по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ. Показатель острой токсичности - подавление уровня флуоресценции хлорофилла водорослей или снижение численности клеток водорослей на 50 % и более по сравнению с контролем в течение 72-часовой экспозиции (ФР.1.39.2007.03223).

Метод биотестирования, основанный на учете выживаемости инфузорий *P. caudatum*: определяли выживаемость парамеций (*Paramecium caudatum*) при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с контролем. Критерий острой токсичности - выживаемость 50 % и менее парамеций за 24 часа в исследуемой пробе, при условии, что в контроле выживаемость не ниже 90 % (ФР.1.39.2006.02506).

Метод биотестирования, основанный на изменении уровня биолюминесценции бактерий *P. phosphoreum*: установление различия между уровнем люминесценции бактерий, помещенных в анализируемую пробу (опыт), и свечением бактерий, помещенных в 3%-ный раствор NaCl без токсических веществ. Использовали односуточную культуру *P. phosphoreum*, шт. 1883 (из коллекции Института биофизики СО РАН). Критерием

токсичности являлось снижение уровня люминесценции бактерий на 50% и более в опыте по сравнению с контролем в течение 30 минут. Люминесценцию бактерий измеряли при помощи биолюминометра «Биотокс 10М» (ООО «НЕРА-С», г. Москва, Россия) (ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.11-04, 16.1:2.3:3.8-04).

Метод биотестирования, основанный на изменении объема пенообразования в дрожжевой суспензии: для приготовления реакционной смеси 1,36 г сухих дрожжей *S. cerevisiae* растворяли в 20 мл исследуемого раствора токсиканта, тщательно перемешивали, затем добавляли 0,4 г (2 %) глюкозы. Полученную дрожжевую суспензию разливали в мерные пробирки по 3 мл и помещали в термостат с температурой 30°C, инкубировали 15 минут, затем определяли объем образовавшейся пены. По этому показателю оценивали степень ингибирующего воздействия тестируемого соединения на дрожжи. Контроль - дрожжевая суспензия на основе водопроводной дехлорированной воды. Опыт проводили в шести повторностях (Вятчина и др., 2009).

Оценка взаимодействия гуминовых препаратов с тяжелыми металлами на основании УФ-спектрофотометрии в диапазоне длин волн 200 — 800 нм. Исследования проводили на однолучевом сканирующем спектрофотометре Helios Omega (США).

Определение содержания мышьяка в воде методом колориметрии с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе: превращение соединений мышьяка в мышьяковистый водород с последующим колориметрическим определением оптической плотности раствора мышьяковистого водорода в виде окрашенного соединения с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе при длине волны 520 нм (ГОСТ 26930-86).

Определение содержания тяжелых металлов в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии согласно ГОСТ 31870-2012.

Определение содержания тяжелых металлов в воде методом ионометрии с ионоселективными электродами (Pb, Cd): измерение активности ионов свинца и кадмия в растворах с применением ионоселективных кристаллических электродов ЭЛИС-131Pb и ЭЛИС-131Cd совместно с электродом сравнения и электронным преобразователем (рН-метр-иономер Эксперт-001-3).

Гравиметрический метод оценки взаимодействия ГП и нефти: экстракция НП из пробы хлороформом; очистка экстракта от полярных веществ пропусканием его через колонку с сорбентом (оксид алюминия II степени активности, содержащий 3% H₂O), удаление экстрагента путем его выпаривания и взвешивание остатка для определения суммы нефтепродуктов (ПНД Ф 16.1.41-2004).

Определение массовой концентрации НП в воде методом ИК-спектрометрии: экстракция эмульгированных и растворенных НП из воды четыреххлористым углеродом, последующее отделение НП от сопутствующих полярных органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественное определение НП по интенсивности поглощения -СН и -СН₂ групп в ИК спектре на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iS10» (ПНД Ф 14.1:2:4.5-95).

Определение массовой концентрации НП в воде методом флуориметрии: экстракция НП гексаном из пробы воды, при необходимости очистка экстракта, измерение массовой концентрации НП с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора (ФЛЮОРАТ-02-3М), и вычисление массовой концентрации НП в пробе (ПНД Ф 14.1:2:4.128-98).

Определение массовой концентрации НП в почве методом флуориметрии: экстракция НП из образца гексаном, очистка экстракта методом колоночной хроматографии с последующим измерением интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе «ФЛЮОРАТ-02-3М» (ПНД Ф 16.1:2.21-98).

Определение массовой концентрации фенолов в воде методом флуориметрии: извлечение фенолов из пробы объемом 10–250 мл (в зависимости от предполагаемой концентрации) бутилацетатом, реэкстракция в водный раствор гидроксидом натрия, подкисление полученного раствора, измерение интенсивности его флуоресценции на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02-3М» и автоматическое вычисление массовой концентрации фенолов при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память анализатора (ПНД Ф 14.1:2:4.182-02).

Определение массовой концентрации ПАВ в воде фотометрическим методом: образование окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, экстракция полученного соединения хлороформом, определение оптической плотности раствора спектрофотометром (ПНД Ф 14.1:2.15-95).

Оценка детоксикации суспензии НП при помощи активированных цеолитов: в чашки Петри (диаметр 105 мм) в количестве 50г добавляли модельные образцы почвы (гумусо-аккумулятивный слой луговой почвы 0 - 15 см, влажность - 60%), искусственно загрязненные нефтью, затем вносили цеолит по 1г, 2,5г и 5г. Время экспозиции составляло: 1 сутки, 3 суток, 10 суток. После окончания эксперимента смесь почвы и цеолита просеивали через сито 1мм (ПНД Ф 16.1.21-98). Далее проводили измерение количества НП согласно п. 2.3.15.

Статистическая обработка данных: полученные результаты исследований статистически обрабатывали с использованием *Microsoft Excel* 2010. Все эксперименты проводили в 5 независимых опытах в 3 параллельных повторностях. Достоверность различия результатов определяли с помощью критерия Стьюдента. Выводы сделаны при $p \leq 0,05$ (Гланц, 1999).

ГЛАВА 3. Влияние ГП, используемых для модификации цеолитов, на тест-объекты

Изучено влияние ряда ГП на прорастание семян и длину корешков проростков кресс-салата. Испытанные ГП, за исключением ГП, изготовленных из шелухи кедровых орехов и гречихи в соотношении 1:1 (рисунок 2), не оказывали негативного влияния на прорастание семян и среднюю длину корешков проростков кресс-салата вплоть до концентраций 4-6 г/дм³ (рисунок 1).

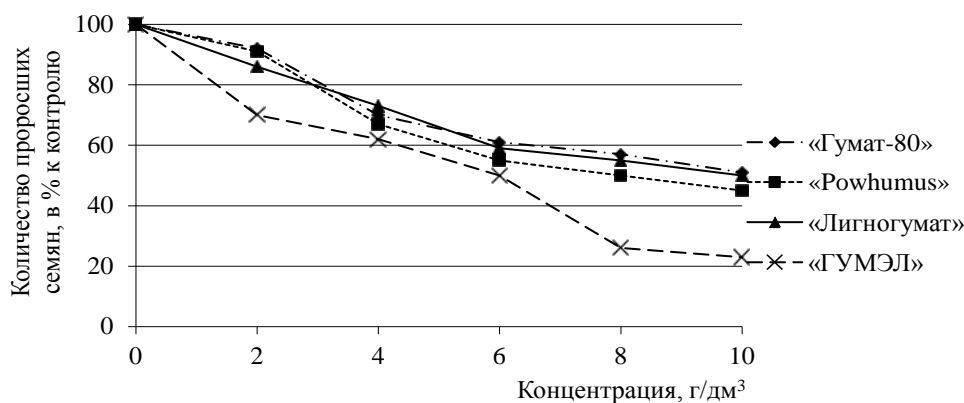


Рисунок 1. Влияние различных концентраций ГП на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

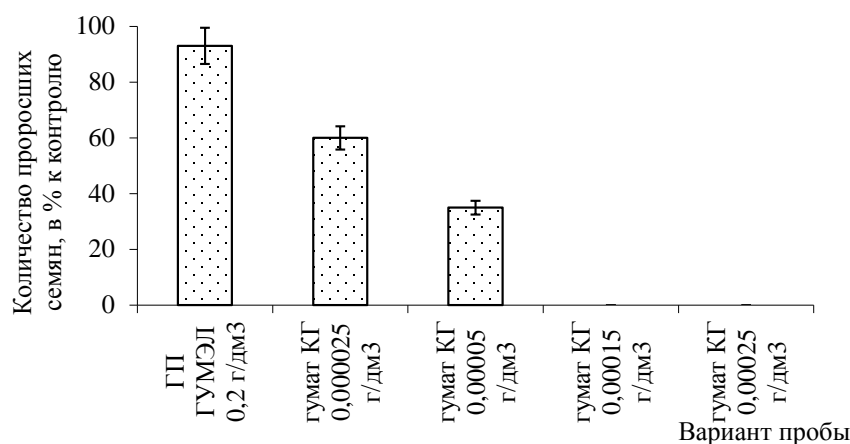


Рисунок 2. Влияние ГП «ГУМЭЛ» и «КГ» на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

ГЛАВА 4. Оценка детоксикации ГП экотоксикантов

Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для семян кресс-салата показано на рисунке 4.

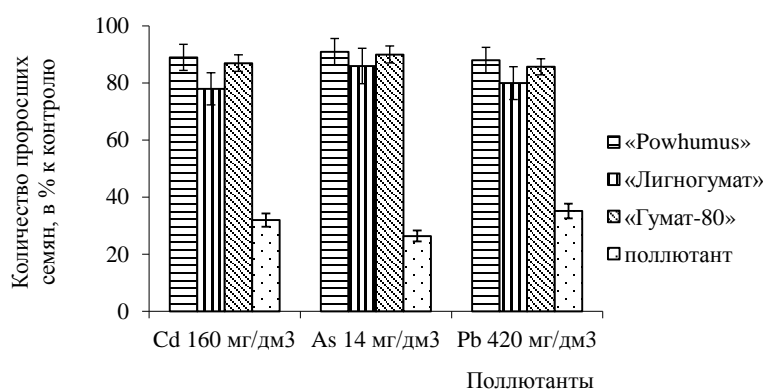


Рисунок 3. Совместное влияние различных загрязняющих агентов и ГП на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

Из рисунка 3 можно увидеть, что показатели степени снижения токсического эффекта от загрязнения солями кадмия, мышьяка и свинца для ГП «Ровхумус» и «Гумат-80» довольно близки. При детоксикации проб с использованием ГП «Лигногумат» для приведенных загрязняющих агентов показатели ниже в случае загрязнения уксуснокислым кадмием, и, напротив,

практически не отличаются от результатов для ГП «Powhumus» и «Гумат-80» в случае загрязнения солями мышьяка и свинца.

Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для ряски исследовали при помощи биотестирования (таблица 1).

Таблица 1 - Совместное влияние растворов ГП и солей тяжелых металлов и мышьяка на прирост количества лопастей ряски (в % к контролю – дехлорированная вода)

Поллютант	Прирост количества лопастей ряски, %	Powhumus	Лигногумат	Гумат-80
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2,5 мг/дм ³	36,4±6,2	92,1±9,1	90,2±8,9	93,4±9,4
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,5 мг/дм ³	46,8±5,6	85,3±8,6	79,2±8,0	82,8±8,1
PbSiO_3 35 мг/дм ³	39,3±5,5	95,3±9,5	80,3±8,5	90,1±9,0
Na_3AsO_4 1,5 мг/дм ³	58,0±4,9	97,7±9,3	90,7±9,1	93,5±9,5

Исследованные ГП значительно снижали токсическое действие поллютантов.

Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для элодеи изучали с использованием биотестирования (рисунок 4).

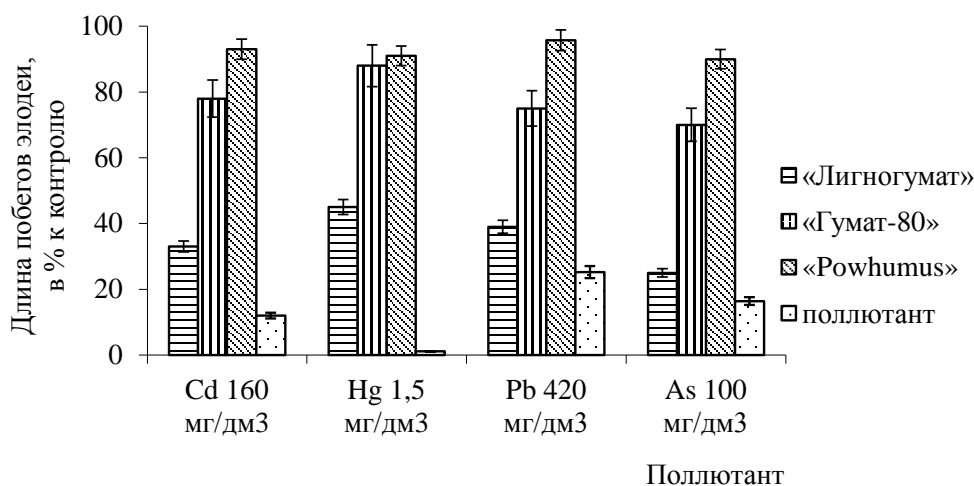


Рисунок 4. Совместное влияние растворов ГП и солей тяжелых металлов и мышьяка на элодею (прирост в % к контролю – дехлорированная вода)

Исследованные ГП значительно снижали токсическое действие поллютантов на элодею.

Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для водорослей *S. quadricauda* показано на рисунке 5.

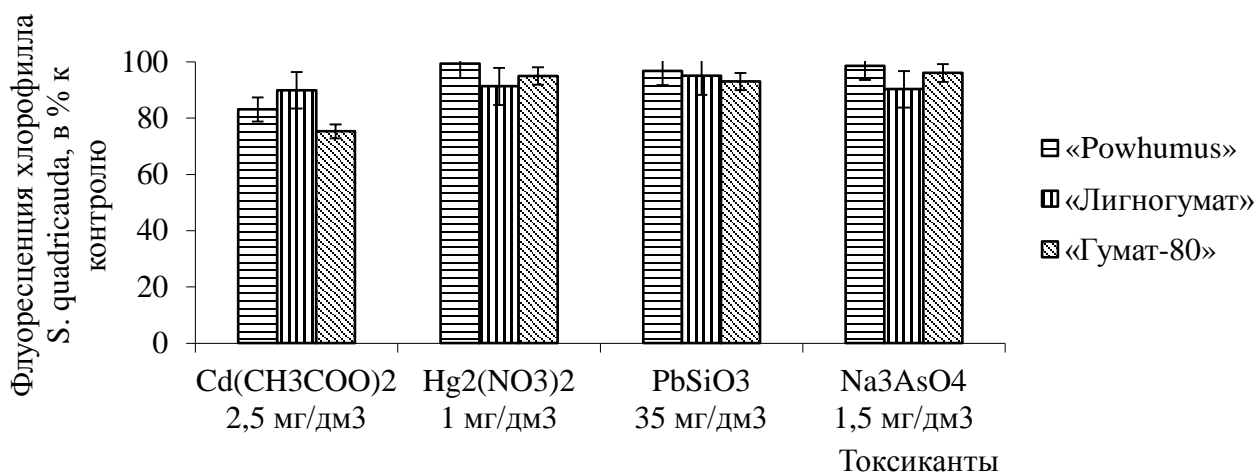


Рисунок 5. Совместное влияние ГП и растворов поллютантов на флуоресценцию хлорофилла *S. quadricauda* (в % к контролю - дехлорированная вода)

Интенсивность флуоресценции хлорофилла водорослей при действии всех трех ГП довольно близка. Если судить по влиянию на флуоресценцию хлорофилла *S. quadricauda*, все рассмотренные ГП снижали токсичность представленных растворов солей тяжелых металлов и мышьяка.

Влияние ГП на токсичность соли мышьяка для бактерий *P. phosphoreum* оценивали по их эффекту на биолюминесценцию клеток (рисунок 6).

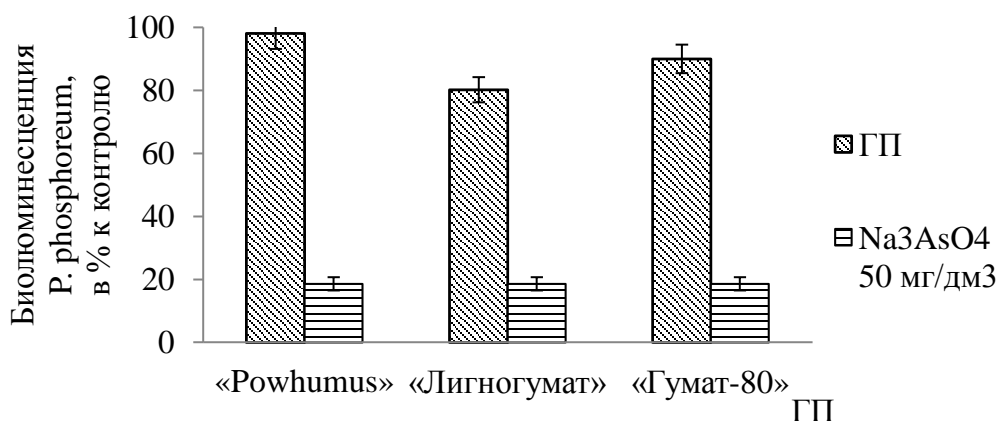


Рисунок 6. Совместное влияние растворов Na₃AsO₄ и ГП на биолюминесценцию бактерий *P. phosphoreum* (в % к контролю – дехлорированная вода)

Наибольшую эффективность в ослаблении токсического эффекта мышьякового загрязнения, судя по рисунку 6, для данного метода биотестирования показали ГП «Powhumus» и «Гумат-80», ГП «Лигногумат» также довольно сильно снижал токсичность данного поллютанта.

Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для дрожжей *S. cerevisiae* изучали и методом учета высоты поднятия пены в дрожжевой суспензии (таблица 2, рисунок 7).

Таблица 2 - Влияние поллютантов на высоту поднятия пены в дрожжевой суспензии (прирост в % к контролю – дехлорированная вода)

Поллютант	Концентрация, мг/дм ³	Прирост высоты пены, в % к контролю
Cd(CH ₃ COO) ₂	4	97,3±9,6
	40	67,1±6,7
	160	32,0±3,1
PbSiO ₃	7	80,0±8,1
	70	67,2±6,6
	420	35,2±3,3
Na ₃ AsO ₄	3,5	73,3±7,4
	7	46,4±4,5
	14	26,4±2,5

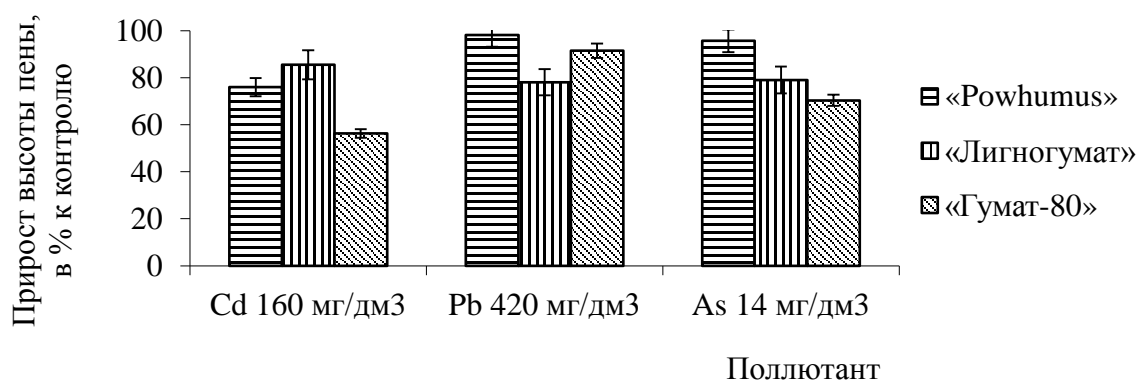


Рисунок 7. Совместное влияние ГП и поллютантов на степень пенообразования в дрожжевой суспензии (в % к контролю – дехлорированная вода)

Особенно эффективным в отношении солей свинца и мышьяка оказался ГП «Rowhumus». В варианте опытов с применением солей кадмия самую высокую степень детоксикации показал ГП «Лигногумат».

Влияние ГП на токсичность почвы, загрязненной мышьяком, оценивали при биотестировании образцов почвы с территории Ангарского металлургического завода (АМЗ). Использовали метод учета прорастания семян кресс-салата (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние образцов почвы из окрестностей АМЗ, содержащих мышьяк, на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

Степень удаления от источника загрязнения, м	Количество проросших семян, %
50	1,2±0,2
100	23,1±5,5
150	25,3±5,7
200	48,1±12,3
3000	97,5±18,1

Острой токсичностью для использованного биотеста обладают образцы почвы, отобранные на расстоянии 50, 100, 150 м от источника загрязнения.

Результаты обработки почвы ГП «ГУМЭЛ» в концентрации 0,5 и 1,5 г/дм³, а также известковым молочком представлены на рисунке 8.

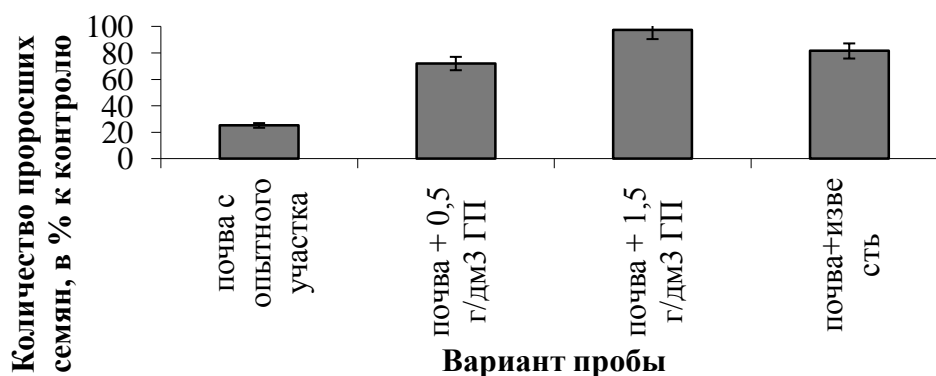


Рисунок 8. Влияние водных вытяжек из проб почвы с опытного участка на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю - дехлорированная вода)

Наибольшую эффективность в снижении токсичности мышьякового загрязнения (количество проросших семян относительно контроля составило $97,4 \pm 9,8\%$) оказала обработка почвы ГП в концентрации $1,5 \text{ г/дм}^3$.

Влияние ГП на токсичность загрязнения почвы свинцом изучали при биотестировании проб почвы из окрестностей г. Свирска (рисунок 9).

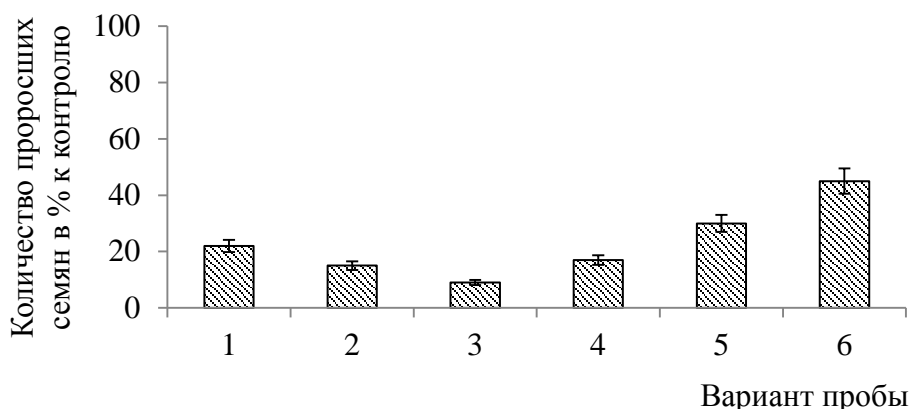


Рисунок 9. Влияние различных вариантов проб на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода): 1. 100 м от трубы новой печи; 2. 200 м от трубы новой печи; 3. 300 м от трубы новой печи; 4. 50 м от трубы старой печи; 5. 100 м от трубы старой печи; 6. 500 м от трубы старой печи

Наименьшую степень прорастания семян показала проба номер 3. Пробы 4-6, характеризуются уменьшением токсичности по мере удаления от источника загрязнения.

При исследовании вариантов проб почвы с участков, где проводилась обработка ГП «ГУМЭЛ» в концентрации $1,5 \text{ г/дм}^3$, наибольшую степень прорастания относительно контроля наблюдали в варианте с пробами почвы с опытного участка «Макарьевская школа» ($87,1 \pm 7,6\%$). Наименьшая степень прорастания выявлена в опыте с пробами почвы из садоводства Астра ($72,5 \pm 4,4\%$) (рисунок 10).

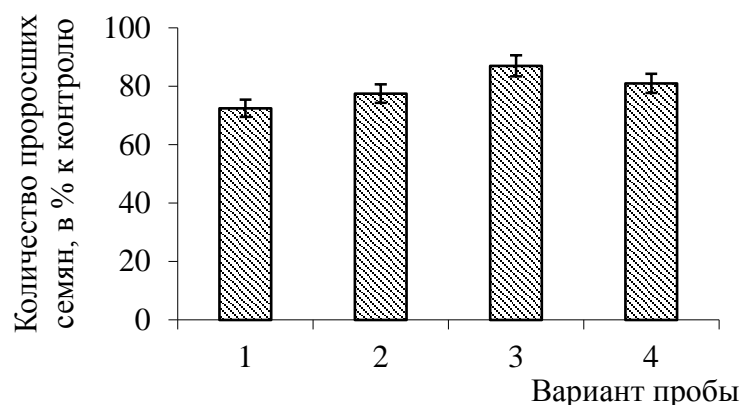


Рисунок 10. Влияние проб почвы с исследуемых участков на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода): 1. Садоводство Багульник; 2. Садоводство Астра; 3. Макарьевская школа (1); 4. Макарьевская школа (2)

При изучении взаимодействия ГП с мышьяком в УФ спектре существенные различия значений оптической плотности растворов были получены в варианте с ГП «Гумат-80» в концентрации 0,05 г/дм³, ГП «Rowhumus» - 0,1 г/дм³, ГП «ГУМЭЛ» - 0,1 г/дм³.

ГП «Гумат-80» наиболее эффективно элиминировал нефть из модельных образцов почвы при концентрации 0,5 г/дм³ (32±5,1%); ГП «ГУМЭЛ» - при концентрации 1 г/дм³ (15±7,5%); ГП «Rowhumus» - при концентрации 1 г/дм³ (38±5,8%).

ГЛАВА 5. Оценка детоксикации активированными цеолитами экотоксикантов

Результаты опытов по оценке эффективности активированных цеолитов в снижении токсичности загрязнения тяжелыми металлами для семян кресс-салата показаны на рисунке 11.

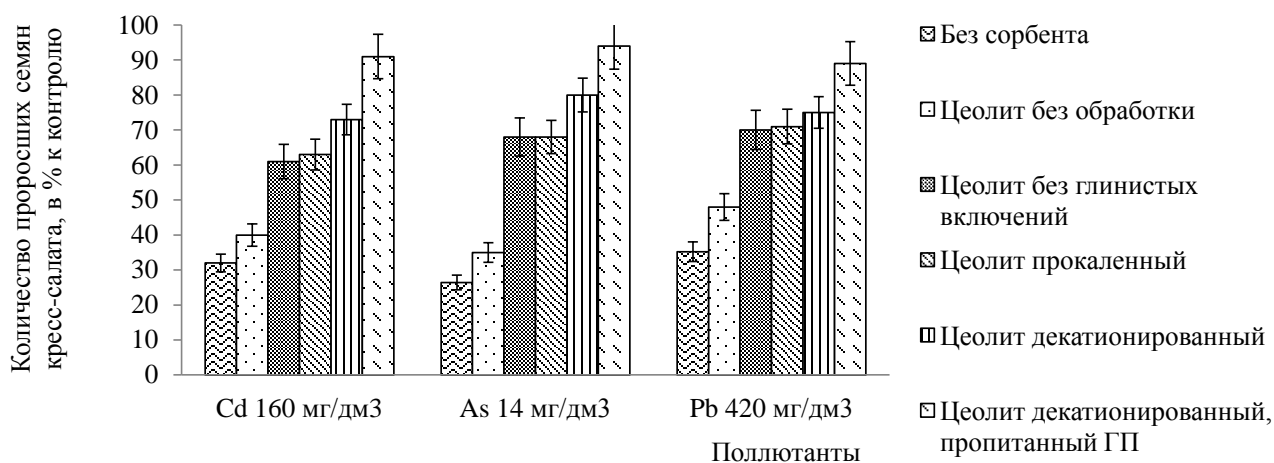


Рисунок 11. Влияние растворов солей тяжелых металлов на прорастание семян кресс-салата после прохождения через сорбенты (в % к контролю – дехлорированная вода)

Наиболее эффективно токсичность модельных растворов снижал цеолит декатионированный и пропитанный ГП «Rowhumus». Это можно объяснить тем, что цеолит, прошедший декатионирование (кислотную активацию),

обладает увеличенной удельной поверхностью, объемом и диаметром пор (Михайлова, 2007). ГП, в свою очередь, также оказывал детоксицирующее действие в отношении ионов тяжелых металлов и мышьяка. Близки между собой результаты, полученные в случае применения цеолита без глинистых включений, цеолита прокаленного и цеолита декатионированного.

Материалы, полученные при биотестировании растворов Na_3AsO_4 , после их прохождения через слой сорбента, по свечению хлорофилла клеток водорослей *S. quadricauda* отражены на рисунке 12.

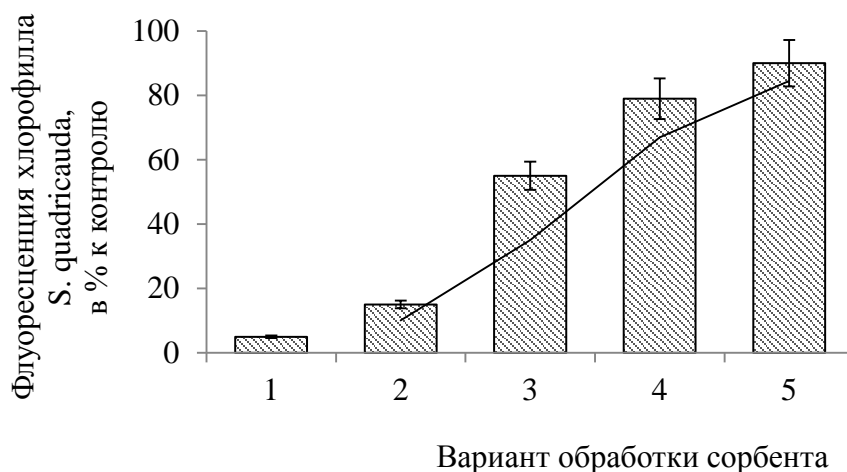


Рисунок 12. Влияние растворов $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_3\text{AsO}_4$ после прохождения через сорбенты на флуоресценцию хлорофилла *S. quadricauda* (в % к контролю - дехлорированная вода): 1. цеолит без обработки; 2. цеолит прокаленный; 3. цеолит, прокаленный и импрегнированный ГП «Гумат-80»; 4. цеолит, прокаленный и импрегнированный ГП «Rowhumus»; 5. цеолит, прокаленный и пропитанный рабочим раствором

Раствор $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_3\text{AsO}_4$, пропущенный через необработанный, а также прокаленный цеолит, подавлял флуоресценцию хлорофилла более чем на 80%. Это говорит о низкой эффективности взятых образцов цеолита. Однако, цеолит, прошедший обработку по предложенной нами методике или импрегнацию ГП «Rowhumus», значительно снижал токсическое действие мышьяка в растворе (интенсивность флуоресценции составила $90,3 \pm 9,1\%$ и $79,5 \pm 8,4\%$ соответственно). При биотестировании раствора, пропущенного через цеолит, пропитанный ГП «Гумат-80», флуоресценция хлорофилла была $55,7 \pm 5,9\%$ относительно контроля.

Оценку элиминирования активированными цеолитами нефтяного загрязнения почвы провели с использованием модельных образцов почвы. В варианте с цеолитом в количестве 1 г и 2,5 г в течение всего времени эксперимента изменения исходного содержания нефти не наблюдали. В образцах, содержащих 5 г цеолита, фиксировали снижение концентрации нефти только при экспозиции 10 суток. Наиболее выраженный эффект элиминирования нефти из почвенных образцов (около 50 %) отмечали в образцах с цеолитом прокаленным, модифицированным ГП «Гумат 80» (таблица 4).

Таблица 4 - Концентрации нефти в почвенных моделях с цеолитом (5 г) при экспозиции 10 суток

Исходная концентрация нефти в почвенных моделях, мг/г	Концентрация нефти в почвенных моделях в присутствии сорбентов, мг/г					
	Цеолит не прокаленный, не модифицированный	Цеолит прокаленный, не модифицированный	Цеолит прокаленный, модифицированный «Гумат 80»	Цеолит прокаленный, модифицированный «Powhumus»	Цеолит прокаленный, модифицированный «Лигногумат»	Цеолит прокаленный, модифицированный аммиачной селитрой
13,52	11,35	7,36	7,04	7,28	8,53	7,43
10,71	10,31	5,85	5,17	5,83	7,01	6,24
5,03	4,56	2,61	2,18	2,35	3,24	3,18
2,52	2,14	1,45	1,19	1,57	2,26	1,98
1,27	1,05	0,43	0,39	0,52	0,82	0,77

По убыванию концентрации нефти почвенные модели с добавлением цеолита образуют следующий ряд: цеолит прокаленный, модифицированный ГП «Гумат 80» > цеолит прокаленный, модифицированный ГП «Powhumus» > цеолит прокаленный, не модифицированный > цеолит прокаленный, модифицированный аммиачной селитрой > цеолит прокаленный, модифицированный ГП «Лигногумат» > цеолит не прокаленный, не модифицированный. В качестве модельного загрязнителя брали и водную эмульсию гексадекана в концентрациях 10, 5 и 2 мг/см³ (рисунок 13).

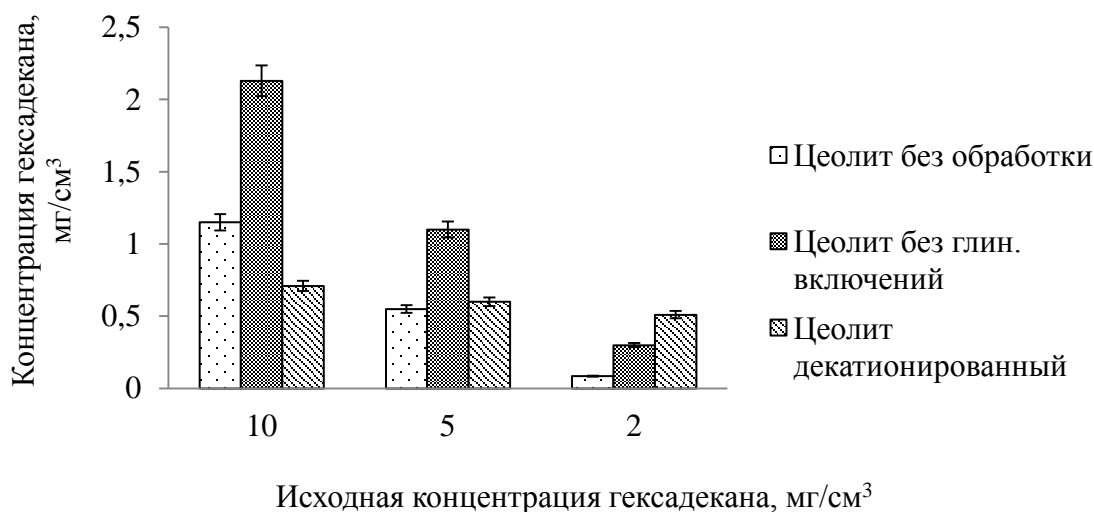


Рисунок 13. Концентрации гексадекана в растворе после прохождения через сорбенты (в мг/см³)

При исходной концентрации гексадекана 10 мг/см³ наибольшую эффективность показал цеолит декатионированный – содержание гексадекана в водной эмульсии составило 0,71 мг/см³. Наименьшее снижение содержания гексадекана наблюдали при использовании цеолита без глинистой фракции – концентрация гексадекана 2,13 мг/см³. Цеолит без обработки сорбировал 8,85 мг/см³ гексадекана.

При работе с эмульсией гексадекана в концентрации 5 мг/см^3 наименьший результат сорбции был в опытах с цеолитом без глинистых включений – остаточное количество гексадекана $1,10 \text{ мг/см}^3$. Цеолит без обработки и цеолит декатионированный сорбировали практически одинаковое количество гексадекана – остаточное количество $0,55$ и $0,60 \text{ мг/см}^3$.

При исходной концентрации гексадекана 2 мг/см^3 в варианте с цеолитом без обработки наблюдали остаточное содержание $0,085 \text{ мг/см}^3$, в варианте с цеолитом декатионированным – $0,51 \text{ мг/см}^3$. Остаточное количество гексадекана для цеолита без глинистых включений составило $0,30 \text{ мг/см}^3$.

Оценка поглощения активированными цеолитами фенола показана на рисунке 14.

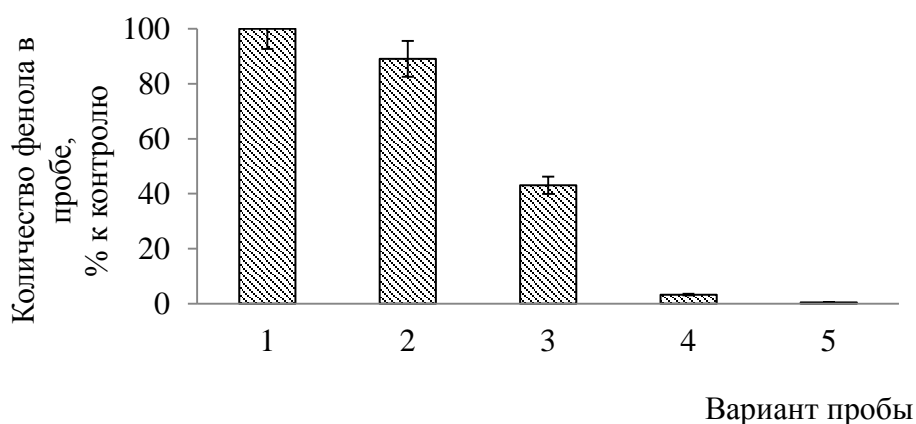


Рисунок 14. Количество фенола в растворе после прохождения через сорбенты (в % к контролю – раствор фенола в концентрации $0,2 \text{ мг/дм}^3$): 1. Без сорбента; 2. Цеолит без обработки; 3. Цеолит прокаленный; 4. Цеолит декатионированный; 5. Цеолит декатионированный, пропитанный ГП

В варианте с цеолитом декатионированным и пропитанным ГП «Rowhumus» наблюдали наибольшую величину поглощения фенола из раствора – остаточное количество $0,0009 \text{ мг/дм}^3$. При использовании цеолита декатионированного остаточное количество фенола было $0,0066 \text{ мг/дм}^3$, цеолита прокаленного – $0,0862 \text{ мг/дм}^3$. Цеолит без обработки практически не поглощал фенол из раствора.

Результаты оценки влияния способа обработки цеолита на поглощение додецилсульфат натрия (ДСН) из растворов представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Изменение концентрации ДСН в модельных растворах после прохождения через сорбенты

№	Вариант сорбента	Исходная концентрация ПАВ, г/дм^3	Концентрация ПАВ в растворе после прохождения через сорбенты, г/дм^3
1	Цеолит без обработки	0,001	0,00055
2	Цеолит без глинистых включений	0,001	0,00021
3	Цеолит прокаленный	0,001	0,00080
4	Цеолит декатионированный	0,001	0,00020
5	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	0,001	0,00023
6	Цеолит без обработки	0,01	0,0055

7	Цеолит без глинистых включений	0,01	0,0037
8	Цеолит прокаленный	0,01	0,0075
9	Цеолит декатионированный	0,01	0,0020
10	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	0,01	0,0027
11	Цеолит без обработки	0,1	0,060
12	Цеолит без глинистых включений	0,1	0,040
13	Цеолит прокаленный	0,1	0,095
14	Цеолит декатионированный	0,1	0,012
15	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	0,1	0,026
16	Цеолит без обработки	1	0,70
17	Цеолит без глинистых включений	1	0,88
18	Цеолит прокаленный	1	0,78
19	Цеолит декатионированный	1	0,66
20	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	1	0,38
21	Цеолит без обработки	10	8,0
22	Цеолит без глинистых включений	10	7,5
23	Цеолит прокаленный	10	7,0
24	Цеолит декатионированный	10	8,0
25	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	10	5,1

Наибольший эффект извлечения додецилсульфата натрия модельном водном растворе выявлен для декатионированного цеолита. Содержание ПАВ в очищенных водных растворах снижается от 5 до 8 раз. Несколько меньший эффект выявлен в случае использования активированного гуматами и промытого цеолита. При этом содержание ПАВ в очищенных водных растворах снижается от 2,5 до 4 раз.

Таким образом, по эффективности снижения концентрации додецилсульфат натрия в растворе цеолиты можно расположить в ряд (от большей эффективности к меньшей): цеолит декатионированный с гуматами → декатионированный → прокаленный → без глинистых включений → без обработки.

Оценку детоксикации растворов пестицидов с помощью активированных цеолитов провели при биотестировании по высоте столбика пены в суспензии дрожжей (таблица 8).

Таблица 6 - Влияние растворов пестицидов на пенообразование в дрожжевой суспензии (в % к контролю – дехлорированная вода).

№	Пестицид	Высота столбика пены в суспензии дрожжей, % к контролю (дехлорированная вода)		
		Пропиконазол 1%	Фалькон 1%	Дуал Голд 1%
1	Вариант сорбента			
1	Без сорбента	26,3±3,2	22,6±2,8	54,4±4,1
2	Цеолит без обработки	48,4±3,3	55,9±4,1	63,2±5,5
3	Цеолит без глинистых включений	60,6±6,1	50,3±4,0	61,1±5,3
4	Цеолит прокаленный	50,0±6,1	63,1±5,9	67,8±5,5
5	Цеолит декатионированный	91,7±8,1	90,3±7,9	82,3±8,0
6	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	114,5±8,6	95,1±8,8	97,1±8,1

Как видно из таблицы 8, сорбенты снижали негативное влияние пестицидов на дрожжи, хотя и в разной степени. Повышенную эффективность показали цеолиты декатионированный и декатионированный и пропитанный ГП «Powhumus».

Результаты опытов по оценке способности активированных цеолитов стимулировать рост растений показаны на рисунке 15.

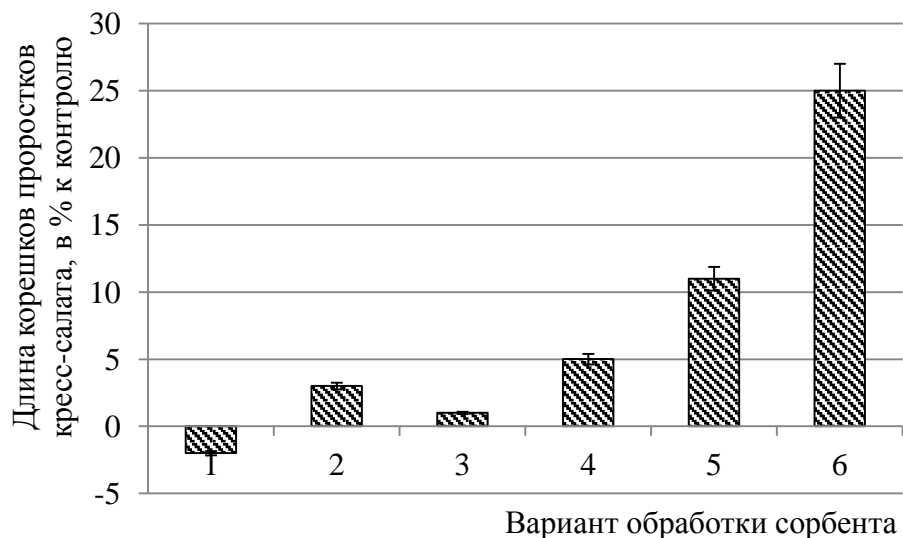


Рисунок 15. Влияние цеолитов на длину корешков проростков кресс-салата (в % к контролю – без сорбента): 1. цеолит без обработки; 2. цеолит без глинистых включений; 3. цеолит прокаленный; 4. цеолит декатионированный; 5. цеолит декатионированный, пропитанный ГП; 6. цеолит прокаленный, пропитанный рабочим раствором.

В вариантах с цеолитом декатионированным, пропитанным ГП и цеолитом прокаленным, пропитанным рабочим раствором, наблюдали значительную стимуляцию роста проростков кресс-салата (средняя длина корешков проростков относительно контроля составила $11 \pm 0,88\%$ и $25 \pm 2,1\%$, соответственно). В вариантах с цеолитом без глинистых включений, цеолитом прокаленным и цеолитом декатионированным была незначительная стимуляция роста (средняя длина корешков проростков относительно контроля составила $3 \pm 0,25\%$, $1 \pm 0,09\%$ и $5 \pm 0,43\%$, соответственно). В варианте с цеолитом без обработки рост проростков кресс-салата незначительно угнетался (средняя длина корешков проростков относительно контроля составила $-2 \pm 0,18\%$).

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод модификации и одновременного обогащения минеральными элементами питания и биостимуляторами природных цеолитов, повышающий их сорбционную емкость (приоритетная справка № 2013152455 от 26.11.2013 г.).

2. Модифицированные природные цеолиты поглощали из водных растворов As (V) с концентрацией 100 мг/дм^3 при импрегнации «Гумат-80» и «Powhumus» – $45 \pm 4,1\%$, а при обогащении цеолита $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, NH_4NO_3 , MnSO_4 и импрегнации «Powhumus» – $71,3 \pm 7,9\%$. При этом токсичность для водорослей

S. quadricauda снижалась на $15,5 \pm 2,1\%$ и $79,5 \pm 8,4\%$ и на $90,3 \pm 9,1\%$ соответственно.

3. Растворы ГП удаляли нефть и мазут из модельных образцов почвенных субстратов: $0,5 \text{ г/дм}^3$ «Гумат-80» снижал содержание нефти на $32 \pm 5,1\%$, 1 г/дм^3 «Powhumus» – на $38 \pm 5,8\%$, 2 г/дм^3 «Powhumus» элиминировал $40,9 \pm 4,3\%$ мазута.

4. Наибольшая степень десорбции нефти (до $\sim 50\%$) была в образцах почвенных моделей при добавлении цеолитов, модифицированных по предложенному методу и импрегнированных ГП «Гумат-80», «Лигногумат», «Powhumus» в концентрациях $0,6-2 \text{ г/дм}^3$. Модифицированные цеолиты по способности освобождать образцы почвенных моделей от нефти располагаются в следующем порядке: цеолит прокаленный, модифицированный «Гумат-80» > цеолит прокаленный, модифицированный «Powhumus» > цеолит прокаленный, не модифицированный > цеолит прокаленный, модифицированный аммиачной селитрой > цеолит прокаленный, модифицированный «Лигногумат» > цеолит не прокаленный, не модифицированный.

5. «Гумат-80», «Лигногумат», «Powhumus», протестированные на семенах кресс-салата, клетках водорослей *S. quadricauda*, инфузориях *P. caudatum*, бактериях *P. Phosphoreum* и дрожжах, эффективно снижали токсичность водных растворов и модельных образцов почв, загрязненных тяжелыми металлами и мышьяком.

6. По способности снижать токсичность солей тяжелых металлов и мышьяка для тест-организмов рассмотренные ГП располагаются в следующем ряду: «Powhumus» > «Гумат-80» > «Лигногумат».

7. Образцы почвы, отобранные на расстоянии 50 м от свалки арсенопиритовых огарков АМЗ, подавляли прорастание семян кресс-салата на $98,8 \pm 1,2\%$, 100 м – на $76,9 \pm 7,1\%$, 150 м – на $74,7 \pm 6,9\%$. «ГУМЭЛ» в концентрации $1,5 \text{ г/дм}^3$ снижал токсичность образцов почв, взятых с расстояния 50 м, на $72,5 \pm 7,7\%$;

8. Цеолит декатионированный, пропитанный ГП и цеолит прокаленный, пропитанный рабочим раствором, стимулировали рост проростков кресс-салата (средняя длина корешков проростков относительно контроля составила $11 \pm 0,88\%$ и $25 \pm 2,1\%$, соответственно).

Список работ, в которых опубликованы основные положения диссертации:

Статьи в изданиях, включенных в список ВАК РФ:

1. Возможность детоксикации модельных субстратов, загрязненных солями мышьяка, с помощью гуминовых препаратов / А.С. Коновалов, Д.И. Стом, А.В. Богданов, А.И. Шкрабо // Вестник ИрГСХА. – Иркутск, 2012. - №50. – С. 81-86.

2. Оценка детоксикации гуматами растворов соли мышьяка методами биотестирования / А.С. Коновалов // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. – Иркутск, 2013. - №2(90). – Ч.1 – С. 115-119.

3. Оценка применимости гуминового препарата ГУМЭЛ для снижения токсичности почв, загрязненных мышьяком / А.С. Коновалов, М.В. Бутырин // Плодородие. – Иркутск, 2014. - №1(76). – С. 40-41.

4. Оценка способности активированных цеолитов связывать мышьяк / А.С. Коновалов, А.Н. Бобров, Д.И. Стом, В.М. Кан, М.В. Бутырин // Экология и промышленность России. – Москва, 2014. - №8. – С. 49-51.

Патенты: патент на изобретение № 2562495 «Способ детоксикации сточных вод, загрязненных солями мышьяка».

Статьи в изданиях, включенных в международную базу цитирования SCOPUS:

1. Change in Toxicity of Model Arsenic Contaminant in the Presence of Humates and Activated Zeolites / Stom D.I., Konovalov A.S., Butyrin M.V., Tyutyunin V.V., Saksonov M.V., Penzina T.A. // Modern Applied Science.– Canada, 2015.– Vol.9, No.1.– PP. 223-230.

2. Using the modified zeolites for treatment of industrial wastewater and synthesis of chemicals on the stage of recovery from aqueous solutions / A.S. Konovalov, D.I. Stom, M.V. Butyrin, M.N. Saksonov, V.V. Tyutyunin // 2014 International Conference on Industrial, Mechanical and Manufacturing Science (ICIMMS, Feb 2015) Tianjin, China, PP. 63-65.

Материалы конференций:

1. Possibility of desorption oil and fuel oil with a model soil samples through humic substances «Powhumus». / А.С. Коновалов // «Биоразнообразие. Экология. Адаптация. Эволюция»: Материалы V Международной конференции молодых ученых, посвященной 160-летию со дня рождения профессора Ф.М. Каменского. – Одесса: Печатный дом, 2011. – С. 259-260.

2. Биотестирование как показатель степени детоксикации гуматами мышьякового загрязнения / А.С. Коновалов, Д.И. Стом, В.И. Бутаков // «Проблемы безопасности. Технологии Управление. Новые горизонты»: Материалы XVII Всероссийской студенческой научно-практической конференции с международным участием. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2012.–Т. 1.– С. 51-52.

3. Изменение степени токсичности мышьякового загрязнения в присутствии препаратов гуминовых веществ / А.С. Коновалов, В.И. Бутаков, А.И. Шкрабо, Д.И. Стом // «Актуальные проблемы права, экономики и управления»: Материалы Международной научно-практической конференции.– Иркутск: Изд-во САПЭУ, 2012.– Т. 1.– С.258-260.

4. Снижение токсичности почв, загрязненных мышьяком, при помощи гуматов и известкового молочка / А.С. Коновалов, Д.И. Стом // «Актуальные проблемы права, экономики и управления»: Материалы Международной научно-практической конференции.– Иркутск: Изд-во САПЭУ, 2013.– №IX– С.158-160.

5. Использование биотестирования по прорастанию семян *Lepidium sativum* в контроле детоксикации загрязнения солями тяжелых металлов и мышьяка / А.С. Коновалов, А.Н. Бондарюк, Б.В. Осадчий // Безопасность-2014: сб. науч. тр. XIX Всерос. студенческой науч.-практ. конф. с междунар.

участием (г. Иркутск, 22-25 апр. 2014 г.). – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014.– С. 135-136.

6. Адгезионная иммобилизация нефтеразрушающих микроорганизмов как способ модификации природных цеолитов / А.С. Коновалов, Г.А. Тетерина // Безопасность-2014: сб. науч. тр. XIX Всерос. студенческой науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 22-25 апр. 2014 г.). – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014.– С. 136-138.

7. Possibility of the intensification by humates of detoxification of arsenic with zeolites / A.S. Konovalov, V.M. Kan, D.I. Stom, M.V. Butyrin, A.E. Balayan, A.V. Dagurov, V.V. Tyutyunin // European Science and Technology: materials of the VII international research and practice conference (April 23 th – 24 th , 2014), Vol. I, Munich, Germany, PP. 88-90.

8. Модифицированные цеолиты в очистке и детоксикации модельного нефтяного загрязнения / А.С. Коновалов, А.С. Бархатова, Г.А. Тетерина, В.П. Саловарова, М.В. Бутырин, А.В. Дагуров // Биотехнология в интересах экологии и экономики Сибири и Дальнего Востока: материалы III Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием).– Улан-Удэ: Изд-во ВСГУТУ, 2014.– С. 122-124.

9. Using the modified zeolites for treatment of industrial wastewater and synthesis of chemicals on the stage of recovery from aqueous solutions / A.S. Konovalov, D.I. Stom, M.V. Butyrin, M.N. Saksonov, V.V. Tyutyunin // 2014 International Conference on Industrial, Mechanical and Manufacturing Science (ICIMMS, Feb 2015) Tianjin, China, PP. 63-65.

Подписано в печать 18.12.2016 г.
Тираж 150 экз.
Издательство Иркутского государственного
университета
664025, Иркутская обл., г. Иркутск,
б. Гагарина, 36
телефон: (3952) 24-14-36
e-mail: izdat@lawinstitut.ru