

ФГБУН Байкальский музей ИНЦ СО РАН

На правах рукописи

Коновалов Александр Сергеевич

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
АКТИВИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ  
ЭКОТОКСИКАНТОВ**

Специальность:

03.02.08 – экология (биологические науки)

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата биологических наук

Научный руководитель:

д.б.н., профессор

Стом Д.И.

Иркутск 2016

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1. Загрязнение водной и почвенной сред обитания живых организмов различными экотоксикантами .....	12
1.1.1. Загрязнение солями тяжелых металлов и мышьяка .....	12
1.1.2. Загрязнение поверхностно-активными веществами .....	16
1.1.3. Загрязнение нефтепродуктами.....	19
1.2. Контроль загрязнения окружающей среды нефтепродуктами, солями тяжелых металлов и мышьяка при помощи методов биотестирования .....	23
1.3. Методы очистки сточных вод и почв от экотоксикантов .....	28
1.3.1. Очистка сред от тяжелых металлов и мышьяка.....	28
1.3.2 Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ .....	29
1.3.3 Очистка сточных вод от нефтепродуктов.....	31
1.3.4 Очистка загрязненных нефтепродуктами почв.....	35
1.4. Свойства и применение цеолитовых сорбентов.....	43
1.5. Методы модификации и активации природных цеолитов .....	46
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1. Объекты исследования.....	50
2.2. Используемые вещества.....	52
2.3. Методы исследования .....	54
2.3.1. Метод биотестирования, основанный на регистрации прорастания семян кресс-салата <i>L. sativum</i> и учете длин корешков проростков. ....	54
2.3.2. Оценка влияния исследуемых веществ на морфологические характеристики ряски <i>L. minor</i> . ....	54

2.3.3. Оценка влияния исследуемых веществ на морфологические характеристики элодеи <i>E. canadensis</i> .....	54
2.3.4. Метод биотестирования, основанный на изменении интенсивности флуоресценции хлорофилла клеток водорослей <i>S. quadricauda</i> .....	55
2.3.5. Метод биотестирования, основанный на учете выживаемости инфузорий <i>P. caudatum</i> .....	55
2.3.6. Метод биотестирования, основанный на изменении уровня биолюминесценции бактерий <i>P. phosphoreum</i> .....	55
2.3.7. Метод биотестирования, основанный на изменение скорости пенообразования в дрожжевой суспензии.....	56
2.3.8. Оценка взаимодействия гуминовых препаратов с тяжелыми металлами на основании УФ-спектрофотометрии. ....	56
2.3.9. Определение содержания мышьяка в воде методом колориметрии с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе.....	57
2.3.10. Определение содержания тяжелых металлов в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии. ....	57
2.3.11. Определение содержания тяжелых металлов в воде методом ионометрии с ионоселективными электродами (Pb, Cd). ....	57
2.3.12. Гравиметрический метод оценки взаимодействия гуминовых препаратов и нефти. ....	57
2.3.13. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде методом ИК-спектрометрии.....	58
2.3.14. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде методом флуориметрии. ....	58
2.3.15. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в почве методом флуориметрии. ....	58

2.3.16. Определение массовой концентрации фенолов в воде методом флуориметрии.....	59
2.3.17. Определение массовой концентрации ПАВ в воде фотометрическим методом. ....	59
2.3.18. Статистическая обработка данных.....	59
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ГП, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕОЛИТОВ, НА ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ.....	61
ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ДЕТОКСИКАЦИИ ГП ЭКОТОКСИКАНТОВ.....	67
4.1. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для тест-объектов .....	67
4.1.1. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для семян кресс-салата <i>L. Sativum</i> .....	67
4.1.2. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для ряски. ....	68
4.1.3. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для элодеи. ....	70
4.1.4. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для водорослей <i>S. quadricauda</i> .....	71
4.1.5. Влияние ГП на токсичность мышьяка для бактерий <i>P. phosphoreum</i> .73	
4.1.6. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для дрожжей <i>S. cerevisiae</i> . ....	74
4.1.7. Влияние ГП на токсичность существующего загрязнения почвы мышьяком.....	75
4.1.8. Влияние ГП на токсичность существующего загрязнения почвы свинцом. ....	76
4.2. Возможные механизмы детоксикации мышьяка ГП .....	79

4.3. Элиминирование ГП углеводородов нефти из различных сред.....	82
<b>ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ДЕТОКСИКАЦИИ АКТИВИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ЭКОТОКСИКАНТОВ.....</b>	<b>86</b>
5.1. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения тяжелыми металлами при помощи активированных цеолитов.....	86
5.2. Оценка методами биотестирования детоксикации мышьякового загрязнения активированными цеолитами.....	87
5.3. Оценка детоксикации загрязнения нефтепродуктами при помощи активированных цеолитов. ....	88
5.4. Оценка детоксикации загрязнения фенолами при помощи активированных цеолитов. ....	93
5.5. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения ПАВ при помощи активированных цеолитов. ....	94
5.6. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения пестицидами при помощи активированных цеолитов.....	95
5.7. Оценка способности активированных цеолитов стимулировать рост растений. ....	96
<b>ВЫВОДЫ:.....</b>	<b>98</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>100</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Важный аспект влияния антропогенной деятельности на окружающую среду – загрязнение различными токсичными соединениями. В этот достаточно широкий список экотоксикантов можно внести загрязнители на основе мышьяка и тяжелых металлов, углеводородов нефти, пестициды, фенольные соединения, поверхностно-активные вещества, которые оказывают губительное действие на животный и растительный мир водоемов, микрофлору почв, растительный покров и человека (Gasperi et al., 2012; Martín et al., 2013).

Так, например, в районе г. Свирска работал ряд предприятий, привносящих в окружающую среду такие экотоксиканты, как соли мышьяка, свинца и кадмия (Хуснидинов, 2014). Ангарский металлургический завод (далее по тексту - АМЗ) с 1934 осуществлял производство мышьяксодержащих веществ. Золотосодержащие арсенопиритовые огарки отправлялись на медеплавильные заводы Урала. В 1949 году производство было остановлено, основные фонды брошены.

В настоящее время в арсенале экологических служб и организаций, занимающихся рекультивацией нефтезагрязненных почв, уже имеется большой набор механических, физико-химических и химических способов очистки почвы от нефтепродуктов. Однако, по мнению большого количества российских и зарубежных специалистов, наиболее полное восстановление нарушенных нефтеразливами биоценозов может быть достигнуто только с применением комплексных технологий, поскольку интенсивность и характер разложения нефтяных углеводородов в почве в конечном итоге определяется функциональной активностью углеводородокисляющих микроорганизмов (Кан, 2011).

Имеются сведения о том, что во многих случаях после связывания экотоксикантов гуминовыми веществами (ГВ) их агрессивный потенциал существенно уменьшается. (Н.-Т. Lin et al, 2004; I.V. Perminova et al, 2006,)

Гуминовые вещества (ГВ), благодаря наличию карбоксильных, гидроксильных, карбонильных групп и ароматических фрагментов, вступая в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия способны связывать экотоксиканты различных классов. Во многих случаях после связывания ГВ токсичных веществ их агрессивный потенциал существенно уменьшается (Перминова, 2007).

Одним из наиболее перспективных способов детоксикации твердых и жидких сред, является использование адсорбционных методов (А. Saada et al, 2003; Ch.-S. Jeon et al, 2009). Однако большинство сорбентов имеют много недостатков, например, низкие поглотительные характеристики, высокая стоимость, сложность производства и подготовки к работе. Многие из вышеназванных негативных качеств лишены природные неорганические сорбенты – цеолиты. Они отличаются достаточной дешевизной и доступностью (их месторождения составляют миллионы тонн).

Цеолиты представляют собой микропористые каркасные алюмосиликаты. Пустоты в каркасе заняты различными катионами и молекулами воды. Количество пор у цеолитов составляет до 50% от объема каркаса. Они способны за счет катионообменных свойств селективно задерживать катионы тяжелых металлов, мышьяка и ряда других веществ (L.M. Camacho et al, 2011).

Модификация природных минеральных сорбентов позволяет значительно повысить их поглотительные способности в отношении широкого спектра веществ.

В связи со сказанным актуален поиск способов модификации названных 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 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.

#### **Защищаемые положения:**

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;
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.

#### **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.

**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 РФ 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 названий, 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.

## **ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **1.1. Загрязнение водной и почвенной сред обитания живых организмов различными экотоксикантами**

#### **1.1.1. Загрязнение солями тяжелых металлов и мышьяка**

Важный аспект влияния антропогенной деятельности на окружающую среду - загрязнение почвы тяжелыми металлами и мышьяком (ТМ). Они могут попадать в почву из различных источников (предприятия цветной металлургии, железорудные, химические и сталеплавающие предприятия, тепловые станции, сельское хозяйство). Загрязнение ТМ происходит при сжигании отходов, ископаемых топлив, а также от транспортных выбросов. Перенос на дальние расстояния атмосферных загрязнений вносит дополнительную нагрузку, и является главным источником загрязнений для природных ландшафтов, на которых отсутствует человеческая деятельность. Тяжелые металлы и мышьяк накапливаются в почве, где фиксируются на минеральных частицах. Далее они могут перейти в почвенный раствор, откуда ТМ легко потребляются почвенными организмами и корнями растений или вымываются в грунтовую воду. В этом случае они загрязняют пищевые цепочки или влияют на качество питьевой воды (Ступин, 2009).

В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенные частицы, коллоидные частицы и растворенные соединения. Последние представлены свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими (гуминовые и фульвокислоты) и неорганическими (галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты) лигандами. Значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии. Сорбция тяжелых металлов донными отложениями

зависит от особенностей состава последних и содержания органических веществ. В конечном итоге тяжелые металлы в водных экосистемах концентрируются в донных отложениях и биоте.

В почвах тяжелые металлы содержатся в водорастворимой, ионообменной и непрочно адсорбированной формах. Водорастворимые формы, как правило, представлены хлоридами, нитратами, сульфатами и органическими комплексными соединениями. Кроме того, ионы тяжелых металлов могут быть связаны с минералами как часть кристаллической решетки. (Алексеев, 2008).

Из атмосферы в почву тяжелые металлы попадают чаще всего в форме оксидов, где постепенно растворяются, переходя в гидроксиды, карбонаты или в форму обменных катионов. Если почва прочно связывает тяжелые металлы (обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах), это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования. Общее количество свинца, которое может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, достигает 500 - 600 т; такого количества свинца даже при очень сильном загрязнении в обычной обстановке не бывает. Почвы песчаные, малогумусные, устойчивы против загрязнения; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения растений и подземных вод. В этом заключается одно из трудноразрешимых противоречий: легко загрязняющиеся почвы предохраняют окружающую среду, но почвы, устойчивые к загрязнению, не обладают защитными свойствами в отношении живых организмов и природных вод (Орлов, 1996).

Тяжелые металлы высокотоксичны в отношении всех групп живых организмов. Загрязнение солями тяжелых металлов и мышьяка сильно влияет на плодородие почв. Происходит падение продуктивности, становится хуже сельскохозяйственная продукция (все отрасли сельского хозяйства). Негативно изменяется фосфатный и азотный режимы, снижаются темпы гумификации. Загрязнение почв тяжелыми металлами угнетает рост и развитие микрофлоры. Однако в небольших количествах тяжелые металлы и мышьяк необходимы для жизни растений и животных – они участвуют во многих биохимических процессах (Седых, 2011).

Тяжелые металлы и мышьяк могут поглощаться почвой с образованием комплексных соединений, что исключает их из оборота из-за снижения биодоступности. Однако разные металлы по-разному взаимодействуют с органическим веществом почвы. Различия проявляются, в первую очередь, в прочности связей ионов тяжелых металлов и мышьяка с органическим компонентом. Так, прочность связей снижается в ряду ртуть>свинец>медь>цинк>кадмий>мышьяк. При сильном и длительном загрязнении тяжелыми металлами и мышьяком в почвах происходят перестройки видового состава микроорганизмов: снижение численности и разнообразия, а также замена типичной микрофлоры на микрофлору, устойчивую к такому виду загрязнений (Халбаев, 2011).

Загрязнение сельскохозяйственных почв тяжелыми металлами может привести к снижению урожаев (согласно сообщениям, прекращение роста листовых овощных культур происходит при концентрациях Cd, равных 0,91,5 мг/кг на песчаных почвах и примерно 3 мг/кг на глинистых почвах). Загрязнение ТМ может привести также к повышенным уровням содержания этих элементов в сельскохозяйственных продуктах и затем к их попаданию в пищевые цепи (Ступин, 2009).

Процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии:

1) преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты);

2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почв;

3) образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы (Дмитриев, Фрумин, 2004, цит. по Халбаев, 2011).

На общем фоне выделяются участки, для которых характерно избыточное или недостаточное содержание тех или иных элементов в среде. Это геохимические аномалии (положительные или отрицательные), которые, так или иначе, воздействуют на растения, животных, человека, способствуя развитию эндемических заболеваний биогеохимической природы – болезней, постоянно существующих на ограниченной территории и причинно связанных с ее климатогеографическими, в том числе биогеохимическими и техногенными факторами (Рустембекова, Барабошкина, 2006, цит. по Халбаев, 2011).

В работе (Халбаев, 2011) показаны результаты анализа почв и почвогрунтов г. Иркутска на содержание тяжелых металлов и мышьяка (табл. 1).

Таблица 1.

Валовое содержание ТМ и мышьяка в верхних горизонтах почв и почвогрунтов г. Иркутска, мг/кг (Халбаев, 2011)

	Hg, мг/кг	Cd, мг/кг	Pb, мг/кг	Zn, мг/кг	As, мг/кг
Пределы колебаний	0,0029-2,675	0,05-11,5	8,8-180	37-1100	1-180
Среднее содержание	0,095	0,32	31,3	128,1	6,6
Кларк в почве	0,01	-	10	50	8,7
Локальный фон	0,027	0,2	23	96	5
ПДК	2,1	-	32	23	2
ОДК	-	0,5-2	32-130	55-220	10

### 1.1.2. Загрязнение поверхностно-активными веществами

К одним из более распространенных веществ, производимых химической промышленностью относятся поверхностно – активные вещества (Лобачев, Колотвин, 2006). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко применяются в промышленности и в бытовых целях в качестве моющих средств. Это обуславливает практически повсеместную распространенность этих соединений в хозяйственно-бытовых и промышленных сточных водах. ПАВ относятся к особой группе органических загрязнителей, многие из которых обладают опасными биологическими свойствами: повышенной токсичностью и стойкостью к биоразложению в окружающей среде (Яковлев и др., 1975).

Попадая в почву, поверхностно - активные вещества поступают в подземные, а затем и в поверхностные воды. Вместе с водой ПАВ попадают в организм наземных и водных обитателей флоры и фауны. В водоемах поверхностно – активные вещества аккумулируются организмами, в том числе представителями бентоса, а также различными донными отложениями, которые могут стать вторичным источником загрязнения поверхностных вод этими веществами. ПАВ способствуют более интенсивному поглощению водными обитателями других химических загрязнителей (Лобачев, Колотвин, 2006).

К поверхностно-активным веществам относятся естественно образующиеся вещества, прежде всего жирные спирты и кислоты, а также ряд углеводов с короткой или средней длиной углеводородной цепи. Молекулы ПАВ имеют две функциональные части: гидрофильную (или полярную) и гидрофобную (или неполярную). Их называют поверхностно-активные из-за того, что они способны адсорбироваться на поверхности раздела и понижать вследствие этого поверхностное натяжение (Лобачев, Колотвин, 2006).

Поверхностно-активные вещества бывают естественного и искусственного происхождения. Естественные ПАВ образуются в океане и вырабатываются растительными и животными организмами, а синтетические ПАВ (СПАВ) образуются в результате деятельности человека. Синтетические и биогенные (естественные) ПАВ делятся на анионоактивные (активной частью является анион), катионоактивные (активной частью молекул является катион), амфолитные и неионогенные вещества в зависимости от природы и структуры гидрофильной части молекулы (Руководство ..., 1977; Зенин, Белоусова, 1988; Новиков, 1990; Эйхлер, 1993).

Любые ПАВ могут создавать пленку на поверхности воды (слой повышенной концентрации). Этот слой, как правило, имеет толщину приблизительно равную эффективному размеру одной молекулы.

Доля мирового производства анионоактивных поверхностно – активных веществ (АПАВ) является наибольшей по сравнению с другими классами ПАВ – неионоактивными (НПАВ), амфотерными (АМФ ПАВ) и катионными (КПАВ). В составе большинства моющих средств основной процент активного вещества приходится также на АПАВ (Яковлев и др., 1975).

ПАВ применяются во многих отраслях народного хозяйства. Они используются для промывки и обезжиривания металлических деталей, стеклянных и полимерных твердых поверхностей, в лакокрасочном и пластмассовом производстве, при производстве кино- и фотоматериалов, магнитных лент, для улучшения качества резины, синтетических волокон. Так как ПАВ обладают инсектицидными и гербицидными свойствами, растворами этих веществ пропитывают грунтовой материал и семена растений. ПАВ также используют в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, при производстве лекарственных препаратов и аэрозолей. В качестве эмульгаторов и стабилизаторов ПАВ находят применение в медицине и фармацевтической промышленности. Они используются как дезинфицирующие вещества при обработке рук хирургов, воздуха, операционных и других

помещений лечебно-профилактических учреждений (Большакова, Коробова, 1979).

Значительное количество поверхностно-активных веществ антропогенного происхождения поступают в морскую среду с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами, со стоком с сельскохозяйственных угодий (Руководство ..., 1977; Зенин, Белоусова, 1988; Новиков, 1990; Эйхлер, 1993).

Синтетические ПАВ (детергенты) содержат 15-30 % поверхностно-активных веществ, большое количество полифосфатов, отбеливающих и пахучих веществ. Попадая в водоемы детергенты вызывают изменение качественных характеристик водных объектов: вызывают вспенивание, ухудшают органолептические свойства воды, нарушают процессы обмена кислорода, оказывают токсическое действие на фауну (Журба, 1980).

Помимо сказанного, поверхностно – активные вещества оказывают отрицательное влияние на процессы очистки сточных вод (Руководство ..., 1977; Зенин, Белоусова, 1988; Новиков, 1990; Эйхлер, 1993).

Эффект осаждения сточных вод, загрязненных ПАВ, уменьшается на 7 – 10 %, наблюдается нарушение работы биофильтров при концентрации ПАВ свыше 15 мг/дм<sup>3</sup>, а содержание ПАВ более 5 - 10 мг/дм<sup>3</sup> оказывается токсичным для активного ила аэротенков. При сбрасывании осадков, содержащих ПАВ, в метантенках уменьшается выход метана, что объясняется понижением степени распада органических веществ (Руководство ..., 1977; Зенин, Белоусова, 1988; Новиков, 1990; Эйхлер, 1993).

Также следует отметить, что ПАВ способны усиливать воздействия других загрязняющих веществ на окружающую среду за счет улучшения инфильтрации (проникновения) загрязняющих веществ из почвы в водоемы. ПАВ смывают закрепившиеся на поверхности загрязнители тем самым нарушая баланс загрязняющих веществ в окружающей среде (Руководство ..., 1977; Зенин, Белоусова, 1988; Новиков, 1990; Эйхлер, 1993).

### 1.1.3. Загрязнение нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты — одни из самых масштабных загрязнителей. Загрязнение почвенной и водной сред обитания живых организмов является наиболее актуальной экологической проблемой современного общества.

Углеводороды нефти обнаруживаются в широком спектре мест – от открытых водоемов и почв, до подземных водоносных горизонтов (Новиков, 2000). Загрязнение нефтепродуктами почвенной среды обитания организмов относится к числу наиболее опасных, т.к. происходит изменение свойств почв. Очистка почв от нефтезагрязнения сильно затруднена.

Нефтяное загрязнение почв относится к числу наиболее опасных, поскольку оно принципиально изменяет свойства почв, а очистка от нефти очень сильно затруднена. Нефть попадает в почву при различных обстоятельствах: при разведке и добыче нефти, при авариях на нефтепроводах, при авариях речных и морских нефтеналивных судов. Различные углеводороды попадают в почву на нефтебазах, бензозаправках и т.п.

Последствия для почв, вызванные нефтезагрязнением, можно без преувеличения назвать чрезвычайными. Нефть обволакивает почвенные частицы, почва не смачивается водой, гибнет микрофлора, растения не получают должного питания. Наконец, частицы почвы слипаются, а сама нефть постепенно переходит в иное состояние, ее фракции становятся более окисленными, затвердевают, и при высоких уровнях загрязнения почва напоминает асфальтоподобную массу. Борьба с таким явлением очень трудно.

При малых уровнях загрязнения помогает внесение удобрений, стимулирующих развитие микрофлоры и растений. В результате нефть частично минерализуется, некоторые ее фрагменты входят в состав гуминовых веществ и почва восстанавливается. Но при больших дозах и длительных

сроках загрязнения в почве происходят необратимые изменения. Тогда наиболее загрязненные слои приходится просто удалять (Орлов, 1996).

В отличие от водной среды, в почвах, при нефтезагрязнении уровни загрязняющих веществ нарастают медленно, однако токсичные компоненты сохраняются на более длительный период времени.

Как для почвенной, так и для водной среды обитания живых организмов добыча нефти, ее транспортировка, переработка и использование нефтепродуктов оказывают негативное влияние на всех этапах производственного цикла. Так, очень опасны утечки нефти и промывных вод в процессе бурения, а также утечки нефти и нефтепродуктов при переработке на промышленных предприятиях и транспортировке по трубопроводам или в цистернах и танкерах. Другим аспектом негативного влияния производства нефтепродуктов являются выбросы загрязняющих веществ в атмосферу (Акимова, Чурсина, Малахов, 1995).

Большая доля загрязнений нефтепродуктами водной среды приходится на безаварийные утечки при добыче, транспортировке и хранении, а также при промышленной переработке нефти. Например, производится промывка нефтеносных пластов, транспортировка нефти в скважинах, промывка резервуаров и нефтехранилищ, оборудования и деталей. Все эти процессы проходят с применением воды или водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). ПАВ, наряду с содержащимися в таких водах солями металлов и органическими растворителями, являются экотоксикантами, оказывающими негативное влияние на окружающую среду (Van Sickle, Groat, 1990; Tarazona, 1991; Иванов, 1998; Мясников, Потанина, Кудрявцев и др., 1998).

Процесс поступления нефти в толщу воды зависит от физико-химических свойств и гидрологического режима водного объекта. Наиболее активно этот процесс протекает в первые недели (Berne, Marchand, Ozouville, 1980). Содержание в нефтях поверхностно-активных веществ делает эмульсии «вода в нефти» очень устойчивыми на протяжении длительного периода времени. Они

адсорбируются на поверхности раздела фаз и снижают поверхностное натяжение, что способствует повышению устойчивости подобных комплексов (Guigues, 1972). Устойчивость таких эмульсий зависит и от состава фракций нефти: высоковязкие нефти показывают более высокую устойчивость эмульсий, нежели нефти, содержащие большое количество светлых фракций, так как из-за большей вязкости дисперсной среды реже происходит столкновение водных частиц и не происходит их укрупнения.

Высокой степенью растворимости в воде обладают содержащиеся в нефти парафины и низшие ароматические соединения. Так, согласно исследованиям, растворимость низших парафинов пропорциональна упругости их пара и снижается на порядок на каждые два дополнительных атома углерода от  $100 \text{ млн.}^{-1}$  для  $C_6$  до  $0,001 \text{ млн.}^{-1}$  для  $C_{16}$  (Миронов, 1985).

При испарении легких фракций нефти, оставшаяся на поверхности воды нефть погружается в толщу воды, загрязняя донные экосистемы. Нефть прилипает к биссусным нитям мидий, наружной роговой оболочке раковин, водорослям, впитывается в пористую породу, преимущественно кораллового происхождения (Миронов, Миловидова, Щекатурина, 1985; Baumard, Budiinski, Garrigues, 1998).

Скальные углубления, служащие убежищем для животных и растений, покрываются тонкой пленкой нефти. Загрязнение донных отложений нефтепродуктами вызывает изменение качественного состава и функциональной активности микробиальных ценозов: увеличивается численность микроорганизмов, утилизирующих избыточный органический углерод, а также аммонификаторов, денитрифицирующих и десульфурлирующих бактерий. Это сопровождается возникновением на дне зон, с преобладанием восстановительных процессов, образованием метана, азота, сероводорода и иммобилизацией нитратов. Недостаток нитратов, являющихся одним из лимитирующих факторов роста первичных продуцентов, существенно снижает интенсивность процессов естественного самоочищения и

биопродуцирования. Появление нового источника углерода вызывает усиление деятельности микрофлоры, способной утилизировать нефтяные углеводороды (Баренбойм, 1998). В результате физико-химических и биологических процессов, протекающих в донных осадках, а также при штормовой погоде, когда происходит взмучивание грунтов, нефть может выходить в воду (вторичное загрязнение). Даже после полного прекращения нефтяного загрязнения акватории нефть может длительное время (годами) поступать на поверхность моря вследствие ее наличия в грунте.

По биологическому действию нефти можно построить классификацию, отражающую различные аспекты негативного влияния на живые организмы:

- действие углеводородов на клеточные и субклеточные процессы, а также на мембранную активность вызывает гибель организма;

- сублетальное нарушение физиологической активности и поведенческих реакций - причиной гибели могут быть ненормальные реакции, главным образом связанные с нарушением питания и размножения;

- прямое воздействие вследствие обволакивания тела животного нефтью;

- включение углеводородов в ткани животного, что может вызвать, во-первых, порчу вкусовых качеств и снижение товарной ценности рыбы, во-вторых, аккумуляцию полициклических ароматических углеводородов, особенно канцерогенов, и передачу их по пищевой цепи;

- влияние на среду обитания, ее химические и физические свойства и в результате изменение видового состава биоценоза. (Миронов, Щекатурина, 1978; Солуха, 1989; Сорокин, Ан, Полтолярный, 1991; Крайнюкова, Вальтер, Антонов и др., 1988; Михайлова, 1991; Мазманиди, 1997; Vulliermet, 1980; Simon et al., 1990).

В связи с этим все больший интерес представляют работы по изучению и внедрению технологий, позволяющих устранять или минимизировать нефтяное загрязнение.

В настоящее время в арсенале экологических служб и организаций, занимающихся рекультивацией нефтезагрязненных почв, уже имеется большой набор механических, физико-химических и химических способов очистки почвы от нефтепродуктов. Однако, по мнению большого количества российских и зарубежных специалистов, наиболее полное восстановление нарушенных нефтеразливами биоценозов может быть достигнуто только с применением технологий, основанных на использовании биологических способов, поскольку интенсивность и характер разложения нефтяных углеводородов в почве в конечном итоге определяется функциональной активностью углеводородокисляющих микроорганизмов.

## **1.2. Контроль загрязнения окружающей среды нефтепродуктами, солями тяжелых металлов и мышьяка при помощи методов биотестирования**

В мировой практике существует множество методов биологического контроля состояния окружающей среды. До сих пор не существует единой системы биологического анализа, которая была бы научно обоснована и апробирована (Селивановская, 2004).

В работе (Матишов и др., 2003) рассматривается биологическое тестирование с использованием таких тест-параметров, как смертность, выживаемость, плодовитость, подавление ферментативных процессов тест-организмов. Необходимо учитывать значение терминов, используемых исследователями при работе с биологическими объектами. Так, под тест-реакцией понимают изменение каких-либо морфологических параметров организма, а также биохимических, поведенческих и функциональных показателей под действием токсических веществ.

Терехова В.А. в работе (Терехова, 2007) рассматривает следующие направления, где может быть использовано биотестирование:

- 1) эколого-токсикологический скрининг,
- 2) биотестирование с целью установления рыбохозяйственных ПДК,
- 3) биотестирование сточных вод и применение биотестов для оперативного выявления аварийных ситуаций,
- 4) использование биотестов для контроля токсичности природных вод,
- 5) аналитическое биотестирование,
- 6) использование гидробионтов (в основном рыб и макробеспозвоночных) в качестве тест - объектов для оценки тератогенности, мутагенности и канцерогенности новых пестицидов, фармацевтических препаратов и других продуктов органического синтеза.

Рассматривая широкое разнообразие методов биологического тестирования можно выделить ряд тест-объектов, наиболее удобных в применении:

- 1) Бактерии (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*; *Vibrio fischeri*, *Benkeia harveyi*, *Photobacterium phosphoreum*);
- 2) Простейшие (*Paramecium caudatum*, *Spirostomum ambiguum* var. *Major Ehrbg.*, *Tetrahymena pyriformis*)
- 3) Водоросли (*Chlorella pyrenoidosa*, *Dunaliella salina*, *Nitella flexilis*, *Scenedesmus quadricauda*, *Selenastrum capricornutum*);
- 4) Высшие растения (*Lemna minor*, *Elodea canadensis*, *Sinapis alba*, рис, гречиха, овес, табак, лук-батун, кресс-салат, пшеница);
- 5) Моллюски (*Arion ater* L., *Mercenaria mercenaria*, *Limnaea stagnalis*, улитки *Nassarius obsoletus*, мидии, устрицы);
- 6) Иглокожие (*Ylemicentrotus pulcherrimus*, *Anthocardis crassispina* *Pseudocentrotus depressu*)
- 7) Ракообразные (*Ampelisca abdita*, *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna*, *Diporeia* spp, *Eohaustorius estuarius*, *Gammarus pulex* (L.), *Gammarus*

*duebeni*, *Gammarus Lacustris*, *Leptocheirus plumulosus*, *M. Macrocopa*, *S. Micronata*, *C. Reticulata*, *S. Vetulus*)

- 8) Рыбы (Карп, окунь, белый амур, толстолобик, голянь *Phoxinus phoxinus*, чавыча *Oncorhynchus tshawytscha*, лосось *Salmo salar* L.)
- 9) Черви (Дождевой *Eisenia foetida*, *Nereis virens*, модиолус *Modiolus demissus*, трубочник *Tubifex tubifex*, медицинская пиявка *Hirudo medicinalis*).

При использовании перечисленных биологических объектов рассматривается широкий спектр реакций организмов на условия внешней среды: смертность, скорость роста, интенсивность свечения бактерий, численность и флуоресценция клеток водорослей, биоаккумуляция тяжелых металлов в цитоплазматических вакуолях, прорастание семян, скорость роста побегов - для высших растений, двигательная и дыхательная активность, смертность – для простейших, скорость роста, выживаемость, поведенческие реакции и др. – для моллюсков, характер эмбрионального развития, число и размер ядрышек в клетке – для иглокожих, активность ферментов, плодовитость, рост, пищевая активность – для ракообразных, содержание ксенобиотиков в тканях, целомической жидкости, репродуктивные функции, поведенческие реакции – для червей, содержание загрязняющих веществ в мышцах и икре, электропроводимость крови, поведенческие реакции, функциональное состояние – для рыб (Басс, 1993; Булгаков, 2003).

В работе (Постнов, 2001) рассматриваются дафнии *Daphnia magna* в качестве наиболее классического тест-объекта для проведения биологического тестирования. Они сравнительно легко культивируются и позволяют проводить наблюдения за изменением тканей и работой органов под микроскопом.

Использование какого-либо одного метода и объекта биотестирования не позволяет со стопроцентной уверенностью сказать является ли исследуемая среда токсичной для той или иной группы организмов. Так, каждый автор, разработав метод биотестирования, старается показать его в более выгодном

свете, чем остальные методы. Однако необходимо понимать, что, например, при определении качества питьевой воды, невозможно определить насколько она непригодна для употребления человеком, если только мы не используем в качестве тест-объекта самого человека. В таком случае можно сказать лишь, что данная среда токсична (или нетоксична) для какого-то определенного тест-объекта.

Так как невозможно полностью положиться на данные какого-то отдельного метода биотестирования, необходимо использовать комплекс методов и объектов биотестирования, причем каждый метод должен быть экономичным, доступным, достаточно чувствительным, экспрессным, точным, с высокой степенью воспроизводимости и достоверности результатов.

В работе (Филенко, 2007) показано, что биологическое тестирование применимо к таким задачам, как определение токсичности отдельных веществ, вынужденно или преднамеренно вносимых в окружающую среду, выявление присутствия в объектах окружающей среды потенциальных токсикантов неизвестного состава, установление источников токсического загрязнения экосистем и оценка их интенсивности.

Биотестирование как метод оценки токсичности водной среды используется:

- при проведении токсикологической оценки промышленных, сточных бытовых, сельскохозяйственных, дренажных, загрязненных природных и пр. вод с целью выявления потенциальных источников загрязнения;
- в контроле аварийных сбросов высокотоксичных сточных вод;
- при проведении оценки степени токсичности сточных вод на разных стадиях формирования при проектировании локальных очистных сооружений;
- в контроле токсичности сточных вод, подаваемых на очистные сооружения биологического типа с целью предупреждения проникновения опасных веществ для биоценозов активного ила;

- при определении уровня безопасного разбавления сточных вод для гидробионтов с целью учета результатов биотестирования при корректировке и установлении предельно допустимых сбросов (ПДС) веществ, поступающих в водоемы со сточными водами;

- при проведении экологической экспертизы новых материалов, технологий очистки, проектов очистных сооружений и пр. (Куриленко, 2004).

### **1.3. Методы очистки сточных вод и почв от экотоксикантов**

#### **1.3.1. Очистка сред от тяжелых металлов и мышьяка**

Территории вблизи полигонов твердых бытовых отходов подвергаются загрязнению широким спектром токсикантов, которые поступают вместе с фильтратом, образующимся в теле полигона. Особенно много в таких фильтратах солей тяжелых металлов. Перспективным методом очистки сточных вод от вышеозначенных веществ является использование природных сорбентов (Левкин и др., 2014).

Наряду с загрязнением природных вод тяжелыми металлами существует опасность загрязнения почвенной среды, что наблюдается вблизи предприятий промышленности и энергетики. Загрязнение почвы ведет к падению урожайности, качества и безопасности сельскохозяйственных культур. Рекультивация загрязненных почв может вестись разными путями: снятие и вывоз на полигоны твердых бытовых отходов загрязненных горизонтов, снижение токсичности загрязненных почв путем связывания загрязнителей ионообменными смолами или органическими веществами, внесение извести и органических удобрений для связывания загрязняющих компонентов, снижение токсических эффектов на растения за счет внесения минеральных удобрений, использование сельскохозяйственных культур, устойчивых к загрязнению почвы. Все большее значение сегодня придается использованию в процессах очистки загрязненных почв природных сорбентов (например, цеолитам и цеолитсодержащим породам) (Везенцев и др., 2008).

В работе (Костина и др., 2009) рассмотрена очистка почв, загрязненных солями тяжелых металлов, с использованием биосурфактантов. Так биосурфактанты, выделяемые микроорганизмами, можно использовать для связывания загрязнителей за счет их металлохелатирующих свойств. Главными

преимуществами использования биосурфактантов в процессах очистки являются их природное происхождение, чрезвычайно низкая токсичность в отношении живых организмов, биodeградеability, высокая активность в отношении загрязнителей, дешевые источники получения.

Одним из биологических методов очистки загрязненных почв является фитоэкстракция. Данный метод основан на способности растений накапливать в своих тканях различные токсиканты, снижая тем самым их концентрацию в почве. Так, например, наибольшей поглотительной способностью обладают одуванчик и липа, которые можно использовать в озеленительных мероприятиях городов и транспортных магистралей (Левкин и др., 2014).

Л.Ф. Перистая и др. в работе (Л.Ф. Перистая и др., 2014) изучили сорбционные свойства монтмориллонитовой глины в отношении загрязнения почвы ионами меди. Так, ими отнесена к важнейшим компонентам почв, ответственных за связывание поллютантов, монтмориллонитовая группа гидроалюмосиликатов (каолиниты, смектиты, иллиты, хлориты, вермикулиты). Природные глины обладают высоким сродством к солям тяжелых металлов, связывая их, снижая подвижность.

Анализируя представленные способы снижения токсичности загрязнения почв солями тяжелых металлов, можно сказать, что наибольшую важность имеет поиск путей модификации природных сорбирующих материалов при помощи физических, химических и других методов.

### **1.3.2 Очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ**

Для очистки сточных вод, содержащих поверхностно-активные вещества, используют как физико-химические, так и биохимические методы. Соли цинка могут использоваться в качестве коагулирующего агента, обеспечивающего снижение концентрации ПАВ на 20-30 %. Использование коагулирующих

агентов наряду с активированным углем позволяет добиться практически полного изъятия ПАВ (Жуков, 1969).

Физико-химические методы очистки сточных вод целесообразно использовать при высоких концентрациях поверхностно-активных веществ. Если же концентрации незначительны, то очистку проводят биохимическим разложением (Жуков, 1969).

При биологической очистке сточных вод, загрязненных ПАВ, определяющим условием является их способность к биохимическому распаду. Учитывается также влияние высокой поверхностной активности ПАВ на процесс растворения кислорода, так как недостаточная обеспеченность процесса кислородом сказывается на развитии активного ила (Жуков, 1969).

Для обеспечения стабильного удаления ПАВ необходимо проводить аэрацию (например, в аэротэнках с децентрализованным впуском сточной воды), что позволяет выровнять скорости потребления кислорода активным илом. Необходима стабилизация активного ила, выражающаяся в использовании более высокой рабочей дозы ила, что способствует улучшению процессов обмена бактериальных клеток с внешней средой. В ряде случаев требуется дополнительная очистка сточных вод, уже прошедших биологическую очистку. Для очистных станций средней и большой производительности перспективным является перевод ПАВ в пену путем аэрации биологически очищенных сточных вод. Пена после ее концентрирования может быть возвращена в сооружения биологической очистки. Резервуар для вспенивания по конструкции аналогичен аэротенку (Когановский, 1974).

Наиболее эффективными методами очистки сточных вод от ПАВ являются: сорбция, использование реагентов, флотационная обработка.

Использование флотации позволяет добиться довольно высоких результатов очистки сточных вод, однако требует большого количества коагулянтов и флокулянтов.

Для реагентной обработки сточных вод с содержанием ПАВ используют сильные окислители. Наиболее практичным получается использование гипохлорита натрия. Минус этого метода заключается в большом расходе реагента и увеличенным содержанием остаточного активного хлора в очищенной воде.

Сорбционный метод можно назвать универсальным для очистки сточных вод от любых ПАВ. Эффективность очистки стоков зависит от типа применяемого материала. В большинстве случаев применяют различные марки активированных углей. Но при больших концентрациях ПАВ использование данного метода сопряжено с высокими экономическими затратами на частую замену сорбента (Когановский, 1974).

### **1.3.3 Очистка сточных вод от нефтепродуктов**

Нефтепродукты (НП) могут попадать в естественные водоемы в результате аварийных и несанкционированных сбросов нефтепродуктов, за счет поверхностных стоков с городских и промышленных площадок, морских портов, а также со сточными водами предприятий.

Жесткие требования к качеству воды питьевого и хозяйственно-бытового назначения по содержанию нефтепродуктов определяет необходимость удаления нефтяных загрязнений из поверхностных и сточных вод, которые подлежат повторному использованию или сливу в природные водоемы.

Технологические схемы очистки от нефтепродуктов для этих групп загрязненных вод отличаются принципиально. Однако объединяет их эффективное использование для удаления загрязнителя на разных стадиях сорбционных материалов.

Наиболее перспективным и экологически целесообразным считается способ удаления пленки нефтепродуктов с помощью нефтяных сорбентов (Передерий, 2009; Татаринцева, 2014).

В сточных водах нефтепродукты могут находиться в свободном, связанном и растворенном состояниях. Крупнодисперсные, свободные нефтепродукты удаляются в результате отстаивания. Для удаления мелкодисперсных и связанных нефтепродуктов традиционно используют флотационные способы очистки, методы электрокоагуляции и электрофлотации. В результате этих процессов в очищенной сточной воде остаются нефтепродукты до 20 мг/дм<sup>3</sup> (Ульрих, 2014).

Более глубокая очистка от мелкодисперсных, особенно эмульгированных, нефтепродуктов до 10 мг/дм<sup>3</sup> достигается в процессах фильтрования. Удаление растворенных примесей до 0,5 – 1 мг/дм<sup>3</sup> происходит на стадии сорбционной доочистки (Ульрих, 2014).

Материалы, применяемые для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности водоемов, принято называть нефтяными сорбентами, а также нефтесобираателями и нефтепоглотителями. Для определения качества нефтяных сорбентов используют три основных показателя: нефтепоглощение, водопоглощение, плавучесть. Эффективность сорбентов для сбора нефти оценивают в первую очередь по значению нефтеемкости. Высокое водопоглощение можно устранить практически для всех материалов дополнительной гидрофобизацией. Материалы с низкой плавучестью могут эффективно использоваться в изделиях с армирующей оболочкой – бонах, матах, салфетках и др. (Каменщиков, 2006).

По механизму удаления нефти различают сорбенты, для которых доминирует физическая поверхностная сорбция. Здесь сбор нефти происходит за счет адгезии на поверхность частиц сорбента. В этом случае количество поглощаемых нефтепродуктов определяется величиной удельной поверхности материала и ее свойствами (гидрофобностью и олеофильностью). Характерным

примером этого механизма является сбор нефти с помощью порошковой корбамидо-формальдегидной смолы (размер частиц менее 1 мм), гранулированного полипропилена и пенополистирола (Каменщиков, 2006).

Измельчение сорбирующего материала является наиболее простым способом увеличения площади его поверхности и поглотительной способности по отношению к нефти и нефтепродуктам. При измельчении может достигаться критический размер частиц сорбента, когда процесс смачивания нефтью прекращается и сорбция не происходит. Реальный предел измельчения в технологии производства нефтяных сорбентов зависит от природы используемого материала и составляет не менее 0,1 мкм (Ульрих, 2014). Задача очистки сточных вод и воды хозяйственно-бытового назначения от нефтепродуктов представляет собой комплексную задачу из-за многообразия фазового состояния рассматриваемых поллютантов в воде.

Для снижения концентрации мелкодисперсных нефтепродуктов широко используют процессы фильтрования. (Ульрих, 2014). При существующем разнообразии технологических приемов фильтрования и инженерных оформлениях этого процесса эффективность работы фильтров с одинаковыми гидродинамическими параметрами определяется взаимодействием материала фильтровальной загрузки с нефтепродуктами. Эффективное удаление из сточных вод нерастворенных нефтепродуктов достигается благодаря способности нефтепродуктов к адгезии на поверхности материала загрузки фильтра, которое присутствует в разной степени на всех твердых поверхностях (Каменщиков, 2006).

Наибольшее снижение концентрации нефтепродуктов достигается при использовании антрацита и вспученного вермикулита за счет природы поверхности, обеспечивающей при контакте с углеводородами нефти большой потенциал действующих сил. При использовании торфа в качестве фильтрующего материала для удаления нерастворенных нефтепродуктов существует вероятность загрязнения очищаемой воды органическими

примесями, присутствующими в торфе. Для усиления удельного потенциала адсорбционных сил поверхностного слоя различных природных материалов используется обогащение их углеродными добавками в процессе термической или химической обработки (вермикулит с различными добавками, шунгит, модифицированный углеродным волокном, гидрофобизированный керамзит и др.). Повышение содержания углерода в поверхностном слое фильтрующих загрузок увеличивает эффективность их применения для очистки от нерастворимых углеводородов. В качестве фильтрующих загрузок эффективно используются различные нефтяные сорбенты, которые по прочности и химической стойкости удовлетворяют техническим требованиям для таких материалов - вспученный вермикулит, перлит, гранулированные и волокнистые синтетические материалы (Каменщиков, 2003).

В настоящее время особенно перспективными считаются пористые фильтрующие загрузки, позволяющие одновременно удалять мелкодисперсные и растворенные нефтепродукты. Извлечение из воды растворенных нефтепродуктов фильтровальной загрузкой возможно, если используемый материал является сорбентом с развитой структурой пор, доступных молекулам примеси. Активированные угли могут представлять интерес для использования в качестве фильтрующих загрузок, если они удовлетворяют техническим требованиям для данного класса материалов (Каменщиков, 2003). Особенно это касается показателя прочности материала.

Активированные угли из древесного сырья способны эффективно удалять растворенные нефтепродукты из стоков, особенно если в составе растворенных примесей преобладают ароматические углеводороды (Передерий, 2009). Однако в силу низкой прочности возможность их применения для загрузки фильтров ограничена из-за больших потерь материала при промывках и регенерации.

Для глубокой очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов широко используются процессы сорбции. Сорбенты, которые удаляют

нефтепродукты за счет физической сорбции, должны иметь пористую структуру, отвечающую специфике процесса. Наибольший эффект извлечения нефтепродуктов обеспечивают поры диаметром от 1,5 до 4,5 нм.

По данным ряда исследований, по сорбции растворенных нефтепродуктов буроугольные сорбенты не уступают древесным активным углям. Низкие затраты на производство буроугольных сорбентов позволяют использовать их как материалы одноразового применения. При больших значениях удельной поверхности буроугольные сорбенты обладают достаточной прочностью и по основным показателям соответствуют требованиям, предъявляемым к фильтрующим загрузкам. Следовательно, такие материалы могут успешно использоваться в качестве загрузок адсорбционных фильтров (Татаринцева, 2014).

#### **1.3.4 Очистка загрязненных нефтепродуктами почв**

Загрязнение почвенных покровов нефтепродуктами приводит к ряду экологических проблем, связанных с изменением биологических и микробиологических свойств почвы, а также к тому, что растительному и животному миру наносится большой ущерб. В частности, в почве увеличивается содержание тяжелых металлов Pb, V, As, Ni, входящих в состав нефти. Тяжелые металлы отрицательно действуют на растения, замедляют их развитие, в несколько раз уменьшают общее содержание микроорганизмов в почве [24].

Нефть является экологически опасным веществом, которое при попадании в окружающую среду (грунт, почву, водоемы) угнетает важные жизненные процессы, подавляя или заставляя их протекать по-другому.

Выбор способов очистки грунтов определяется многими факторами, важнейшими из которых является характер загрязнения земель и нормативные

требования к их качеству. В промышленно развитых странах используются два подхода к решению проблемы очистки.

Первый способ, так называемый функциональный, заключается в очистке почв до нормативных показателей содержания загрязняющих веществ и обеспечивающий в дальнейшем любое использование очищенной территории.

Второй – селективный, при котором степень очистки определяется нормативными требованиями в соответствии с целями дальнейшего землепользования.

В настоящее время существует выбор различных методов по снижению и предотвращению нефтяных загрязнений почв. В общем виде можно представить их классификацию следующим образом: механический, физико-химический, микробиологический, агротехнический [25].

Механическая рекультивация загрязненных нефтью почв и грунтов проводится следующим образом: сначала откачивают нефть или нефтепродукты в емкости, производят обваловку загрязнения, делают замену почвы (т. е. сгребают и вывозят загрязненный слой). Этот метод применяется в качестве первичного мероприятия при крупном разливе нефти. Осуществление метода происходит с помощью специального оборудования. Разрешение проблемы очистки почвы при проникновении нефтепродукта в грунт этими способами невозможно. Ликвидация нефти с поверхности почвы осуществляется с помощью соответствующих насосов. Очистка загрязненного нефтью слоя производят экскаваторами, бульдозерами или тракторами. Далее происходит захоронение загрязненного слоя почвы в специальных могильниках. Возникает вопрос выбора места для их захоронения, так как сами могильники нередко становятся зонами риска вторичного загрязнения. Растекшуюся при аварии нефть перевозят в естественные углубления, защитные амбары или траншеи. Это краткосрочные меры, потому что отвод нефти в углубления со временем вызывает очаг новых загрязнений по направлению движения горючей жидкости, защитные дамбы из однородного

грунта также можно использовать только на небольшой промежуток времени, поскольку возможна фильтрация нефтепродукта сквозь тело дамбы.

Замена почвы проводится при растекании нефтепродукта на ограниченных участках и при проникновении ее на глубину свыше 10 см. Пораженную нефтью почву собирают и вывозят на свалку для ее полного разложения, при этом происходит уничтожение верхнего плодородного слоя [24].

Рыхление почв для увеличения проникновения кислорода и развития окислительно-восстановительных реакций, внесение органических и минеральных удобрений и посев трав с целью интенсификации природных процессов биохимического очищения [25].

Физико-химические методы удаления загрязнений почвы нефтью включают:

- сжигание почвы,
- промывка почвы,
- сорбция нефтепродуктов с поверхностного слоя почвы,
- электрохимическая очистка почвы и др.

Сжигание - самый быстрый и дешевый способ борьбы с разливами большого количества нефти и нефтепродуктов.

Оно считается экстренной мерой и применяется только тогда, когда существует угроза прорыва нефти в водный источник. В зависимости от типа нефтяного продукта ликвидируется от 1/2 до 2/3 разлива, оставшаяся часть проникает в почву. Из-за недостаточно высокой температуры в атмосферу попадают продукты возгонки и неполного окисления нефти; землю после сжигания необходимо отправлять на свалку [26].

К такому методу, как сжигание почвы, прибегают в редких случаях, так как оно предполагает образование канцерогенных веществ, и сводит к минимуму возможность практического применения этого метода вблизи

промышленных объектов и населенных пунктов. При этом нефть не подлежит утилизации, что приводит к большим материальным тратам.

Водная процедура обработки почв проходит в промывных барабанах с применением ПАВ, детергентов, моющих веществ и т.д. После промывные воды отстаиваются в специальных прудах или гидроизолированных емкостях, затем там проводится их разделение и очистка.

Дренирование почвы - это еще один способ промывания почвы от нефтяных продуктов на месте с помощью дренажных систем. Он может проходить в сочетании с микробиологическими методами.

Среди многих способов промышленной очистки грунтов важную роль следует отнести электрохимическому способу. Его принцип основан на использовании поля постоянного электрического тока и предполагает применение соответствующих устройств для очистки почвы от нефтяных продуктов. Применение данного способа показывает хорошие результаты. К примеру, под действием поля постоянного электрического тока из водонасыщенных глин, поврежденных нефтепродуктом, ликвидируется 50% загрязнителей [25].

В случае утечки нефтяных продуктов, с помощью специального оборудования можно прибегнуть к методу термической десорбции, он позволит получить полезные продукты вплоть до мазутных фракций. Разливы нефти также устраняются при помощи экстракционного метода. Экстракцию загрязнителей обычно проводят в промывных барабанах с использованием летучих растворителей с последующей отгонкой их остатков паром.

В ситуации нефтяного разлива легковоспламеняющихся продуктов в жилых кварталах, цехах, на автомагистралях, где взрыв и его последствия могут оказаться опаснее загрязнения почвы, разлив изолируется противопожарными пенами сверху или засыпается сорбентами.

За последнее время наибольшую популярность среди физико-химических методов ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов приобрел сорбционный метод [26].

Сорбция как метод сбора нефтяного продукта с поверхности почвы. Самым эффективным и актуальным методом оперативного сбора нефти при аварийных разливах является сорбция - применение различных сорбентов, образующих за счет процессов сорбции агломераты при контакте с нефтью.

Анализ технических условий сбора нефти и физико-химических закономерностей сорбции позволяет сформировать базовые требования к оптимальному сорбенту для сбора нефти и нефтепродуктов с поверхности почвы. Такими требованиями являются: большая сорбционная емкость сорбента; высокая селективность по отношению к извлекаемому веществу [26].

Нефтезагрязненные почвы также можно очищать с использованием торфа.

Торф обладает высокой сорбционной способностью. Микрофлора торфа обладает сильной деструктивной функцией и не требует значительного адаптационного периода при загрязнении нефтью. Даже в свежезагрязненном торфе наблюдается 13-кратное увеличение численности углеводородокисляющих бактерий [24].

Посев семян трав, бобовых растений активно используется как завершающий этап биологической рекультивации загрязненных почв и пораженных участков земли.

В России создан ряд бактериальных препаратов, успешно применяемых для очистки почв от нефтяных загрязнений [26].

К их числу относится «Путидойл», который разработан на основе штамма углеводородокисляющих микроорганизмов. Технология применения заключается в обработке загрязненных участков грунтов раствором препарата вместе с минеральными солями, содержащими азот и фосфор.

Препарат «Путидойл» применялся в арктических условиях на о. Колгуев и на побережье Баренцева моря, где за короткий летний период были полностью очищены участки, загрязненные дизельным топливом. Препаратом за 15 дней был полностью очищен каменистый берег Онежского озера, загрязненный в результате аварии танкера.

Препарат «Деворойл» используется для очистки загрязненных нефтью участков на железнодорожных предприятиях. В состав бактериального препарата входит выращенная по специальной технологии ассоциация клеток углеводородокисляющих микроорганизмов и добавки, активизирующие процесс биодеструкции нефти.

Биопрепарат «Деворойл» обладает рядом преимуществ перед другими известными способами биологической очистки нефтезагрязненных земель: нетоксичен и непатогенен; обладает высокой активностью окисления углеводородов различных классов и некоторых их производных, включая ароматические углеводороды и канцерогены типа бенз(а)пирен; адаптирован к средам с соленостью до 150 г/дм<sup>3</sup>; устойчив к резким колебаниям температуры и значительному химическому загрязнению среды; используется в малых дозах; транспортабелен и удобен в хранении.

Выгодным отличием препарата «Деворойл» от ряда других препаратов является его способность работать как на границе контакта с углеводородами, так и непосредственно в толще нефтяного слоя. Указанное свойство препарата обеспечивает выигрыш во времени, необходимом для нейтрализации загрязнения, что особенно важно при ликвидации аварийных ситуаций.

Продолжительность работ по биологической рекультивации, как правило, составляет 2 – 3 месяца. Степень очистки зависит от исходной величины загрязнения, вида нефтепродукта, механического состава грунта и создания оптимального водно-воздушного режима и может достигать 95 % (при средних показателях 75 – 80 %) [27].

Одним из методов удаления нефтяных загрязнений из почвы на месте является их уничтожение путем сжигания. Избыток нефтепродуктов предварительно собирается любым подходящим образом. Этот способ имеет множество отрицательных сторон. При его осуществлении происходит вторичное загрязнение окружающей среды за счет образования продуктов неполного сгорания углеводородов. Наблюдается также выгорание растений, семян, органических составляющих почвы и нарушение биоценоза в целом, поэтому этот метод применим лишь в случае возникновения критической аварийной ситуации, при больших разливах нефтепродуктов, когда создается угроза источникам питьевого водоснабжения и близко расположенным грунтовым водам.

Эффективен для очистки грунта от нефтепродуктов ультразвук. Начиная с критического значения звукового давления акустических волн, в жидкости возникает кавитация. При схлопывании кавитационных полостей образующиеся микроструи с линейными скоростями 300 - 800 м/с срывают с поверхности твердых частиц нефтяные загрязнения. Эффективность очистки может достигать 99,5–99,8%. При кавитационных разрывах жидкости происходит ионизация и активация молекул, стимулирующие окисление и полимеризацию углеводородных молекул [27].

Традиционным является выемка, вывоз и захоронение загрязненных земель в строго отведенных для этого местах – полигонах. Этот метод дешев, но представляется не самым лучшим с точки зрения охраны окружающей среды, поскольку загрязненные нефтью грунты способны сохраняться сотни лет без изменения, являясь, потенциальным источником опасности загрязнения. При создании полигонов следует уделять внимание полной и надежной их изоляции от всех компонентов природной среды [27].

К физико-химическим способам очистки грунтов относятся обработка их в устройствах различного типа подогретыми водными растворами в присутствии поверхностно-активных веществ или других химических

реагентов, экстракция нефтепродуктов из почв различными растворителями, в том числе вакуумная экстракция и др., к их числу можно отнести также известкование загрязненных нефтью грунтов – обработку грунта негашеной известью в количестве 0,5-5% от массы разлитого нефтепродукта, в результате чего образуется твердый продукт, прочно удерживающий нефтепродукты в виде комплексных соединений.

Методом очистки грунта, не требующим выемки, является электрохимическая обработка. При электрохимическом методе в загрязненную почву погружаются электроды, к которым подводится постоянный электрический ток. Метод основан на том, что большинство почв содержит в порах между частицами то или иное количество водных растворов солей и поэтому обладает электропроводностью. Многие загрязняющие вещества растворяются в почвенной воде и под воздействием электрического поля перемещаются в направлении к электродам, осаждаются на них и затем извлекаются. В зависимости от свойств почвы перемещение загрязняющих веществ может происходить вследствие миграции или электроосмоса, или по обоим механизмам одновременно. Основным преимуществом электрохимического метода очистки является его применение для малопроницаемых (глинистых) почв и возможность извлечения самых разнообразных загрязнителей, включая металлы и органические соединения [25].

В США самым распространенным методом очистки загрязненных почв и грунтовых вод является биовентеляция. Сущность его заключается в том, что в загрязненную зону через специальные вертикальные или горизонтальные скважины нагнетается воздух в количестве, достаточном для снабжения кислородом почвенных бактерий, разлагающих органические соединения до CO<sub>2</sub> и воды. Под действием потока воздуха жидкие загрязнения вместе с потоком воздуха транспортируются через почву. К моменту достижения ими поверхности большая часть загрязнений успевает разложиться под действием

бактерий. Тем самым значительно снижается загрязненность отходящих газов и уменьшаются затраты на его очистку [27].

#### **1.4. Свойства и применение цеолитовых сорбентов**

В настоящее время многие теоретические и практические стороны проблемы загрязнения сред различными экотоксикантами изучены явно недостаточно. Дискуссионным остается вопрос о способах эффективной ремедиации загрязненных почв, особенно высокоплодородных, к которым, в первую очередь, относятся черноземы (Байдина, 2011).

В качестве поглотителей экотоксикантов представляют интерес природные цеолиты, обладающие высокой емкостью обменного поглощения. Адсорбционные свойства цеолитов определяются уникальной кристаллической решеткой, характеризующейся развитой внутренней поверхностью и строго определенным размером входных окон (Глазкова, 2003). Использование природных сорбентов выгодно тем, что они являются экологически чистым сырьем, их применение доступно и недорого.

Основой структуры цеолитов является почти правильный тетраэдр. Соединение тетраэдров через атомы кислорода образует вторичные структуры: различные кольца (из 4, 5, 6, 8, 10, 12 Т-атомов), призмы и более сложные многогранники. Кольца являются как бы окнами, открывающими доступ к объему, в котором адсорбируются молекулы. По аналогии с аморфными адсорбентами кольца отождествляют с порами. Различают цеолиты, характеризующиеся микропорами малых (0,3-0,45 нм, А), средних (0,55 нм, пентасилы), больших (0,75 нм, фожазиты) и экстрабольших (> 0,8 нм, морденит) размеров. Внешняя поверхность гранулы небольшого размера составляет доли квадратного сантиметра, а при оценке площади, занимаемой молекулами в адсорбированном слое, исходя из их геометрических размеров,

получаем величины в сотни квадратных метров на 1 г. Дело в том, что гранула любого адсорбента пронизана каналами, диаметр которых в обычных широкопористых адсорбентах (оксиды алюминия или кремния) достигает 10 нм и более, а в объеме образуются полости различной конфигурации. Совокупность каналов и полостей создает систему пор, поверхность которых (внутренняя поверхность адсорбента) и может составлять сотни квадратных метров на 1 г. Очевидно также, что на поверхности любого оксида в присутствии паров воды концевые атомы замыкаются гидроксильными (ОН) группами. Понятно, что свойства таких ОН-групп определяются природой атомов, с которыми они соединены. Из неорганической химии известно, что ОН-группы в серной кислоте являются донорами протонов (кислота по Бренстеду), а в основаниях они взаимодействуют как ионы гидроксила. Близкие ситуации реализуются на поверхности твердого тела. Так, ОН-группы на поверхности силикагеля не обладают свойствами ни основания, ни кислоты. На оксиде алюминия ОН-группы могут быть центрами слабой кислотности, то есть они способны отдавать протон только очень сильным основаниям, а на поверхности алюмосиликата ОН-группы могут проявлять протонодонорные свойства. Различными исследователями было доказано, что превращения углеводов на алюмосиликатах связаны именно с тем, что ОН-группы их поверхности обладают свойствами кислоты Бренстеда, то есть способны полностью или частично передавать протон молекуле углеводорода. Кислотные свойства характеризуют числом кислотных центров на единицу поверхности и их силой - способностью взаимодействовать с органическими основаниями разной и известной силы или аммиаком (Кубасов, 1998).

В то же время, рассматривая цеолиты как сорбенты экотоксикантов, следует учитывать, что их применение ограничивается следующими обстоятельствами: во-первых, объем вносимых цеолитов очень велик, что делает приемлемым их использование только вблизи цеолитовых месторождений. Во-вторых, наряду с катионами загрязнителей цеолиты могут

поглощать ионы калия, аммония, микроэлементов, то есть влиять на условия минерального питания растений (Байдина, 2011). В-третьих, имеются сведения, что цеолиты подвержены выветриванию и в ходе этого процесса могут превратиться в другие минералы с иными свойствами поглощения катионов (Ильин, 1994).

В промышленных масштабах главным образом используют синтетические цеолиты. Хотя в настоящее время известно свыше 30 природных цеолитов, но только 8 из них (анальцит, шабазит, клиноптилолит, эрионит, феррьерит, ломонтит, морденит и филлипсит), встречающихся в основном в осадочных породах, могут иметь промышленное значение (Мирский, Пирожков, 1971).

Одним из направлений, которое разрабатывается в настоящее время является применение цеолитно-микробиологических комплексов для биоремедиации нефтяного загрязнения почв. Лишь при использовании модифицированных удобрений и проведения цеолитно-микробиологической очистки происходит эффективное разложение нефти, испарение и частичное разрушение легких фракций, фотоокисление нефтяных компонентов на поверхности почвы, восстановление микробиологических сообществ, развитие нефтеокисляющих микроорганизмов.

Применяемые в мировой практике способы очистки почв от нефтепродуктов – физическая адсорбция, пиролиз, сжигание и некоторые другие методы либо недостаточно эффективны, либо дороги (используется большой объем импортного материала и реагентов), либо трудоемки и сложны.

В последние годы стали появляться научные разработки биотехнологий по очистке нефтезагрязненных почв, эффективность которых обусловлена применением природных цеолитов. Природные свойства цеолитов позволяют широко применять их для защиты окружающей среды, утилизации и захоронении отходов промышленности, сельского хозяйства и бытовых.

В.М. Каном и др. (Кан и др., 2011) разработана цеолитно-микробиологическая технология очистки почв и грунтов от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. Отличительной особенностью цеолитно-микробиологической технологии является необходимость строгого соблюдения схемы модификации минеральными удобрениями. Данная схема кардинально отличается от применяемых в настоящее время схем и позволяет в разы сократить расход дорогостоящих азотных удобрений. Применяемая в рамках данной технологии схема внесения минеральных удобрений разработана с учетом характера и динамики естественных микробиологических процессов в очищаемой почве и способствует поддержанию этих процессов на максимально высоком уровне, тем самым значительно сокращая сроки очистки почвы.

## **1.5. Методы модификации и активации природных цеолитов**

### **1.5.1 Термохимическая и кислотнo-щелочная активация цеолитов**

В химии модифицирования глинистых минералов в настоящее время перспективными считаются следующие методы: ультразвуковые, механохимические, физические, гидрохимические, термические (Размахнин, Хатькова, 2011).

Наиболее эффективными методами являются термохимическая и кислотнo-щелочная активация. При активации происходит перестройка кристаллической решетки природного сорбента, вследствие чего образуются большие пустоты. В результате взаимодействия сорбента с минеральными кислотами водород их обменивается с периферическими ионами глинистого вещества (K, Na, Ca, Mg) путем обменной адсорбции. Взаимодействие катионированных кристаллов с растворами кислот происходит в две стадии. В первой стадии действие кислоты приводит к замещению щелочных катионов  $Me^+$  в группы  $[Al-O]Me^+$  на  $H^+$  или  $H_3O^+$ . Однако из-за большой реакционной способности протон иона  $H_3O^+$  взаимодействует с одной из четырех связей  $Al-$

O в алюмокислородных тетраэдрах, разрывая ее с образованием гидроксильной группы. Во второй стадии происходит процесс dealюминирования, который представляется как замещение  $Al^{3+}$  на  $3H^+$  с образованием в dealюминированном каркасе нейтральных структурных групп из четырех гидроксильных - SiOH вместо полярных групп  $[Al - O] Me^+$ . При действии щелочи на глинистые минералы происходит процесс растворения с образованием силиката и алюмината натрия. В сильнощелочной среде, наряду с растворением глинистого минерала, идет новообразование кристаллического алюмосиликата (Насырова, 1979; Шапкин, 1998).

Цеолиты, в частности их микропористые структуры часто являются определяющими для получения хорошей каталитической активности, хорошей стабильности и/или хорошей селективности. Путем химической обработки происходит процесс dealюминирования, что обеспечивает образование мезопор с размерами от 2 до 50 нм, что позволяет эффективно использовать цеолит для очистки загрязненных вод от органических соединений.

Другой метод образования внутрикристаллических мезопор состоит в обескремнивании в щелочной среде. Например, публикация J.C. Groen и др., *Microporous Mesoporous Mater.* (2008) описывает щелочную обработку цеолитов без предварительного dealюминирования. При температуре окружающей среды не наблюдалось образования мезопор. Образование мезопор можно обнаружить только при более высокой температуре, порядка 318 К (Машкова, 2007).

### **1.5.2 Модификация природных цеолитов органическими соединениями**

Разработан новый путь модификации природных цеолитов с использованием реакции осаждения нерастворимых комплексов на поверхности и в полостях сорбента. Получены лабораторные образцы цеолитов, модифицированных металлферрицианидными комплексами

(Шапкин, 1994, 1997, 1998). Исследована поверхность сорбента методом потенциометрического титрования, показано появление на поверхности более кислых групп железосинеродистой кислоты. Получено несколько лабораторных образцов новых сорбентов. Цеолит, содержащий железоферрицианидные группы, достаточно стабилен, имел высокую ионообменную емкость и хорошие характеристики в условиях сорбции и разделения щелочной фосфатазы.

Модификация поверхности природных цеолитов органическими соединениями ведёт к получению специфических сорбентов. В частности модификация клиноптилолита обработкой полигуанидином приводит к получению сорбента, имеющего основную поверхность, а взаимодействие цеолита с галаксидазой приводит к получению термостабильного сорбента с контролируемой гидрофобностью (Dyer et al, 1992; Zentgraf et al, 1992).

Модификация цеолитов металлоорганическими соединениями, в частности ферроферрицианидами, приводит к получению сорбентов достаточно эффективно разделяющих сумму белков с выделением фермента щелочной фосфатазы (Шапкин, 1997).

В области модифицирования природных цеолитов, в частности морденита или клиноптилолита, известны способы модифицирования методом их пропитки рядом полимерных органических соединений различной основности с последующей сшивкой этилхлоргидрином (ЭПГ) (Романовский, Макшина, 2004). Однако такой метод не позволяет получить высоких сорбционных характеристик по извлечению из сточных вод опасных изотопов цезия-137 и стронция-90, требования к ПДК которых наиболее жесткие.

Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей - это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокомпозитов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины органическим веществом. Модификация алюмосиликатов может быть

осуществлена путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами. Замещение катионными поверхностно- активными веществами, такими, как объёмные аммоний- и фосфоний-ионы, увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает поверхности глины гидрофобный характер.

Модифицированные вышеуказанным путем глины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные нанокомпозиты. Наряду с ионными органическими модификаторами глины могут быть использованы неионные модификаторы, которые связываются с поверхностью глины за счет водородных связей. В некоторых случаях органоглины, полученные с использованием неионных модификаторов оказываются химически более стабильными, чем органоглины, полученные с использованием катионных модификаторов (Обуздина, 2013).

Таким образом, поиск новых модифицированных цеолитов, прежде всего, с использованием органических соединений является актуальной задачей и представляет собой широкий резерв для получения эффективных специфических сорбентов.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Объекты исследования

*Paramecium caudatum Ehrenberg*

Тип: *Ciliophora*

Класс: *Ciliata*

Подкласс: *Holotrioha*

Отряд: *Hymenostomatida*

Вид: *Paramecium caudatum* (Ehrenberg)

Культуру инфузорий выращивали в чашках Петри (диаметр 9 см) в термостате при температуре 26 °С. Затем пересевали один раз в 10 дней. Для этого в чистые чашки Петри наливали на половину дехлорированную водопроводную воду. В каждую чашку добавляли по 1 см<sup>3</sup> суспензии дрожжей.

*Scenedesmus quadricauda (Turp.) Breb.*

Отдел *Chlorophyta*

Класс *Protococccophyceae*

Порядок *Chlorococcales*

Семейство *Scenedesmaceae*

Подсемейство *Scenedesmoideae*

Род *Scenedesmus Meyen*

Вид *Scenedesmus quadricauda (Turp) Breb.*

Лабораторная культура зеленых протококковых водорослей. Для культивирования водорослей использовали среды Успенского № 1 и Прата. Водоросли выращивали в люминостате при температуре в (согласно методике) в пределах  $+24 \pm 2$  °С, освещенность – 5000 лк, световой период – 24 ч. В течение суток культуру водорослей 1 – 2 раза встряхивали.

*Lemna minor Linne*

Отдел *Angiospermae*

Класс *Monocotyledones*

Семейство *Lemnaceae*

Род *Lemna*

Вид *Lemna minor* Linne

Ряску собирали в водоемах в окрестностях Иркутска и культивировали в аквариумах при температуре – 20 -25 °С и освещенности не менее 1000 лк. Для культивации использовали дехлорированную водопроводную воду.

*Lepidium sativum* L.

Семейство: Brassicaceae (alt. Cruciferae)

Триба: Lepidieae

Род: Lepidium

Вид: *Lepidium sativum* L.

Использовались семена кресс-салата обыкновенного (ЗАО «Иркутские семена»). Семена прошли лабораторный контроль и соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р 52171-2003.

В качестве субстрата для семян использован двойной слой фильтровальной бумаги «синяя лента» (ОАО «Завод Химреактив комплект»).

Препарат сушеных дрожжей «Саф-момент» (*Saccharomyces cerevisiae*) - хлебопекарные дрожжи, представляющие собой технически чистые культуры дрожжевых грибов-сахаромицетов. Применяются в производстве хлебобулочных и кондитерских изделий/

Бактерии *Photobacterium phosphoreum*, штамм № 1883 (коллекция Института биофизики СО РАН), психрофильные фотобактерии, отличаются наиболее длительным и интенсивным свечением. Непосредственное воздействие на эмиссионную активность оказывают температура, рН, ионы Na. При температурах, превышающих на 10-15°С оптимальные, происходит частичная или полная утрата свечения бактериями [29].

## 2.2. Используемые вещества

Источниками гуминовых веществ служили коммерческие препараты «Гумат-80», «ГУМЭЛ», «Powhumus», «Лигногумат». «Гумат-80» представляет собой 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». «Powhumus» - гумат калия (Humintech Ltd., Германия), производят по стандартной технологии мокрой щелочной экстракции из окисленного угля (леонардита). «Лигногумат» – гумат калия (ООО «НПО «РЭТ»).

Для приготовления матричного раствора гуминовых препаратов навеску соответствующего мелкодиспергированного воздушно-сухого препарата растворяли в воде и фильтровали через бумажный фильтр.

В качестве загрязняющих агентов в опытах использовали:

- нефть 2.1.1.1 ГОСТ Р 51858-2002 (ОАО «АНХК»).
- топочный мазут М-40 (ГОСТ 10585-75)
- $Hg_2(NO_3)_2$  марки х.ч.
- $Cd(CH_3COO)_2$  марки х.ч.
- $PbSiO_3$  марки х.ч.
- $Na_3AsO_4$  марки х.ч.
- гексадекан (цетан) эталонный (ГОСТ 12525-85)
- фенол марки ч.д.а.
- додецилсульфат натрия

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: Сахалтинское 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 «Powhumus» в концентрации 1 г/дм<sup>3</sup>;

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 «Powhumus» в концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> (в некоторых экспериментах вместо «Powhumus» 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<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, 5 г NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 40 мл дистиллированной воды, 2,5 г MnSO<sub>4</sub>, 7,5 мл ГП «Powhumus»;

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/дм<sup>3</sup>) в соотношении цеолит:HNO<sub>3</sub> → 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/дм<sup>3</sup>) в соотношении цеолит:HNO<sub>3</sub> → 1:10, пропитывается ГП «Powhumus» в концентрации 1 г/дм<sup>3</sup>.

## **2.3. Методы исследования**

### **2.3.1. Метод биотестирования, основанный на регистрации прорастания семян кресс-салата *L. sativum* и учете длин корешков проростков**

Двойной слой фильтровальной бумаги «синяя лента» помещался в чашку Петри и смачивался 5 мл рабочего раствора, после чего в данную чашку высаживалось 20 семян кресс-салата. Чашки с пробами помещались в термостат при температуре 31°C на сутки. Далее велся подсчет проросших семян, и чашки помещались обратно еще на сутки. Другим критерием служила усреднённая длина проростка семян.

### **2.3.2. Оценка влияния исследуемых веществ на морфологические характеристики ряски *L. minor***

В химические стаканы на 50 см<sup>3</sup>, заполненные исследуемыми растворами в количестве 20 – 30 см<sup>3</sup>, помещали по 10 растений ряски с одной развитой и одной развивающейся лопастью. Опытные стаканы помещались на свет (освещенность не менее 1000 лк) при температуре 22 – 25°C. Подсчет количество лопастей у ряски проводили через 10 суток. Контролем в экспериментах служила дехлорированная водопроводная вода.

### **2.3.3. Оценка влияния исследуемых веществ на морфологические характеристики элодеи *E. canadensis***

Основным показателем токсичности в опыте служил линейный рост 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.

#### **2.3.4. Метод биотестирования, основанный на изменении интенсивности флуоресценции хлорофилла клеток водорослей *S. quadricauda***

Методика основана на регистрации 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 (контроль).

Критерием острой токсичности является подавление уровня флуоресценции хлорофилла водорослей или снижение численности клеток водорослей на 50 % и более по сравнению с контролем в течение 72-часовой экспозиции.

Биотестирование проводилось согласно ФР.1.39.2007.03223.

#### **2.3.5. Метод биотестирования, основанный на учете выживаемости инфузорий *P. caudatum***

Методика основана на определении выживаемости парameций (*Paramecium caudatum*) при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с контролем.

Острое токсическое действие исследуемой пробы на парameций определяют по их смертности (летальности) за определенный период экспозиции (24 ч). Критерием острой токсичности служит выживаемость 50 % и менее парameций за 24 часа в исследуемой пробе, при условии, что в контроле выживаемость не ниже 90 %.

Биотестирование проводилось согласно ФР.1.39.2006.02506.

#### **2.3.6. Метод биотестирования, основанный на изменении уровня биолюминесценции бактерий *P. phosphoreum***

Методика определения токсичности по изменению интенсивности бактериальной биолюминесценции основана на установлении 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 билюминометра «Биотокс 10М» (ООО «НЕРА-С», г. Москва, Россия).

### **2.3.7. Метод биотестирования, основанный на изменении скорости пенообразования в дрожжевой суспензии**

Для приготовления реакционной смеси 1,36 г сухих дрожжей *S. cerevisiae* растворяют в 20 мл исследуемого раствора токсиканта, тщательно перемешивают, затем добавляют 0,4 г (2 %) глюкозы. Полученную дрожжевую суспензию разливают в мерные пробирки по 3 мл (рис. 1) и помещают в термостат с температурой 30°C, инкубируют 15 минут, затем определив объем образовавшейся пены, вычисляют скорость ее подъема. По этому показателю оценивают степень ингибирующего или стимулирующего воздействия тестируемого соединения на дрожжи. Контролем служит дрожжевая суспензия, приготовленная на основе водопроводной дехлорированной путем отстаивания воды. Опыт проводят в шести повторностях.

### **2.3.8. Оценка взаимодействия гуминовых препаратов с тяжелыми металлами на основании УФ-спектрофотометрии**

Для оценки взаимодействия гуминовых препаратов с тяжелыми металлами в водных растворах использовался фотометрический метод, основанный на поглощении растворов испытуемых веществ в ультрафиолетовой области спектра, в диапазоне длины волн 200 — 800 нм. Исследования проводились на однолучевом сканирующем спектрофотометре Helios Omega (США).

### **2.3.9. Определение содержания мышьяка в воде методом колориметрии с диэтилдитиокарбаматом серебра в хлороформе**

Метод основан на превращении 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.

### **2.3.10. Определение содержания тяжелых металлов в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии**

Содержание тяжелых металлов в пробах воды определялось согласно ГОСТ 31870-2012.

### **2.3.11. Определение содержания тяжелых металлов в воде методом ионометрии с ионоселективными электродами (Pb, Cd)**

Метод основан на измерении 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).

### **2.3.12. Гравиметрический метод оценки взаимодействия гуминовых препаратов и нефти**

Гравиметрический метод основан на экстракции НП из пробы хлороформом; очистке экстракта от полярных веществ пропусканием его через колонку с сорбентом (оксид алюминия II степени активности, содержащий 3% H<sub>2</sub>O), удалении экстрагента путем его выпаривания и взвешивания остатка для определения суммы нефтепродуктов. В ходе работы отбирали почвенные навески и загрязняли нефтью и мазутом в следующем соотношении: на 5 г почвы 5 мл нефти или мазута. Затем в исследуемые образцы вносили раствор гуминового препарата «Rowhumus» в различных концентрациях. После 30-минутной экспозиции проводили экстракцию нефти из образцов с применением

хлороформа. Полученный экстракт оставляли в бюксах в вытяжном шкафу до полного испарения хлороформа. Далее бюксы взвешивались для определения массы оставшихся в них нефти или мазута, после чего подсчитывалось количество нефти/мазута, перешедших в водную среду.

### **2.3.13. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде методом ИК-спектрометрии**

Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде проводилось согласно ПНД Ф 14.1:2:4.5-95 на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iS10». Метод основан на экстракции эмульгированных и растворенных нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, последующим отделении нефтепродуктов от сопутствующих полярных органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия, и количественном определении нефтепродуктов (НП) по интенсивности поглощения -СН и -СН<sub>2</sub> групп в ИК спектре.

### **2.3.14. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде методом флуориметрии**

Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде проводилось согласно ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Флуориметрический метод измерений массовой концентрации НП основан на их экстракции гексаном из пробы воды, при необходимости очистке экстракта, измерении массовой концентрации НП с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора (ФЛЮОРАТ-02-3М), и вычислении массовой концентрации НП в пробе.

### **2.3.15. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в почве методом флуориметрии**

Определение массовой концентрации нефтепродуктов в почве проводилось согласно ПНД Ф 16.1:2.21-98. Метод основан на экстракции нефтепродуктов из образца гексаном, очистке экстракта методом колоночной

хроматографии с последующим измерением интенсивности флуоресценции очищенного экстракта на анализаторе «ФЛЮОРАТ-02-3М».

### **2.3.16. Определение массовой концентрации фенолов в воде методом флуориметрии**

Определение массовой концентрации фенолов в воде проводилось согласно ПНД Ф 14.1:2:4.182-02. Метод основан на извлечении их из пробы объемом 10–250 мл (в зависимости от концентрации в пробе) бутилацетатом, экстракции в водный раствор гидроксида натрия, подкислении полученного раствора, измерении интенсивности его флуоресценции на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ-02-3М» и автоматическом вычислении массовой концентрации фенолов при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память анализатора.

### **2.3.17. Определение массовой концентрации ПАВ в воде фотометрическим методом**

Определение массовой концентрации ПАВ в воде проводилось согласно ПНД Ф 14.1:2.15-95. Метод основан на образовании окрашенного соединения при взаимодействии анионоактивных веществ с метиленовым синим, экстрагируемого хлороформом.

### **2.3.18. Статистическая обработка данных**

Среднюю квадратичную ошибку среднего арифметического  $S_x$  вычисляли по формулам:

$$x_{cp} = \frac{\sum x_i}{n},$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{\sum (x_i - x_{cp})^2}}{n-1},$$

$$S_x = \frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

Где  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение,  $x_i$  – любая варианта;  $x_{cp}$  – среднее арифметическое.

Для определения достоверности различий между двумя средними арифметическими определяли критерии достоверности:

$$t_d = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{S_{\bar{x}_1}^2 + S_{\bar{x}_2}^2}},$$

$t_d$  сравнивали с табличным значением критерия Стьюдента  $t_{St}$  для уровня значимости  $p \leq 0,05$  и для  $n_k + n_o - 2$  степеней свободы ( $t_d \geq t_{St}$ ). Полученные результаты исследований статистически обрабатывали с использованием пакета программ *Microsoft Excel 2010*. Все эксперименты проводили в 5 независимых опытах. В каждом опыте было 3 параллельных повторности. В таблицах и на рисунках представлены средние значения величин и средние квадратические ошибки. Различия считали достоверными при уровне значимости  $p \leq 0,05$  (Гланц, 1998).

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ГП, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ЦЕОЛИТОВ, НА ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ

В ходе первого этапа работы оценивали влияние товарных гуминовых препаратов (ГП) в диапазоне концентраций 0,1-10 г/дм<sup>3</sup> на семена кресс-салата. Результаты биотестирования, представлены на рисунке 1:

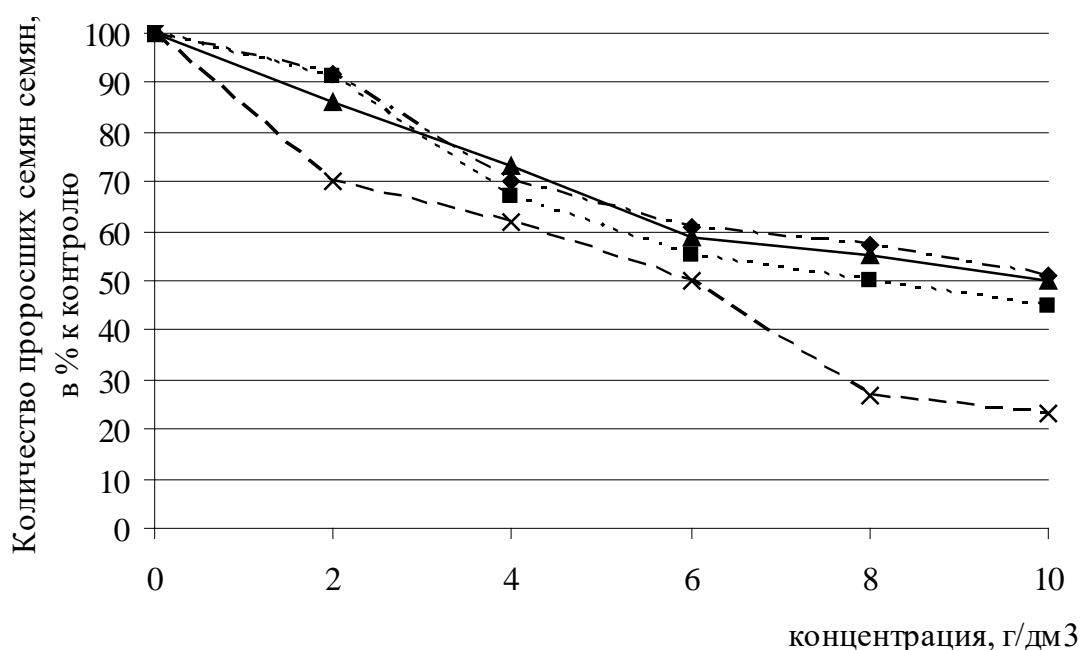


Рисунок 1. Влияние различных концентраций ГП на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

- Powhumus
- Лигногумат
- . . . Гумат-80
- — — ГУМЭЛ

Все исследованные препараты гуминовых веществ (Powhumus, Лигногумат, Гумат-80, ГУМЭЛ) не оказывали негативного влияния на прорастание семян в концентрациях от 0,1 до 2 г/дм<sup>3</sup>. Вместе с тем при содержании выше 2 г/дм<sup>3</sup> наблюдали снижение количества проросших семян кресс-салата. Впрочем, даже при концентрации ГП 9 г/дм<sup>3</sup> проросло

50,2±4,8% семян. Опираясь на полученные результаты, в дальнейшей работе использован диапазон концентраций от 0,1 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

Провели испытания на токсичность гумата, изготовленного из шелухи кедровых орехов и гречи в соотношении 1:1 (Гумат КГ) (рис. 2, 3). Гумат предоставлен ООО «Биотехмаркет». Биотестирование проводилось также в отношении семян кресс-салата.

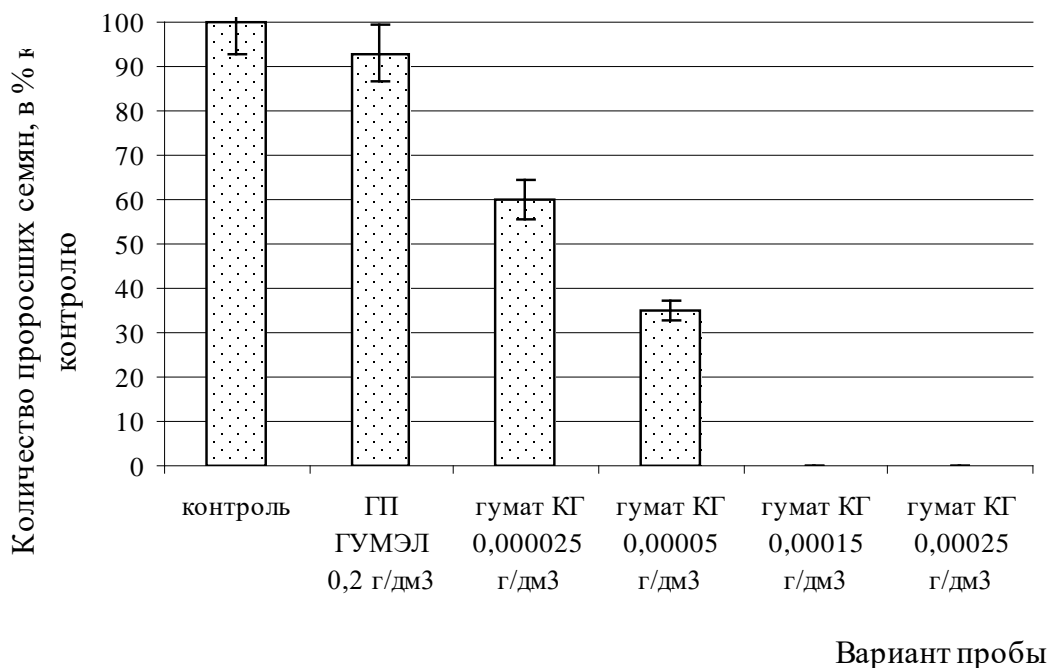


Рисунок 2. Влияние гуматов ГУМЭЛ и КГ на проращивание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода)

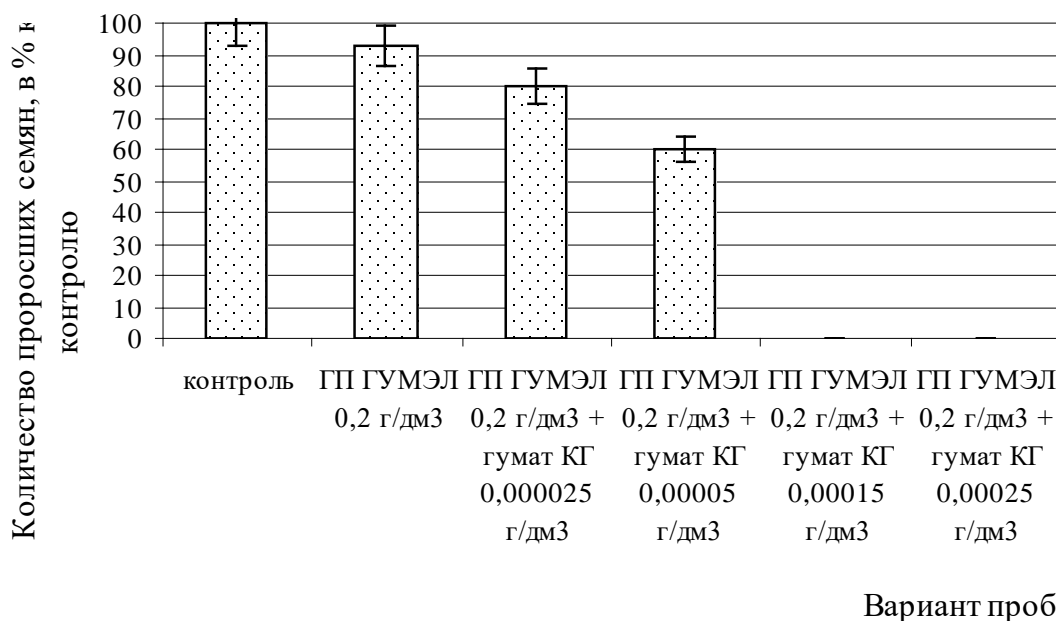


Рисунок 3. Совместное влияние гуматов ГУМЭЛ и КГ на прорастиание семян кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода).

Как видно из графиков, в пробах с гуматом КГ в концентрациях 0,00015 и 0,00025 мг/дм<sup>3</sup> прорастиание не наблюдается. Ситуацию не исправляет и применение гумата ГУМЭЛ совместно с гуматом КГ. Этот факт можно объяснить высоким содержанием терпенов (гумат был получен из скорлупы кедровых орехов).

На третьи сутки проведения опыта производился замер длин корешков проростков.

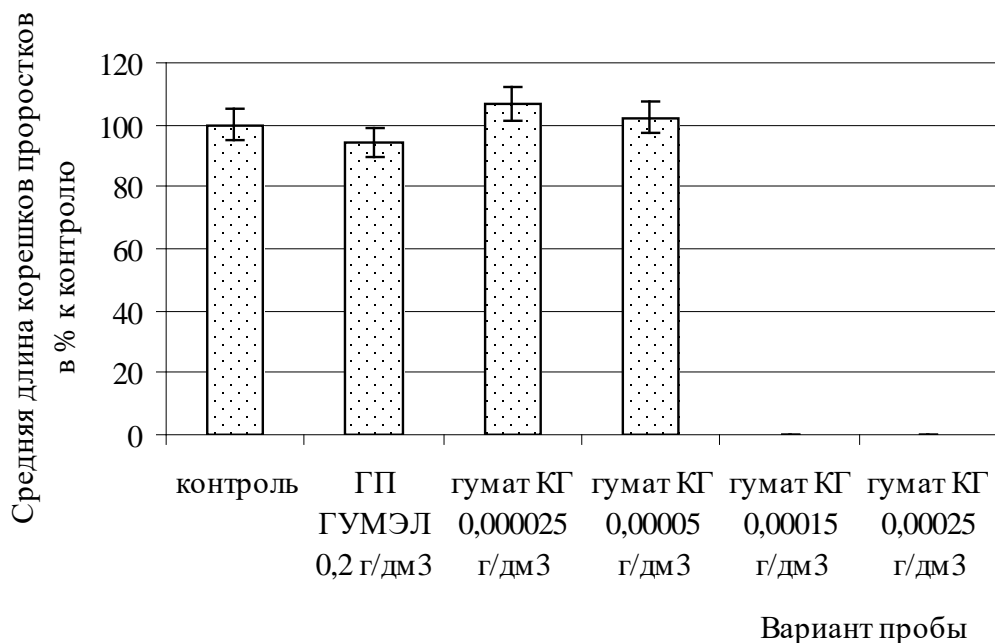


Рисунок 4. Влияние гуматов ГУМЭЛ и КГ на рост корешков проростков кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода).

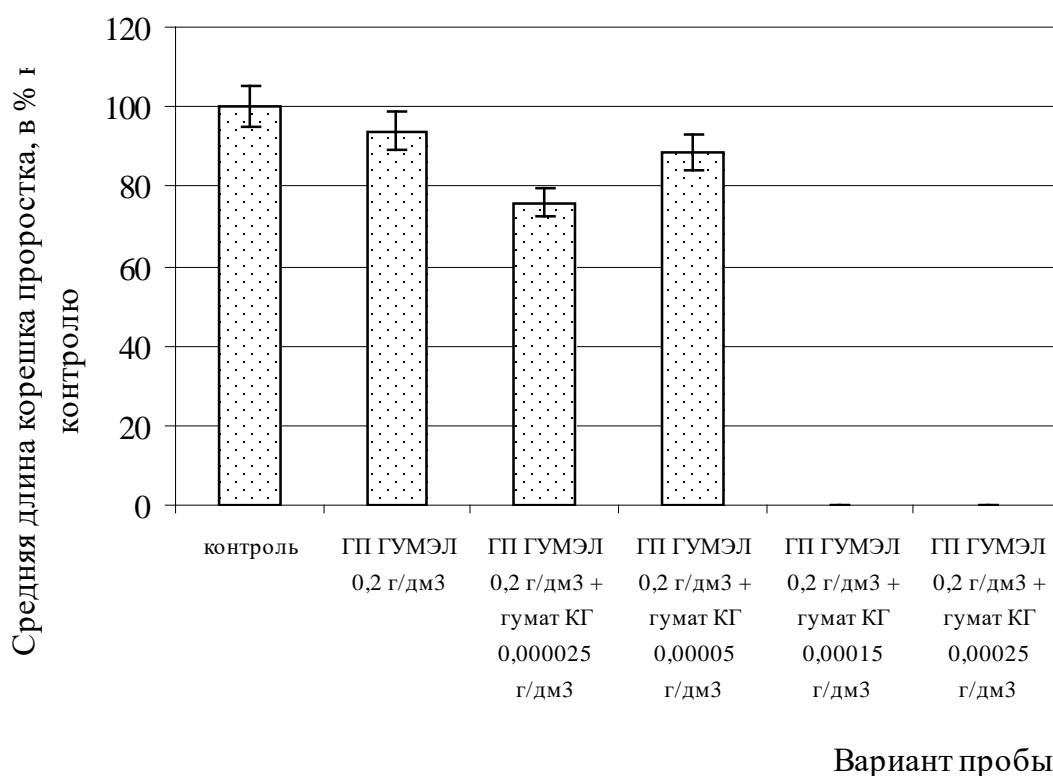


Рисунок 5. Влияние гуматов ГУМЭЛ и КГ на рост корешков проростков кресс-салата (в % к контролю – дехлорированная вода).

Распределение проб на графике осталось практически таким же, что и в случае с проращиванием семян. Однако, наблюдался небольшой стимулирующий

эффект на рост корешков в случае применения гумата КГ в концентрациях 0,000025 и 0,00005 мг/дм<sup>3</sup>.

В целом, можно судить о некоторой степени токсичности гумата, изготовленного из отходов гречи и кедров по отношению к росту проростков кресс-салата, т.к. при сравнительно малых концентрациях (0,00015 и 0,00025 мг/дм<sup>3</sup>) происходило полное подавление прорастания семян кресс-салата.

Далее провели токсикологические исследования гуминовых препаратов из лигниносодержащих отходов ОАО «Байкальский ЦБК» предоставленных ООО «Биотехмаркет» (лигногуматы) в диапазоне концентраций от 0,5 до 2 г/дм<sup>3</sup>. Токсического воздействия на тест-объекты не выявлено (рис. 6).

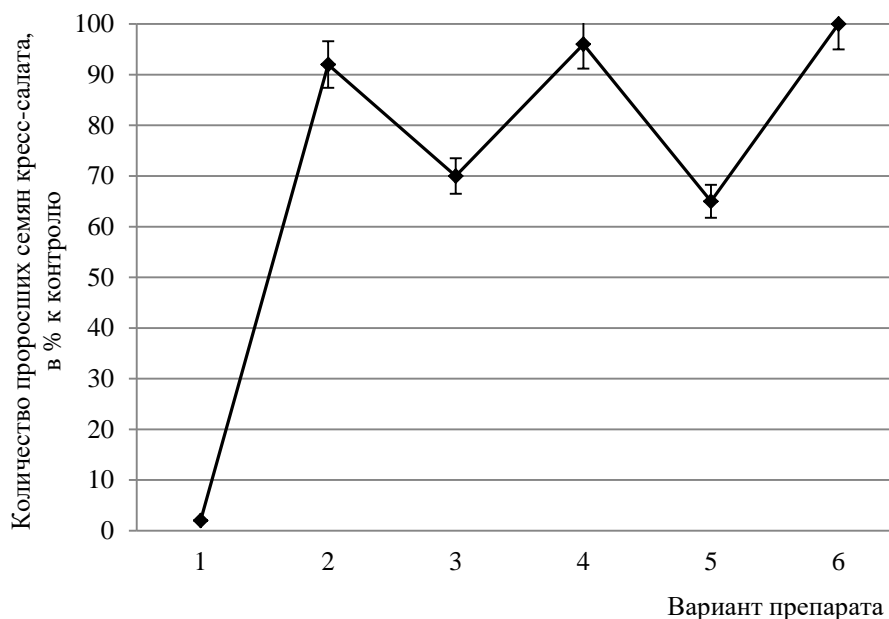


Рисунок 6. Влияние лигногуматов на прорастание семян кресс-салата (в % к контролю – лигнин).

1. Лигнин (контроль);
2. Лигногумат партия 1 (отходы БЦБК);
3. Лигногумат партия 2 (отходы БЦБК);
4. Лигногумат неактивированный
5. Лигногумат активированный
6. Вода

Из полученных результатов следует, что разработанная технология физико-химической активации лигнинсодержащего сырья позволяет получить нетоксичные препараты гуминовых веществ. В свою очередь, получаемые препараты в исследованном диапазоне концентраций могут быть использованы для детоксикации и ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами и нефтепродуктами.

## ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ДЕТОКСИКАЦИИ ГП ЭКОТОКСИКАНТОВ

### 4.1. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для тест-объектов

#### 4.1.1. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для семян кресс-салата *L. Sativum*

Результаты опытов по выяснению влияния ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для семян кресс-салата показаны на рисунке 7.

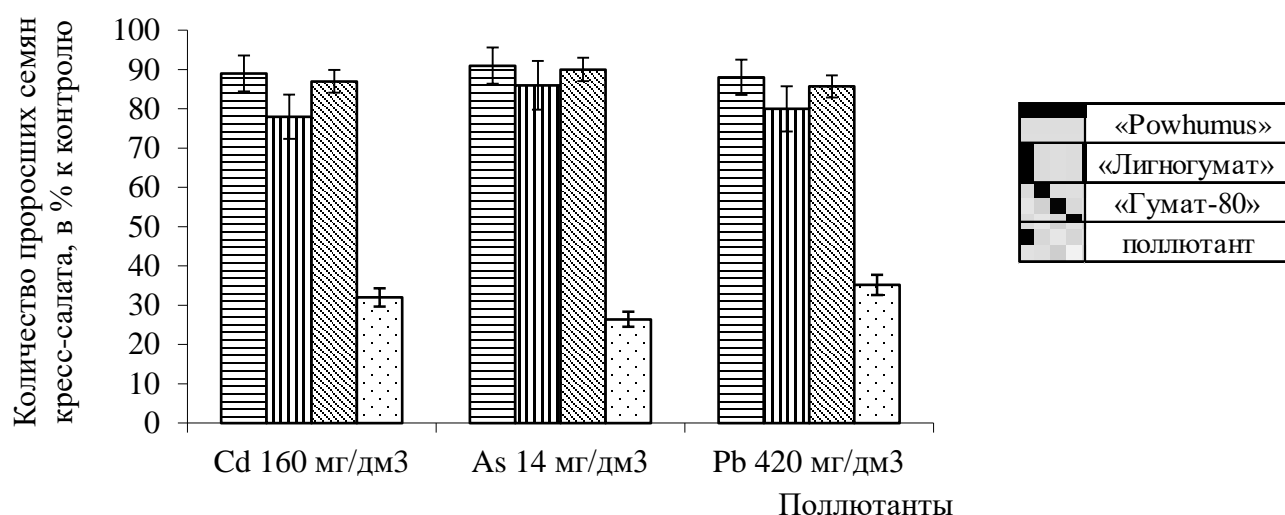


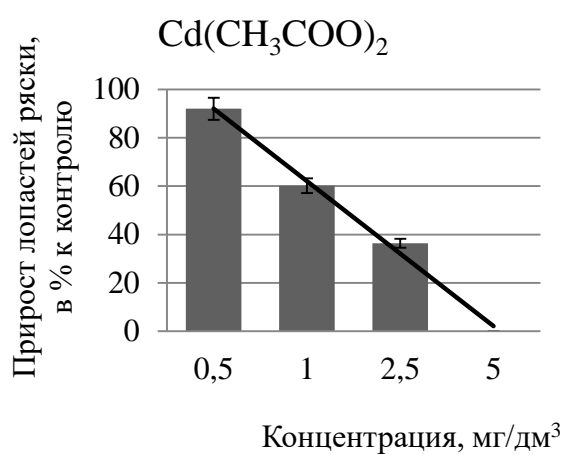
Рисунок 7. Совместное влияние различных загрязняющих агентов и ГП на прорастание семян кресс-салата (в процентах к контролю – дехлорированная вода)

Из рисунка 7 можно увидеть, что наименьшая степень прорастания, и, следовательно, большая степень токсичности показана в варианте с использованием соли мышьяка. Результаты по степени снижения токсического эффекта от загрязнения солями кадмия, мышьяка и свинца для гуминовых препаратов «Ровhumus» и «Гумат-80» практически одинаковы (различия в пределах ошибки). Результаты детоксикации проб с использованием

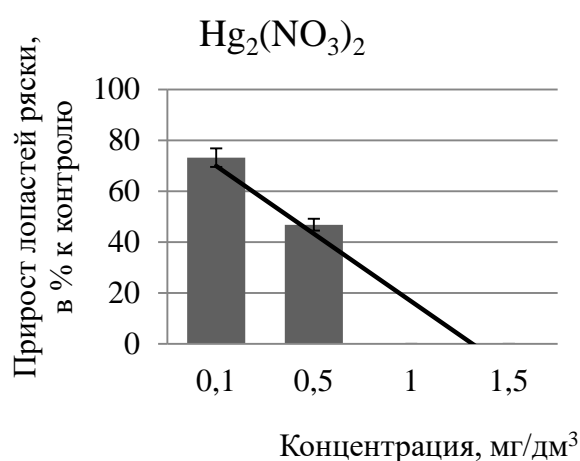
приведенных загрязняющих агентов для гуминового препарата «Лигногумат» ниже в случае загрязнения уксуснокислым кадмием, и, напротив, практически не отличаются от результатов для препаратов «Ровhumus» и «Гумат-80» в случае загрязнения солями мышьяка и свинца.

#### 4.1.2. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для ряски

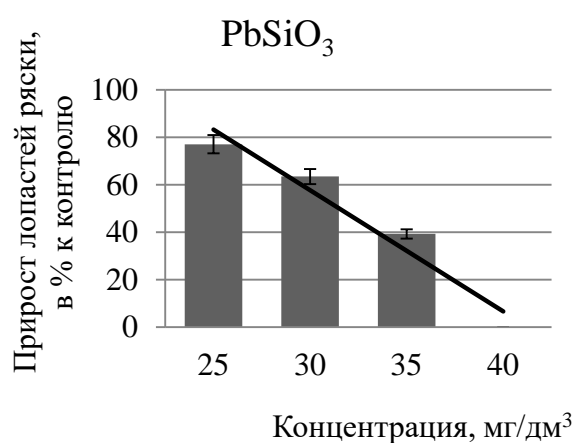
Результаты биотестирования растворов солей тяжелых металлов с использованием ряски представлены на рисунке 8 (А-Г).



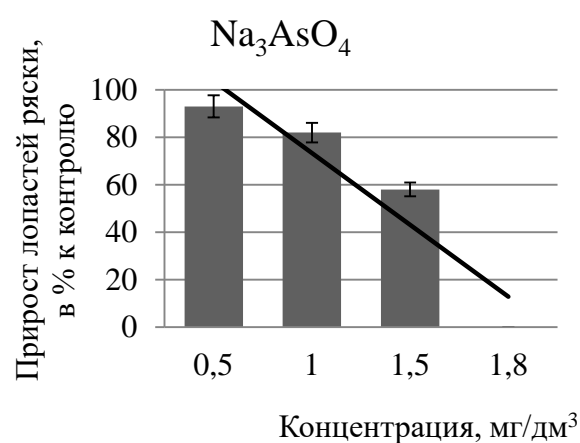
**А**



**Б**



**В**



**Г**

Рисунок 8. Влияние различных концентраций растворов тяжелых металлов и мышьяка на изменение количества лопастей ряски (прирост в % к контролю - дехлорированная вода).

В таблице 2 представлены результаты проведения опытов по снижению токсичности загрязнения солями тяжелых металлов и мышьяка для растений ряски. Гуминовые препараты взяты в концентрации 0,5 г/дм<sup>3</sup>, т.к. данная концентрация является нетоксичной в отношении растений ряски. Исследованные ГП значительно снижали токсическое действие поллютантов на растения ряски.

Таблица 2 - Совместное влияние растворов ГП и солей тяжелых металлов и мышьяка на изменение количества лопастей ряски (прирост по отношению к контролю, %)

Токсикант \ ГП	Ровhumus	Лигногумат	Гумат-80
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2,5 мг/дм <sup>3</sup>	92,1±9,1	90,2±8,9	93,4±9,4
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,5 мг/дм <sup>3</sup>	85,3±8,6	79,2±8,0	82,8±8,1
$\text{PbSiO}_3$ 35 мг/дм <sup>3</sup>	95,3±9,5	80,3±8,5	90,1±9,0
$\text{Na}_3\text{AsO}_4$ 1,5 мг/дм <sup>3</sup>	97,7±9,3	90,7±9,1	93,5±9,5

### 4.1.3. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для элодеи

Результаты биотестирования растворов солей тяжелых металлов с использованием элодеи представлены на рисунке 9 (А-Г).

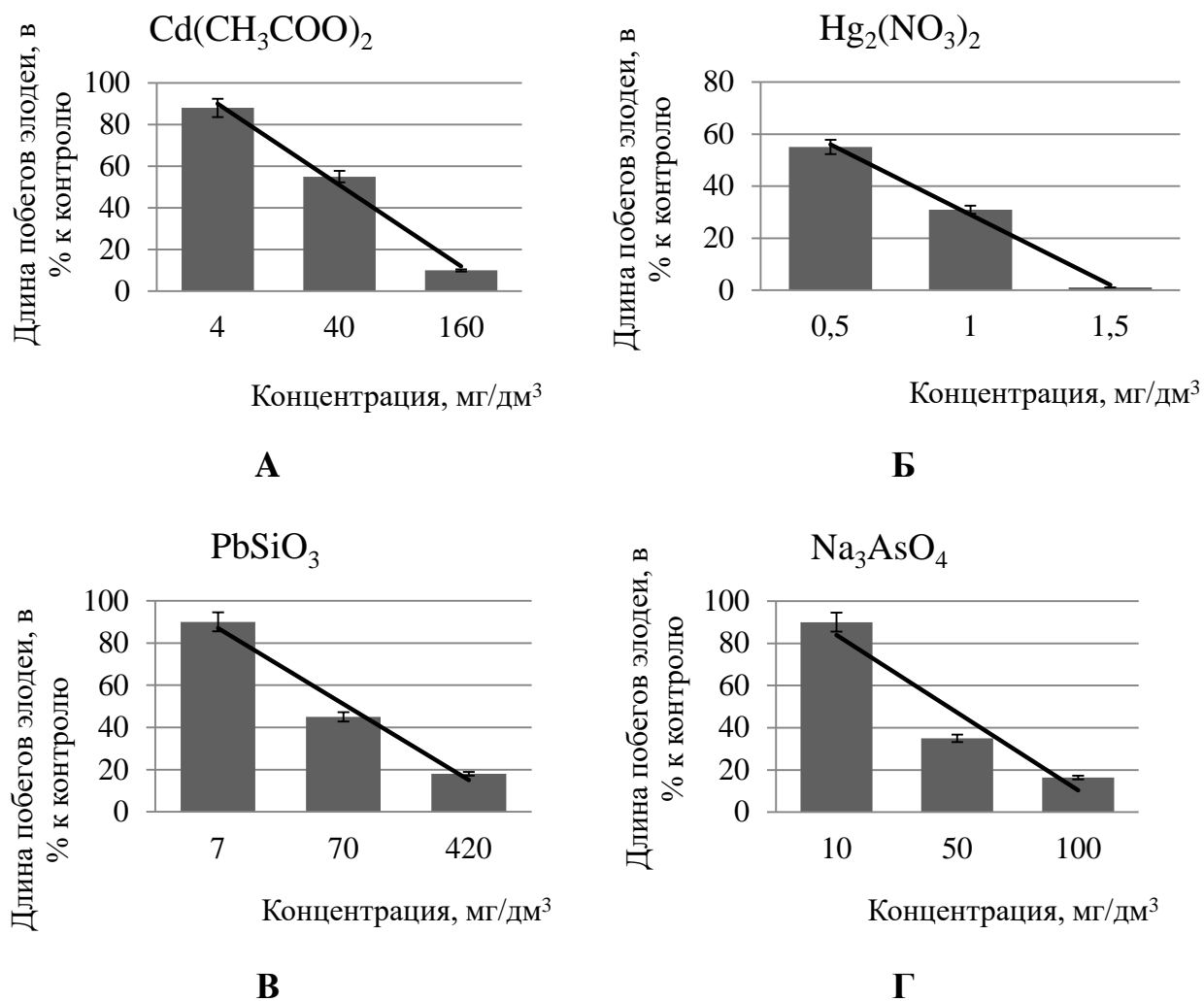


Рисунок 9. Влияние различных концентраций растворов тяжелых металлов и мышьяка на изменение длины побегов элодеи (прирост в % к контролю - дехлорированная вода).

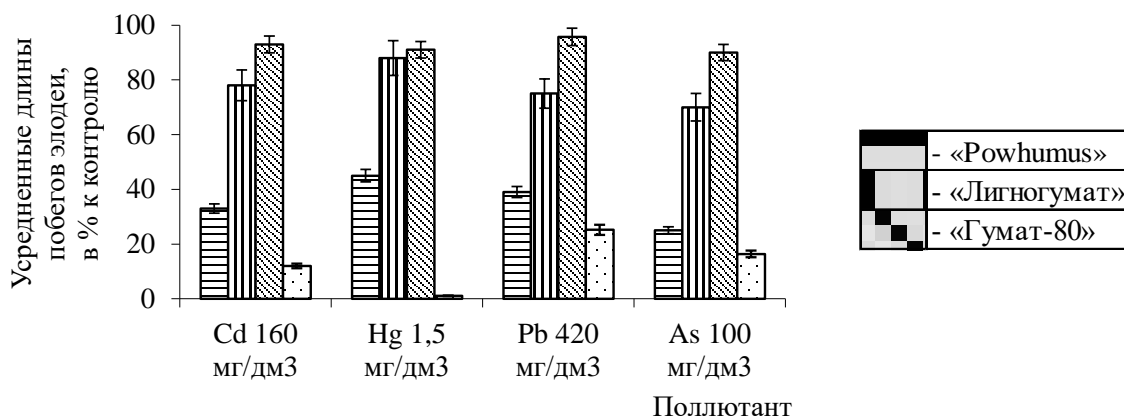


Рисунок 10. Совместное влияние растворов ГП и солей тяжелых металлов и мышьяка на изменение длины побегов элодеи (прирост по отношению к контролю, %)

Результаты опытов по снижению токсического эффекта солей тяжелых металлов и мышьяка на элодею, представленные на рисунке 10, показывают, что исследованные ГП значительно снижали токсическое действие поллютантов на растения ряски.

#### 4.1.4. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для водорослей *S. Quadricauda*

При постановке опытов по выявлению влияния ГП на растворы солей тяжелых металлов были получены результаты, отраженные на рисунке 11.

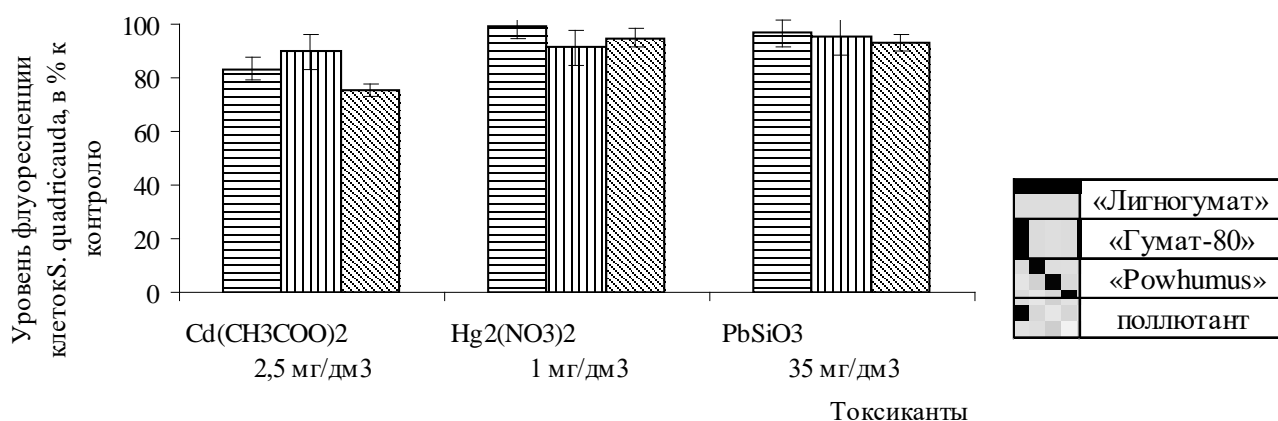


Рисунок 11. Совместное влияние препаратов гуминовых веществ и растворов поллютантов на флуоресценцию клеток водорослей *S. quadricauda* (в процентах к контролю - дехлорированная вода).

Как видно из рисунка 11, различия между действием всех трех гуминовых препаратов незначительны и находятся в пределах стандартного отклонения. Все рассмотренные ГП значительно снижали токсичность представленных растворов солей тяжелых металлов.

Результаты опытов по выявлению совместного влияния ГП Powhumus и растворов  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  на флуоресценцию клеток водорослей *S. quadricauda* представлены на рисунке 12.

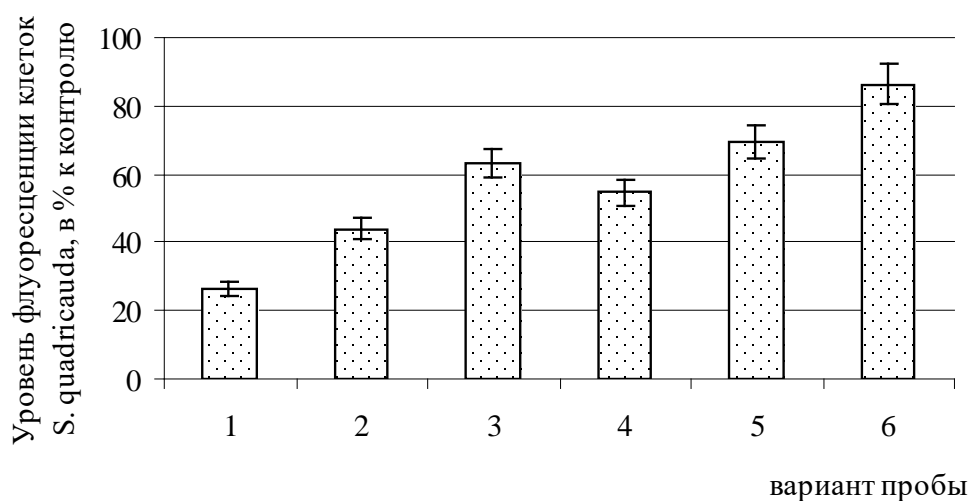


Рисунок 12. Совместное влияние ГП Powhumus и растворов  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  на флуоресценцию клеток водорослей *S. quadricauda* (в % к контролю – дехлорированная вода).

1.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,8 мг/дм<sup>3</sup>;
2.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,8 мг/дм<sup>3</sup> + «Powhumus» 0,01 г/дм<sup>3</sup>;
3.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,8 мг/дм<sup>3</sup> + «Powhumus» 0,05 г/дм<sup>3</sup>;
4.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,5 мг/дм<sup>3</sup>;
5.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,5 мг/дм<sup>3</sup> + «Powhumus» 0,01 г/дм<sup>3</sup>;
6.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  1,5 мг/дм<sup>3</sup> + «Powhumus» 0,05 г/дм<sup>3</sup>.

Как видно из рисунка 12, концентрации арсената натрия 1,8 и 1,5 мг/дм<sup>3</sup> подавляли уровень флуоресценции хлорофилла более чем на 30% (уровень флуоресценции хлорофилла составил 26,4±3,2% и 54,5±6,1% соответственно).

Powhumus в концентрации  $0,05 \text{ г/дм}^3$  снижал токсичность проб на  $36,7 \pm 3,9\%$  и  $31,8 \pm 3,4\%$  соответственно.

#### 4.1.5. Влияние ГП на токсичность мышьяка для бактерий *P. Phosphoreum*

При проведении экспериментов по влиянию ГП в концентрации  $0,2 \text{ г/дм}^3$  на токсичность растворов арсената натрия для бактерий *P. phosphoreum* получены результаты, отображенные на рисунке 13. Концентрация арсената натрия составляла  $20 \text{ мг/дм}^3$ , т.к. она является остро токсичной для данного метода биотестирования.

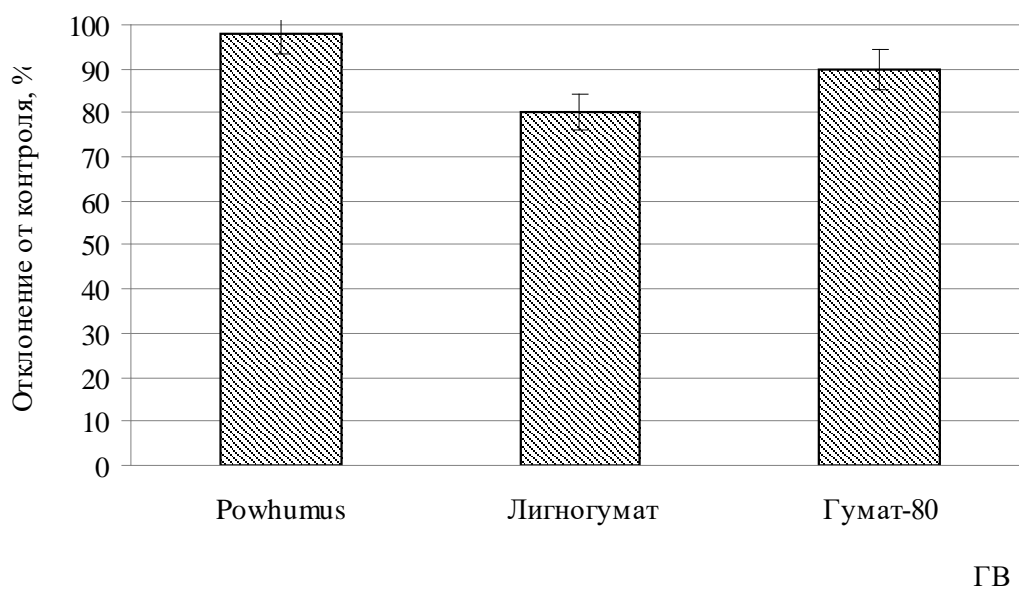


Рисунок 13. Совместное влияние растворов  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  и ГП на биолюминесценцию бактерий *P. phosphoreum* относительно контроля – дехлорированная вода (отклонение от контроля, %)

Из представленного графика видно, что наибольшую эффективность в элиминировании токсического эффекта мышьякового загрязнения для данного метода биотестирования показали гуминовые препараты Powhumus и Гумат-80, хотя и ГП Лигногумат также довольно сильно снижал токсичность данного поллютанта.

#### 4.1.6. Влияние ГП на токсичность тяжелых металлов и мышьяка для дрожжей *S. cerevisiae*

Провели исследования токсичности различных концентраций солей тяжелых металлов и мышьяка ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{PbSiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ) методом учета прироста высоты пены в дрожжевой суспензии *Saccharomyces cerevisiae* (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние концентрации токсиканта на степень пенообразования в дрожжевой суспензии

Токсикант	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>	Прирост высоты столбика пены к контролю, %
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4	97,3±9,6
	40	67,1±6,7
	160	32,0±3,1
$\text{PbSiO}_3$	7	80,0±8,1
	70	67,2±6,6
	420	35,2±3,3
$\text{Na}_3\text{AsO}_4$	3,5	73,3±7,4
	7	46,4±4,5
	14	26,4±2,5

Результаты опытов по снижению токсичности рассматриваемых загрязнителей отражены на рисунке 14.

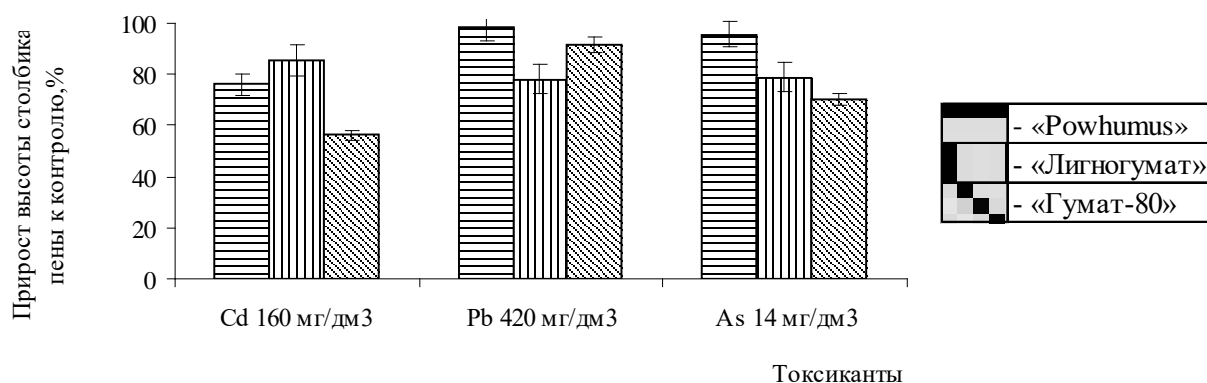


Рисунок 14. Совместное влияние препаратов гуминовых веществ и растворов токсикантов на прирост пены в дрожжевой суспензии, в процентах к

контролю (контролем служит дрожжевая суспензия, приготовленная на основе водопроводной дехлорированной воды).

Наибольшая степень детоксикации наблюдалась в опытах с использованием соли свинца ( $PbSiO_3$ ) в качестве загрязняющего агента. Наиболее эффективным в отношении солей свинца и мышьяка ( $Na_3AsO_4$ ) оказался гуминовый препарат «Ровhumus». В варианте опытов с применением соли кадмия ( $Cd(CH_3COO)_2$ ) самую высокую степень детоксикации показал препарат «Лигногумат».

#### 4.1.7. Влияние ГП на токсичность существующего загрязнения почвы мышьяком

Результаты биотестирования образцов почвы с территории Ангарского металлургического завода (АМЗ) с использованием метода учета прорастания семян кресс-салата представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Влияние образцов почвы из окрестностей АМЗ, содержащих мышьяк, на прорастание семян кресс-салата (процент прорастания семян по отношению к контролю)

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

Как видно из таблицы, острой токсичностью для использованного биотеста обладают образцы почвы, отобранные на расстоянии 50, 100, 150 м от свалки арсенопиритовых огарков.

На тестовой площадке, располагающейся на удалении 150 м от свалки арсенопиритовых огарков, проводилась обработка почвы ГП ГУМЭЛ в концентрации 0,5 и 1,5 г/дм<sup>3</sup>, а также известковым молочком. Результаты отображены на рисунке 15.

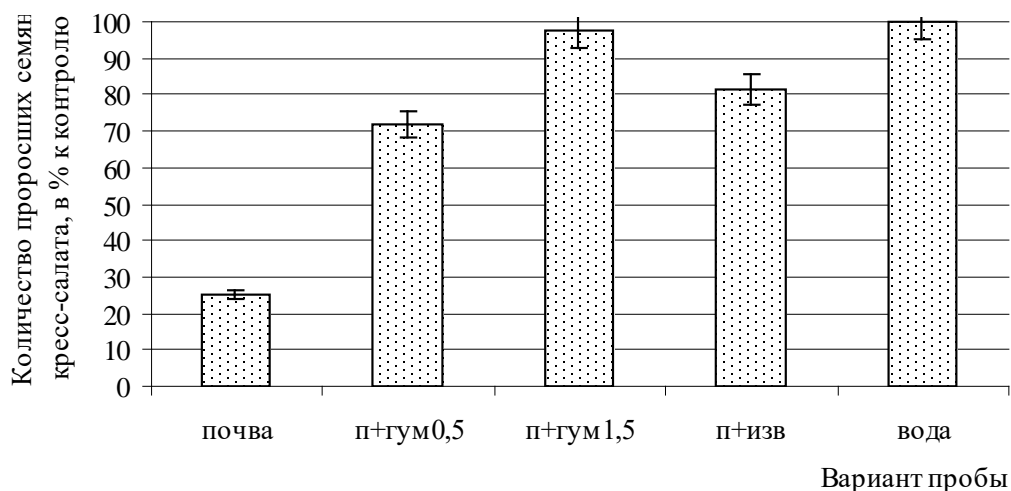


Рисунок 15. Влияние различных проб почвы с тестовой площадки на прорастание семян кресс-салата (в процентах к контролю - дехлорированная вода).

Как видно из графика, обработка почвы ГП в концентрации 1,5 г/дм<sup>3</sup> показала наибольшую эффективность в элиминировании токсичности мышьякового загрязнения - количество проросших семян относительно контроля составило 97,4±9,8%.

#### 4.1.8. Влияние ГП на токсичность существующего загрязнения почвы свинцом

Провели биотестирование проб почвы из окрестностей г. Свирска, загрязненных свинцом:

1. садоводство Астра / 100 м от трубы восстановительной печи (новой);
2. садоводство Астра / 200 м от трубы восстановительной печи (новой);
3. садоводство Астра / 300 м от трубы восстановительной печи (новой);
4. 50 м от печи плавления свинца (старой);
5. 100 м от печи плавления свинца (старой);
6. 500 м от печи плавления свинца (старой).

Были сделаны водные вытяжки из представленных почвенных образцов. Далее производилось высаживание семян кресс-салата в чашки Петри с использованием полученных вытяжек (рис. 16).

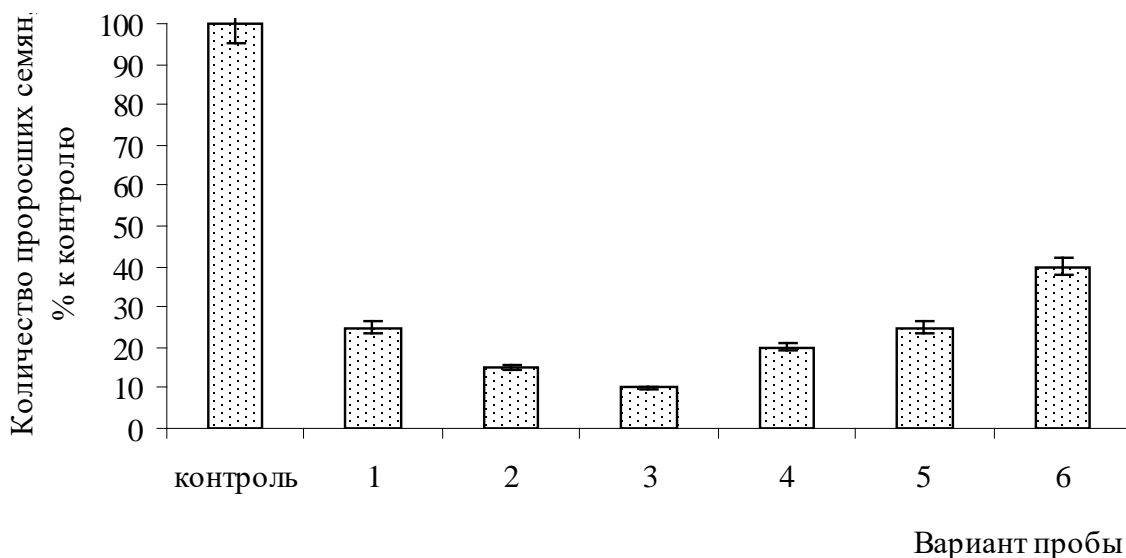


Рисунок 16. Влияние различных вариантов проб на прораствание семян кресс-салата (в процентах к контролю – дехлорированная вода)

Как видно из графика, наименьшую степень прораствания показала проба номер 3, что может означать влияние розы ветров на распространение загрязнения – возможно, на расстоянии 300 м от трубы находится очаг оседания загрязняющего агента. Старое же загрязнение (пробы 4-6), характеризуются уменьшением токсичности по мере удаления от источника загрязнения (старая печь плавления свинца).

На следующем этапе в опыте исследовали варианты проб почвы с участков, где проводилась обработка ГП ГУМЭЛ в концентрации 1,5 г/дм<sup>3</sup>:

1. Садоводство Багульник
2. Садоводство Астра
3. Макарьевская школа (1)
4. Макарьевская школа (2)

При учете количества проросших семян получили следующие результаты (рис. 17):

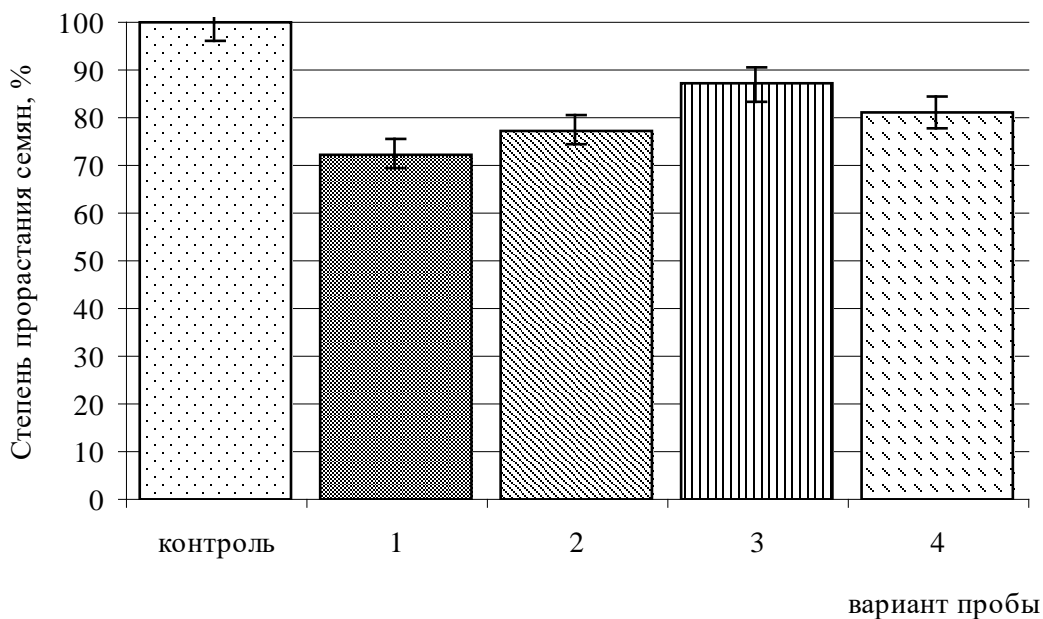
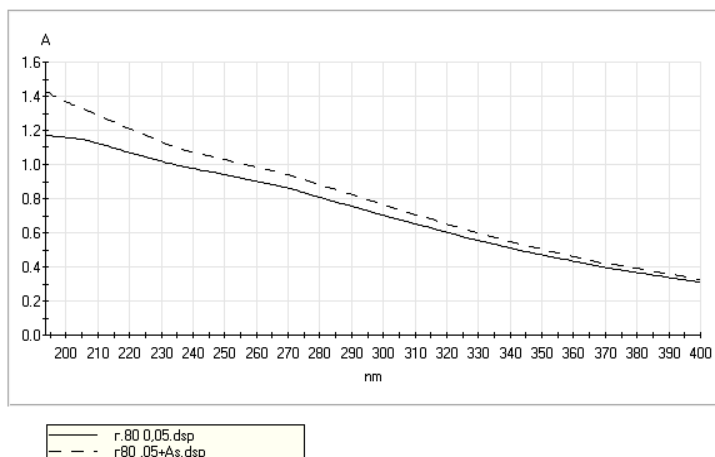


Рисунок 17. Влияние различных вариантов проб на прорастание семян кресс-салата (в процентах к контролю – дехлорированная вода)

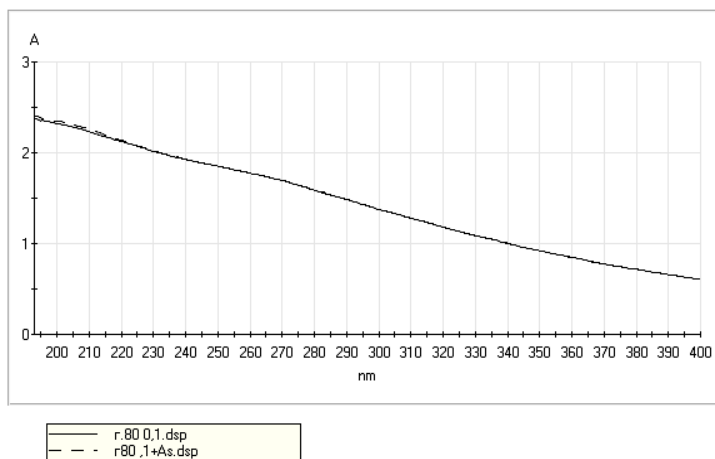
Как видно из рисунка наибольшая степень прорастания относительно контроля наблюдалась в варианте опыта с пробами почвы с контрольного участка «Макарьевская школа» ( $87,1 \pm 8,6\%$ ). Наименьшая степень прорастания выявлена в опыте с пробами почвы из садоводства Астра ( $72,5 \pm 7,4\%$ ).

## 4.2. Возможные механизмы детоксикации мышьяка ГП

На следующем этапе работы проводили анализ взаимодействия ГП с мышьяком (натриевая соль мышьяковистой кислоты в концентрации  $1 \text{ мг/дм}^3$ ). Сначала осуществили подбор концентраций ГП, которые не превышали разрешающей способности прибора ( $0,05$  и  $0,1 \text{ г/дм}^3$ ).



**А**



**Б**

Рисунок 18. Взаимодействие в растворе ГП Гумат-80 и арсената натрия (концентрации ГП  $0,05 \text{ г/дм}^3$  - сверху и  $0,1 \text{ г/дм}^3$  - снизу)

As –  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ;

г.80 – Гумат-80;

Как видно из рисунка 18, различие оптических плотностей растворов неясно, что нельзя с уверенностью интерпретировать как показатель активного комплексообразования при данных концентрациях препарата Гумат-80.

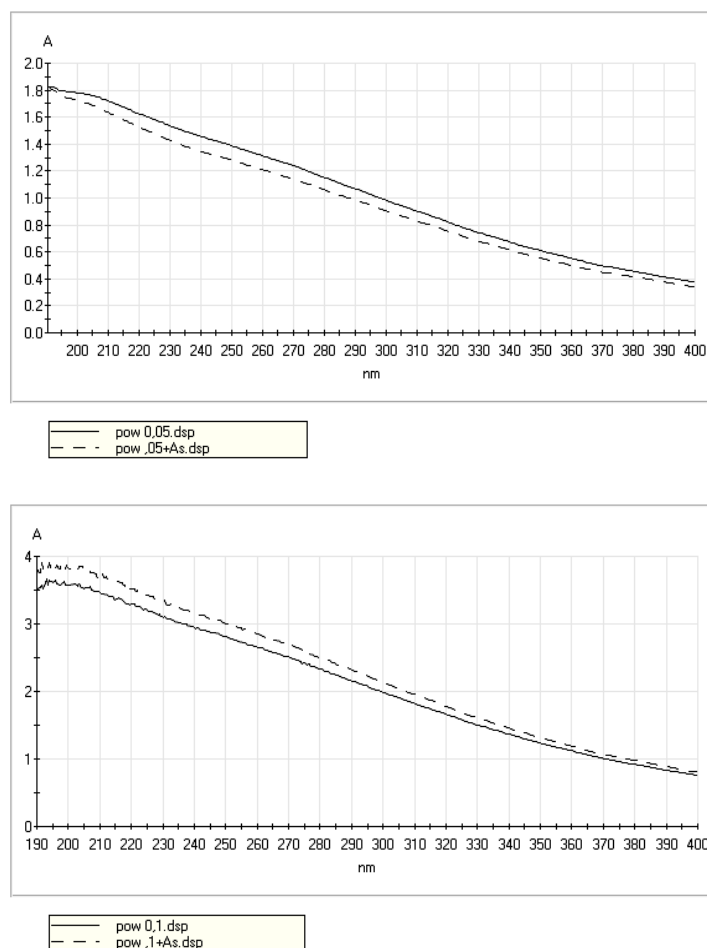


Рисунок 19. Взаимодействие в растворе ГП Powhumus и арсената натрия (концентрации ГВ 0,05 г/дм<sup>3</sup> - сверху и 0,1 г/дм<sup>3</sup> - снизу)

As – Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>;

Pow – Powhumus;

Из данных, представленных на рисунке 19, видно, что при взаимодействии ГП Powhumus в концентрации 0,1 г/дм<sup>3</sup> происходило увеличение оптической плотности раствора, что может свидетельствовать о происходящих процессах комплексообразования между ГП и мышьяком, находящимся в растворе.

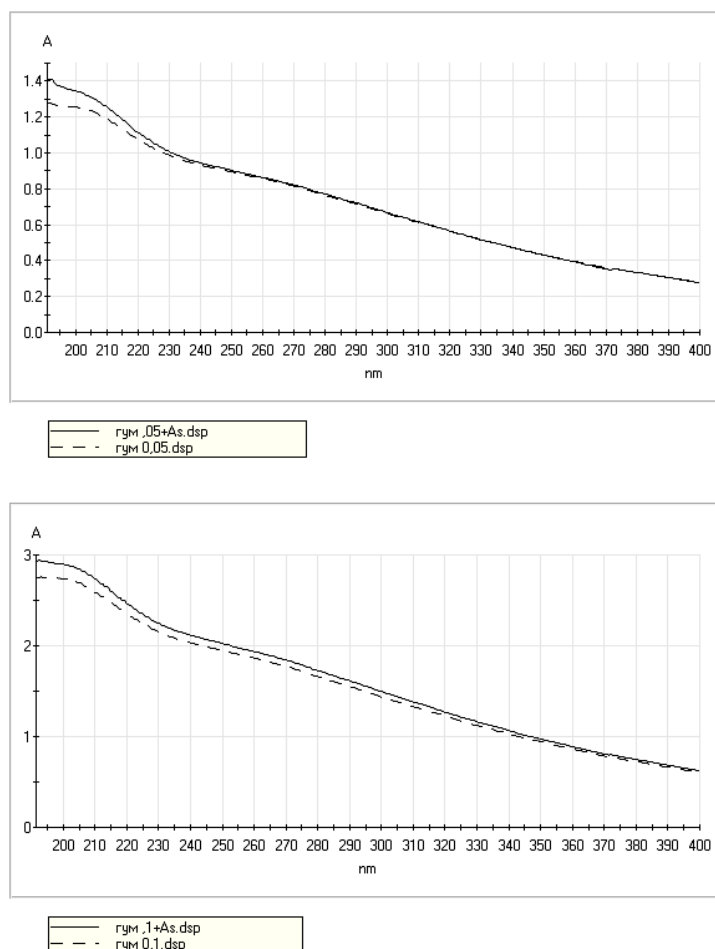


Рисунок 20. Взаимодействие в растворе ГП ГУМЭЛ и арсенита натрия (концентрации ГП 0,05 г/дм<sup>3</sup> - сверху и 0,1 г/дм<sup>3</sup> - снизу)



гум – ГУМЭЛ.

На графиках можно увидеть, что при взаимодействии гуминового препарата ГУМЭЛ с солью мышьяка (арсенат натрия) повышается оптическая плотность раствора, что, в свою очередь, может свидетельствовать о процессах комплексообразования с участием рассматриваемых веществ. Обе концентрации ГП ГУМЭЛ показали небольшое повышение оптической плотности раствора.

Из полученных результатов следует, что препараты гуминовых веществ обладают макролигандными свойствами и способны образовывать комплексные соединения с мышьяком, снижая, таким образом, его токсичность для живых организмов.

### 4.3. Элиминирование ГП углеводородов нефти из различных сред

Детоксицирующий эффект ГП в отношении нефтяного загрязнения почвы оценивали по степени десорбции нефти с почвенного субстрата, которую определяли при помощи гравиметрического метода.

В ходе работы отбирали почвенные навески (луговая почва) и вносили в них нефть в соотношении: 5 мл нефти на 5 г почвы. Затем в исследуемые образцы вносили растворы гуминовых препаратов в различных концентрациях. После 30-минутной экспозиции проводили экстракцию нефти из экспериментальных образцов с применением хлороформа. Полученный экстракт оставляли в бюксах в вытяжном шкафу до полного испарения хлороформа. Далее бюксы взвешивали для определения количества нефти, оставшейся в пробах, а также количества нефти, перешедшей в водную фазу.

На первом этапе проводили работу по возможности использования гуминовых веществ для десорбции нефти с модельных образцов почвы. Исследовали эффективность десорбции нефти с использованием гуминовых препаратов: Гумат-80, ГУМЭЛ, Rowhumus в диапазоне концентраций 0,1-7 г/дм<sup>3</sup>.

В варианте с гуминовым препаратом Гумат-80 выявлено, что наиболее эффективно с модельных образцов смывалась нефть при концентрации 0,5-0,6 г/дм<sup>3</sup>. При данной концентрации степень десорбции нефти относительно контроля составила  $32 \pm 5,1\%$  (рис. 21).

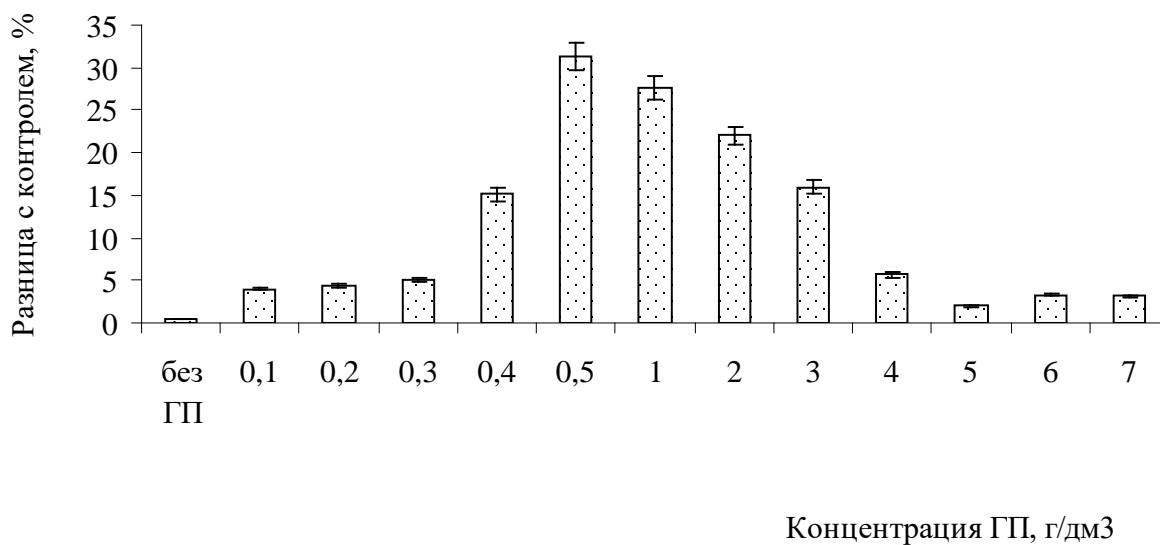


Рисунок 21. Степень десорбции нефти относительно контроля при использовании ГП Гумат-80 (различия в весе экстракта из пробы с контролем,%)

Эффективность препарата ГУМЭЛ была максимальной при концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> ( $15 \pm 7,5\%$ ).

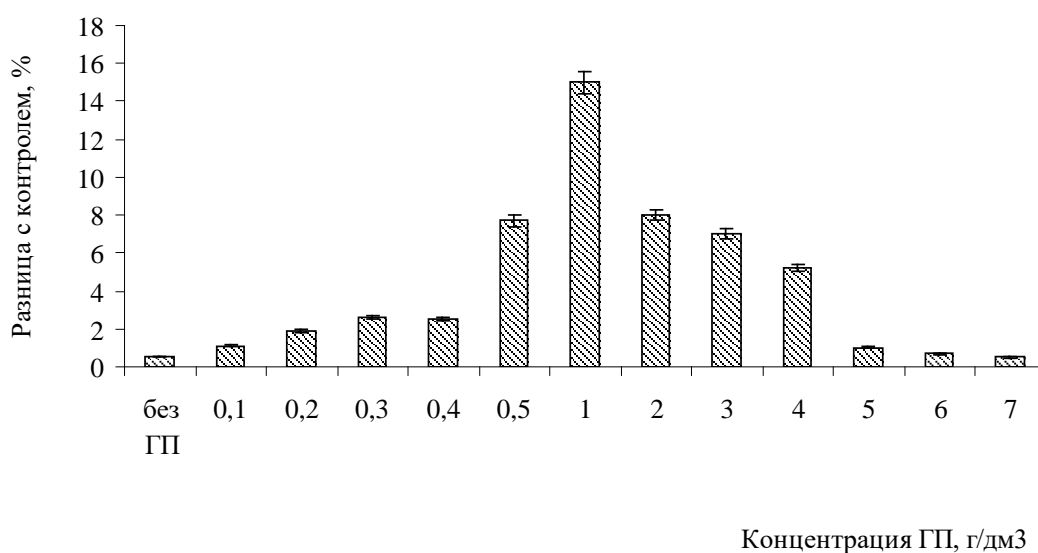


Рисунок 22. Степень десорбции нефти относительно контроля при использовании ГП ГУМЭЛ (различия в весе экстракта из пробы с контролем,%)

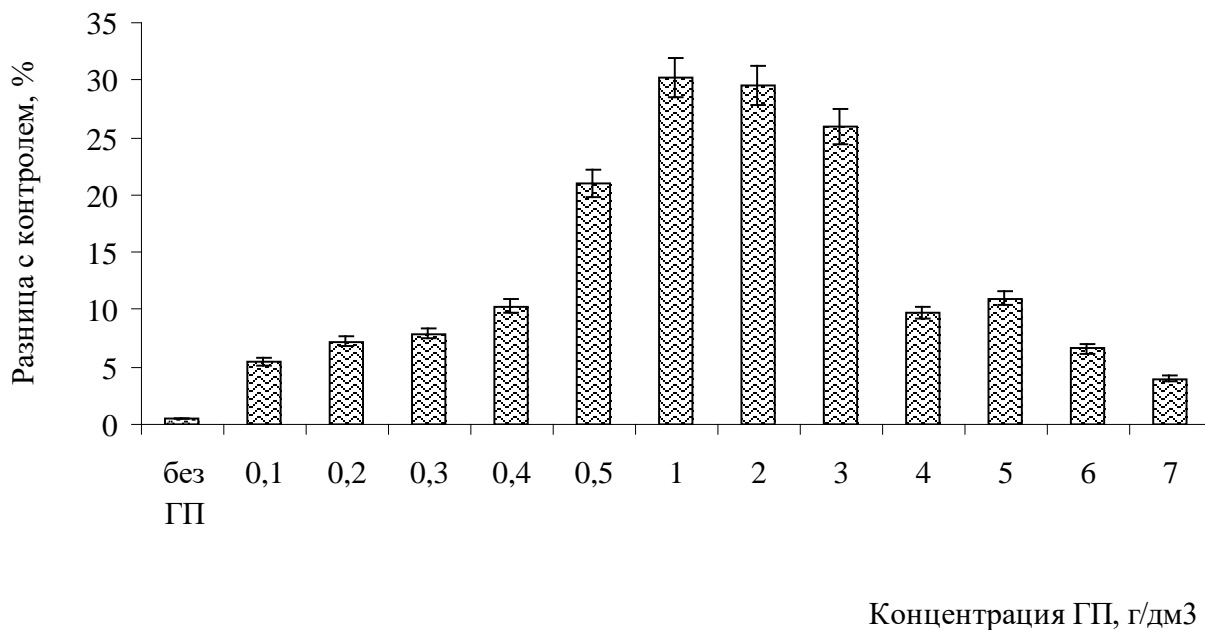


Рисунок 23. Степень десорбции нефти относительно контроля при использовании ГП Rowhumus (различия в весе экстракта из пробы с контролем,%)

Как показано на рисунке 23, наибольшая степень десорбции нефти с почвенного субстрата с использованием ГП Rowhumus наблюдалась при концентрации 1-2 г/дм<sup>3</sup> (38±5,8%).

Полученные в ходе работы данные свидетельствуют о том, что наибольшая степень десорбции нефти с модельного субстрата с использованием гуминовых препаратов: Гумат-80, ГУМЭЛ, Rowhumus происходила при концентрациях 0,6-2 г/дм<sup>3</sup>. Исходя из полученных данных, наиболее эффективным гуминовым препаратом в проведенных опытах является гуминовый препарат Rowhumus. Результаты проведенных опытов говорят о возможности использования препаратов гуминовых веществ в качестве сурфактантов.

В опытах с почвенными моделями, загрязненными мазутом, использовали гуминовый препарат Rowhumus в концентрациях 0,1-7 г/дм<sup>3</sup>. Результаты представлены на рисунке 24.

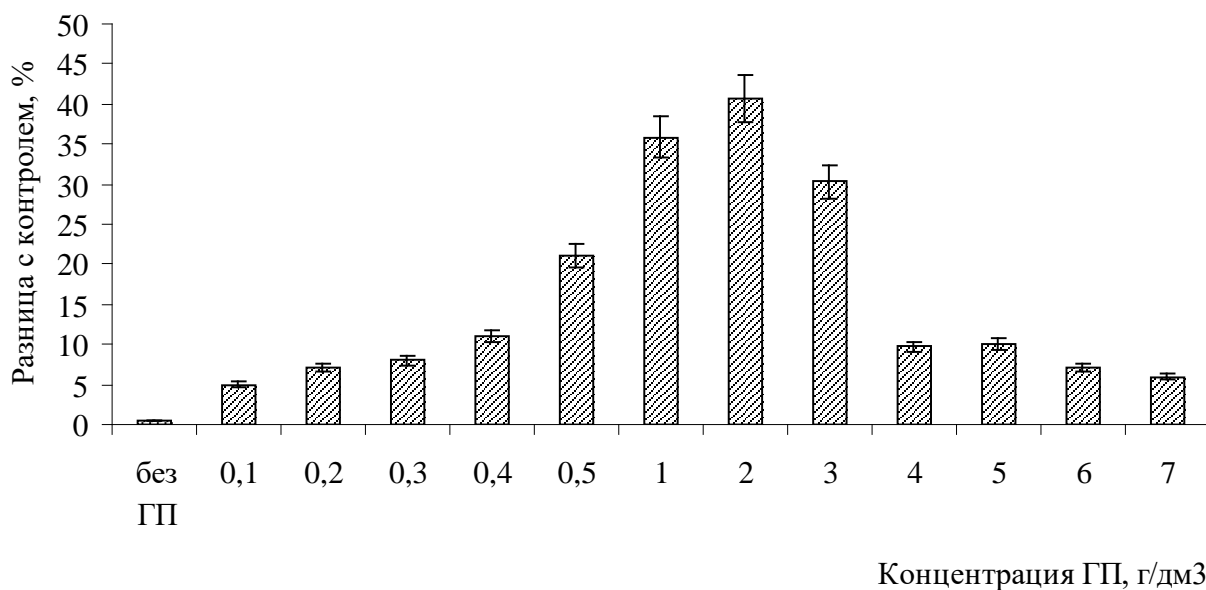


Рисунок 24. Степень десорбции мазута относительно контроля при использовании ГП «Rowhumus» (различия в весе экстракта из пробы с контролем, %)

Из рисунка 24 можно увидеть, что среди рассматриваемых концентраций ГП наибольшую эффективность взаимодействия с мазутом показали растворы ГП «Rowhumus» в концентрации 1 и 2 г/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, показано, что при определенных концентрациях препарат «Rowhumus» освобождает нефтезагрязненный субстрат от углеводов.

## ГЛАВА 5. ОЦЕНКА ДЕТОКСИКАЦИИ АКТИВИРОВАННЫМИ ЦЕОЛИТАМИ ЭКОТОКСИКАНТОВ

### 5.1. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения тяжелыми металлами при помощи активированных цеолитов

Результаты опытов по оценке эффективности активированных цеолитов в снижении токсичности загрязнения тяжелыми металлами для семян кресс-салата показаны на рисунке 25.

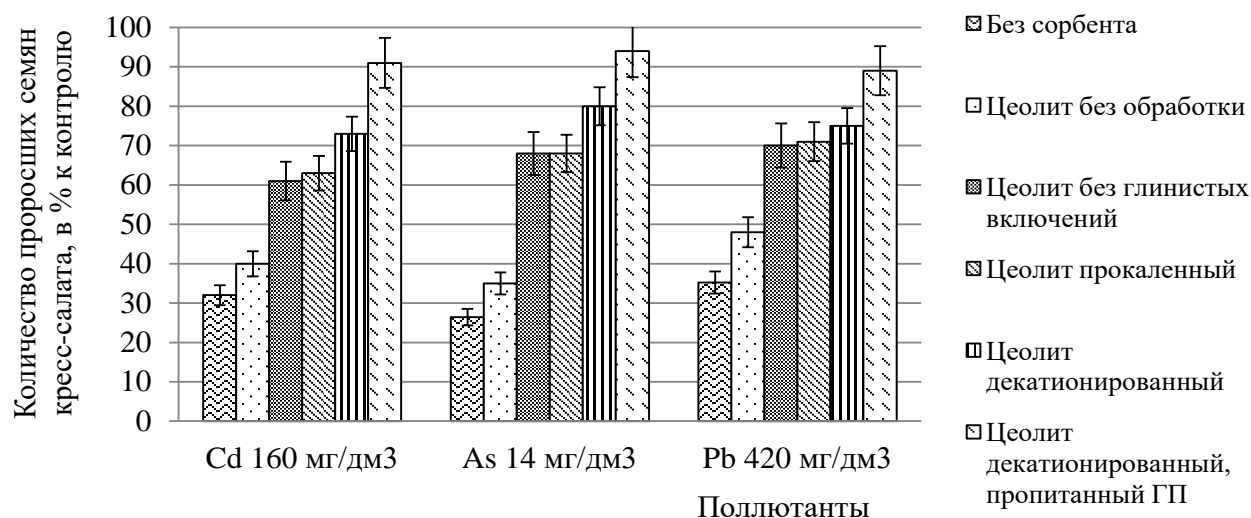


Рисунок 25. Влияние растворов солей тяжелых металлов на проращивание семян кресс-салата после прохождения через сорбенты (в процентах к контролю – дехлорированная вода)

Из рисунка 25 видно, что наибольшая токсичность растворов тяжелых металлов и мышьяка была в случае использования цеолита без обработки. Наиболее эффективно токсичность модельных растворов снижал цеолит декатионированный и пропитанный ГП «Powhumus». Это можно объяснить тем, что цеолит, прошедший декатионирование, обладает увеличенной удельной поверхностью, объемом и диаметром пор. Гумат, в свою очередь,

также оказывает 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.

## 5.2. Оценка методами биотестирования детоксикации мышьякового загрязнения активированными цеолитами

Провели биотестирование растворов  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ , получаемых после прохождения через слой сорбента, используя метод регистрации свечения хлорофилла клеток водорослей *S. quadricauda* (рисунок 26):

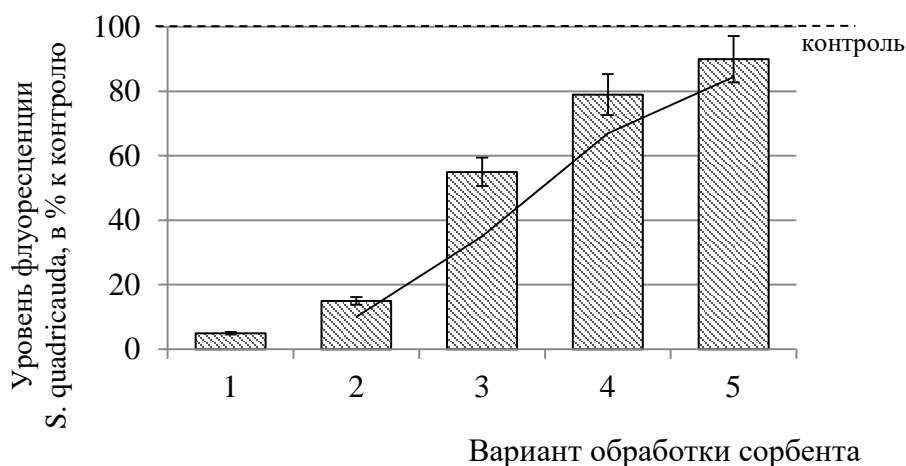


Рисунок 26. Влияние растворов  $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_3\text{AsO}_4$  на флуоресценцию клеток водорослей *S. quadricauda* после прохождения через сорбенты (в % к контролю - дехлорированная вода):

1. Цеолит без обработки;
2. Цеолит прокаленный;
3. Цеолит, прокаленный и импрегнированный ГП Гумат-80;
4. Цеолит, прокаленный и импрегнированный ГП Powhumus;
5. Цеолит, модифицированный по методике В.М. Кана.

Как следует из рисунка 26, раствор  $100 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}_3\text{AsO}_4$ , прошедший через цеолит без обработки и прокаленный цеолит, подавлял уровень флуоресценции хлорофилла более чем на 80%. Это говорит о низкой эффективности взятых образцов цеолита. Однако, цеолит, прошедший обработку по методике В.М. Кана или импрегнацию ГП Rowhumus, значительно снижал токсическое действие мышьяка в растворе (уровень флуоресценции составил  $90,3 \pm 9,1\%$  и  $79,5 \pm 8,4\%$  соответственно). При биотестировании раствора, пропущенного через цеолит, пропитанный ГП Гумат-80, уровень флуоресценции хлорофилла составлял  $55,7 \pm 5,9\%$  относительно контроля.

### **5.3. Оценка детоксикации загрязнения нефтепродуктами при помощи активированных цеолитов**

В чашки Петри (диаметр 105 мм) в количестве 50г добавляли модельные образцы почвы (гумусо-аккумулятивного слоя 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, согласно методике (ПНД Ф 16.1.21-98). При этом цеолит (фракция 4мм) оставался на поверхности сита и в испытываемые пробы не попадал.

В модельных образцах почвы с цеолитом 1г и 2,5г в течение всего времени эксперимента изменения исходного содержания нефти не наблюдали. В моделях, содержащих цеолит 5г, фиксировали снижение концентрации нефти только при экспозиции 10 суток. Наиболее выраженное снижение (около 50 %) содержания нефти отмечали в образцах, содержащих цеолит прокаленный, модифицированный «Гумат 80» (таблица 5).

Таблица 5. Изменение 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, содержащие цеолит образуют следующий ряд: 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.

Также в качестве модельного загрязнителя брали водную эмульсию гексадекана в концентрациях 10, 5 и 2 мг/см<sup>3</sup>. Результаты проведенных опытов приведены на рисунке 27.

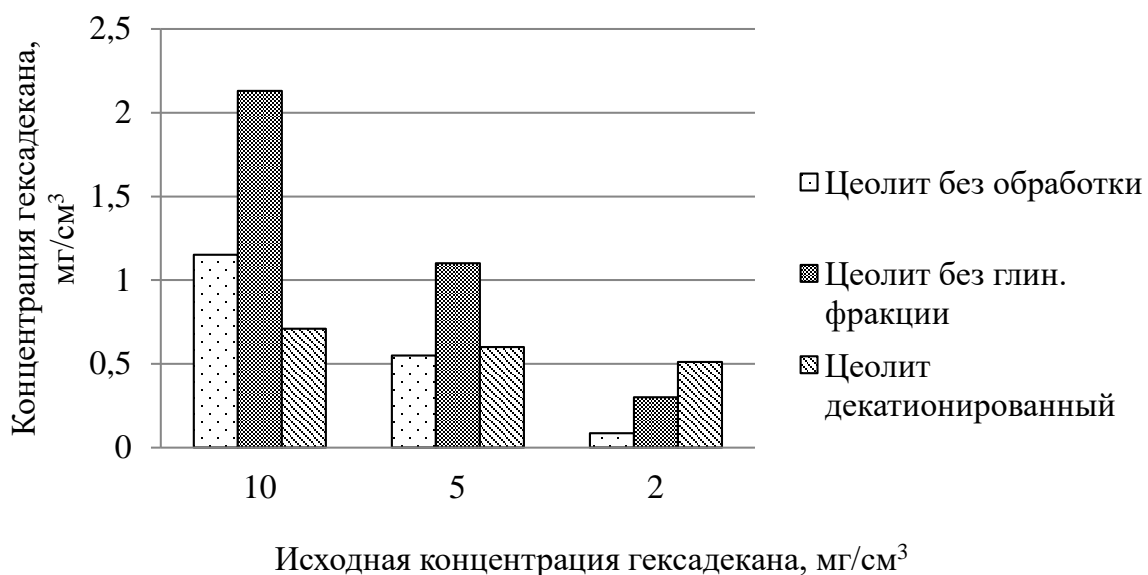


Рисунок 27. Концентрации гексадекана в растворе после прохождения через сорбенты (в мг/см<sup>3</sup>).

Как показано на рисунке 27, при исходной концентрации гексадекана 10 мг/см<sup>3</sup> наибольшую эффективность показал цеолит декатионированный – снижение содержания гексадекана в водной эмульсии составило 92,9%. Наименьшее снижение содержания гексадекана наблюдалось при использовании цеолита без глинистой фракции – 78,7%. Цеолит без обработки сорбировал 88,5% гексадекана.

При работе с эмульсией гексадекана в концентрации 5 мг/см<sup>3</sup> наименьший результат сорбции также наблюдался в опытах с цеолитом без глинистой фракции – 78,0%. Цеолит без обработки и цеолит декатионированный сорбировали практически одинаковое количество гексадекана – 89,0% и 88,0% соответственно.

Наибольшая величина сорбции гексадекана из водной эмульсии при исходной концентрации 2 мг/см<sup>3</sup> наблюдалась в работе с цеолитом без обработки – 95,8%, наименьшее значение сорбции показали опыты с цеолитом декатионированным – 74,5%. Значение сорбции гексадекана для цеолита без глинистой фракции составило 85,0%.

Другим аспектом работы явилось изучение влияния внесения в почву цеолита, активированного различными методами, на токсичность и

концентрацию дизельного топлива в условиях вегетационно-полевого опыта с использованием вегетационных сосудов.

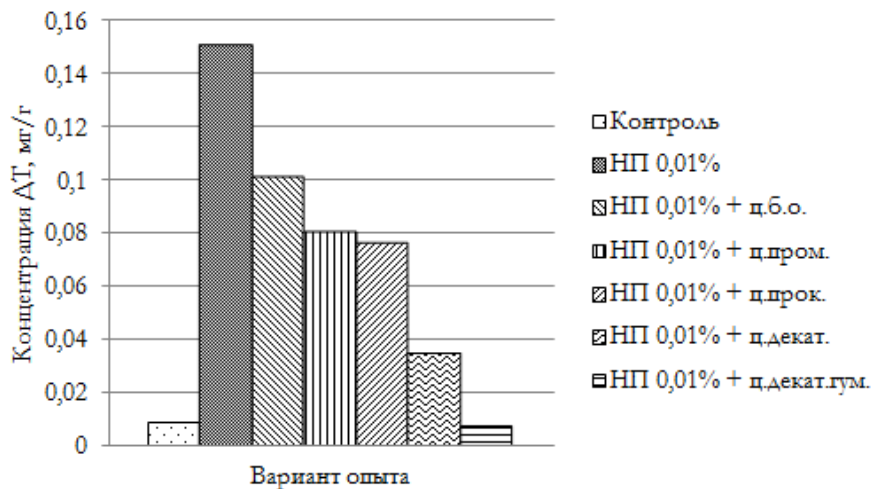
Использовали семена кресс-салата обыкновенного *Lepidium sativum* L. (ЗАО «Иркутские семена»). Семена прошли лабораторный контроль и соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р 52171-2003.

Для создания модельного загрязнения почвы брали дизельное топливо летнее (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»).

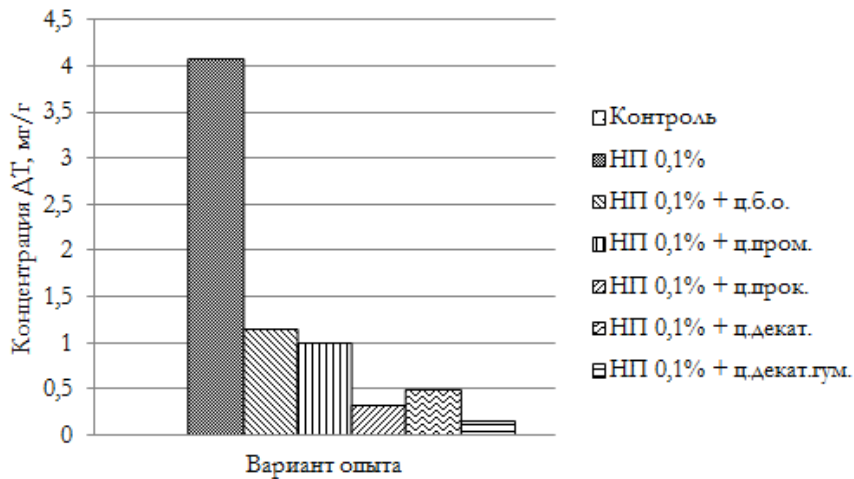
Внесение образцов цеолита в загрязненную почву производилось перед посадкой кресс-салата из расчёта расхода сорбента 3 т/га.

Исследования почвенных образцов на остаточное содержание нефтепродуктов проводились в Испытательной лаборатории федерального государственного бюджетного учреждения «Центр агрохимической службы «Иркутский» (аттестат аккредитации RA.RU.510305, выдан 22 декабря 2015 года).

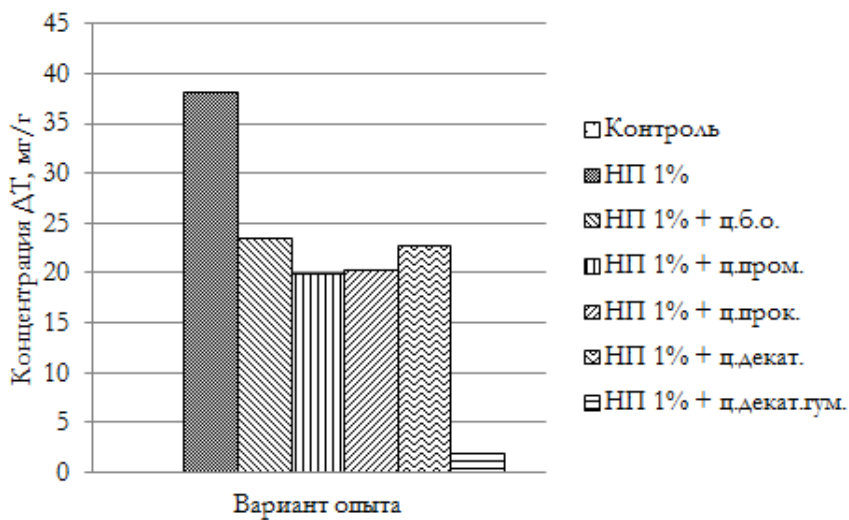
Результаты проведённого исследования представлены на рис. 28 (А-В).



А



Б



В

Рисунок 28. Содержание нефтепродуктов в почве при внесении цеолита, активированного и модифицированного различными способами (контроль – почва без внесения НП и цеолитов).

Как видно из графиков, представленных на рисунке 28 (А-В), наибольшую эффективность в отношении минимизации загрязнения почвы дизельным топливом показал образец цеолита, активированного и модифицированного декатионированием и пропиткой гуминовым препаратом «Powhumus». В вариантах опыта с концентрацией НП 0,1% все образцы цеолита значительно снизили содержание дизельного топлива в почве.

#### 5.4. Оценка детоксикации загрязнения фенолами при помощи активированных цеолитов

Результаты оценки детоксикации модельных растворов фенола представлены на рисунке 29.

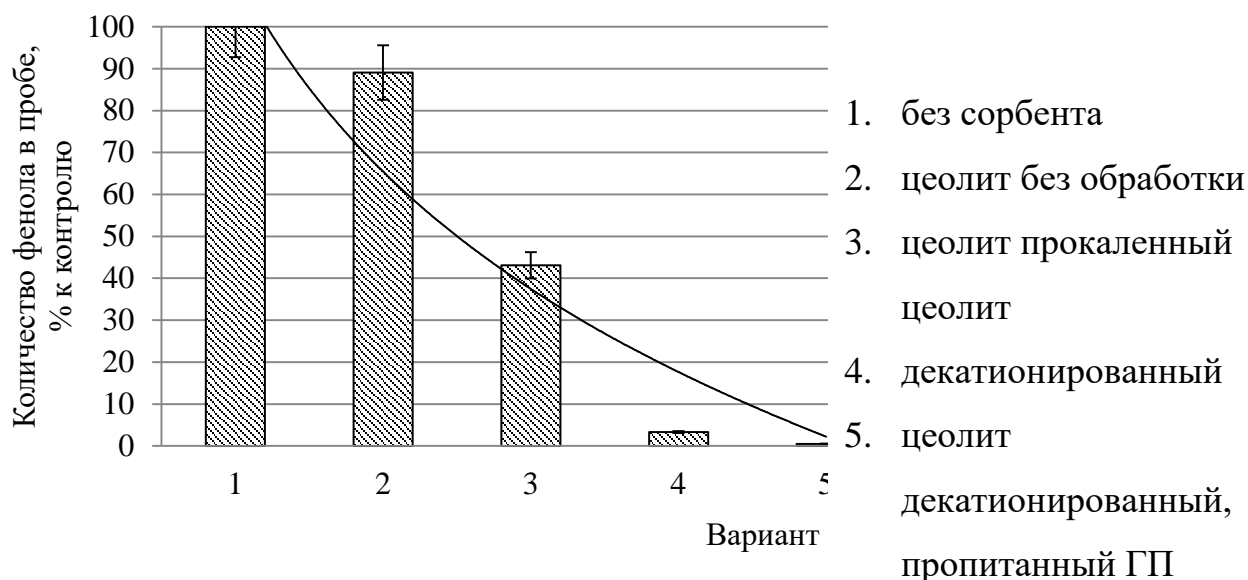


Рисунок 29. Количество фенола в растворе после прохождения через сорбенты (в % к контролю – раствор фенола в концентрации  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ).

Наибольшую эффективность в извлечении (сорбции) из раствора фенола показал цеолит декатионированный, пропитанный ГП «Rowhumus», снизив содержание фенола до уровня ПДК (концентрация фенола в растворе составила  $0,0009 \text{ мг/дм}^3$ ). Цеолит, прошедший модификацию только декатионированием, также значительно снижал концентрацию фенола в растворе ( $0,0066 \text{ мг/дм}^3$ ). Цеолит без обработки и цеолит прокаленный оказались неэффективными в отношении извлечения (сорбции) фенола из модельных растворов.

### 5.5. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения ПАВ при помощи активированных цеолитов

Влияние способа обработки цеолита на поглощение додецилсульфата натрия из раствора представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Изменение концентрации ПАВ в модельных растворах до и после прохождения через сорбенты.

№	Вариант сорбента	Исходная концентрация ПАВ, г/ дм <sup>3</sup>	Концентрация ПАВ в растворе после прохождения через сорбенты, г/дм <sup>3</sup>
1	Цеолит без обработки	0,001	0,00055
2	Цеолит без глинистых включений	0,001	0,00021
3	Цеолит прокаленный	0,001	0,0008
4	Цеолит декатионированный	0,001	0,0002
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	0,002
10	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	0,01	0,0027
11	Цеолит без обработки	0,1	0,06
12	Цеолит без глинистых включений	0,1	0,04
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	0,7
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
22	Цеолит без глинистых включений	10	7,5
23	Цеолит прокаленный	10	7
24	Цеолит декатионированный	10	8
25	Цеолит декатионированный, пропитанный ГП	10	5,1

Наибольший эффект извлечения додецилсульфата натрия выявлен для декатионированного цеолита при вышеуказанных концентрациях ПАВ в модельном водном растворе. Содержание ПАВ в очищенных водных растворах снижается от 5 до 8 раз. Несколько меньший эффект при извлечении

додецилсульфата натрия выявлен в случае использования цеолитов: активированного гуматами и промытого цеолита. При этом содержание ПАВ в очищенных водных растворах снижается от 2,5 до 4 раз.

При насыщении модельных водных растворов додецилсульфатом натрия в значительных концентрациях от 1 до 10 г/дм<sup>3</sup> зарегистрировано другое направление селективности их извлечения из водной среды. Причем, можно отметить, что активация цеолита гуматами все же уменьшает остаточное содержание додецилсульфата натрия в растворе примерно в 2–2,5 раза даже при больших концентрациях додецилсульфата натрия.

Таким образом, наибольшей эффективностью для снижения концентрации додецилсульфат натрия в растворе обладают цеолиты без глинистой фракции, декатионированный и декатионированный с гуматами.

#### **5.6. Оценка методами биотестирования детоксикации загрязнения пестицидами при помощи активированных цеолитов**

Результаты биотестирования модельных растворов исследуемых пестицидов в концентрации 1%, а также после прохождения через слой сорбента представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Влияние растворов пестицидов на пенообразование в дрожжевой суспензии (высота столбика пены в суспензии дрожжей, в % к контролю – дехлорированная вода)

№	Пестицид Вариант сорбента	Высота столбика пены в суспензии дрожжей, % к контролю (дехлорированная вода)		
		Пропиконазол 1%	Фалькон 1%	Дуал Голд 1%
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 7, цеолиты, активированные (модифицированные) всеми способами, снижали негативное влияние пестицидов на дрожжи. Наибольшую эффективность показали цеолиты декатионированный и декатионированный и пропитанный ГП «Powhumus». При использовании последнего цеолита в варианте опыта с пропиконазолом наблюдали стимуляцию активности дрожжей.

### **5.7. Оценка способности активированных цеолитов стимулировать рост растений**

Результаты опытов по оценке способности активированных цеолитов стимулировать рост растений показаны на рисунке 30.

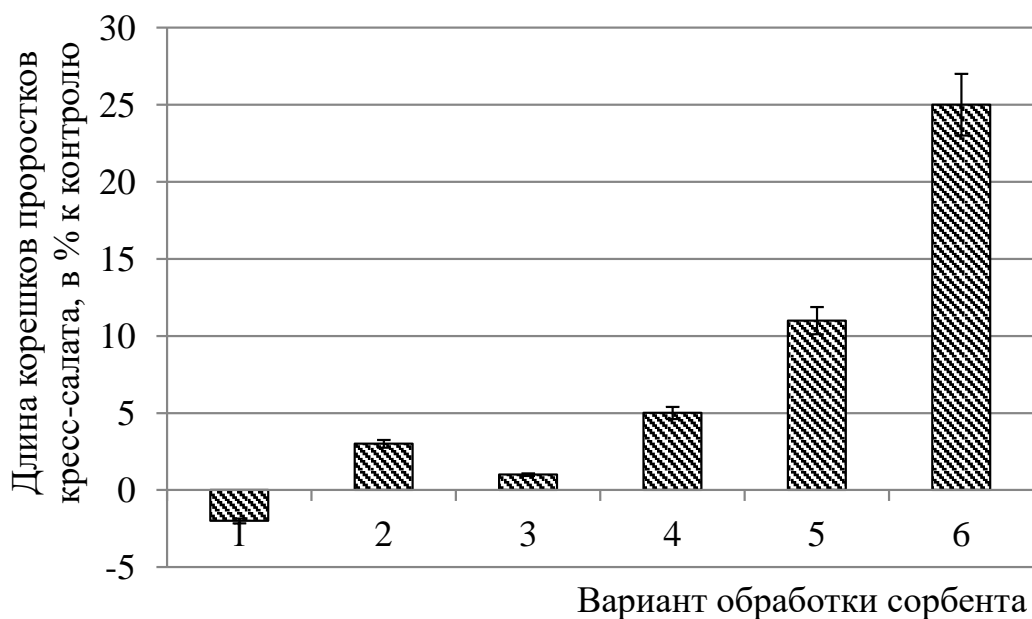


Рисунок 30. Влияние цеолитов на длину корешков проростков кресс-салата (в % к контролю – без сорбента): 1. Цеолит без обработки; 2. Цеолит без глинистых включений; 3. Цеолит прокаленный; 4. Цеолит декатионированный; 5. Цеолит декатионированный, пропитанный ГП; 6. Цеолит прокаленный, пропитанный рабочим 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<sup>3</sup> при импрегнации «Гумат-80» и «Powhumus» – 45±4,1%, а при обогащении цеолита (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>) и импрегнации «Powhumus» - 71,3±7,9%. При этом токсичность для водорослей *S. quadricauda* снижалась на 15,5±2,1% и 79,5±8,4% и на 90,3±9,1% соответственно.

3. Растворы ГП удаляли нефть и мазут из модельных образцов почвенных субстратов: 0,5 г/дм<sup>3</sup> «Гумат-80» снижал содержание нефти на 32±5,1%, 1 г/дм<sup>3</sup> «Powhumus» – на 38±5,8%, 2 г/дм<sup>3</sup> «Powhumus» элиминировал 40,9±4,3% мазута.

4. Наибольшая степень десорбции нефти (до ~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 г/дм<sup>3</sup>. 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  $98,8 \pm 9,7\%$ , 100 м – на  $76,9 \pm 7,1\%$ , 150 м – на  $74,7 \pm 6,9\%$ . «ГУМЭЛ» в концентрации 1,5 г/дм<sup>3</sup> 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Абрамзон А. А. и др. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. Пособие для вузов/ А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд; под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 С.
2. Автухович И. Е. Индуцированная фиторемедиация как экстенсивный метод восстановления загрязненных почв и грунтов / Агротехнический вестник.- М.: Изд-во Редакция «Химия в сельском хозяйстве», №2, 2010, С. 39-40.
3. Андреева Н. П. Применение комплексных сорбентов для очистки сточных вод от крупномолекулярных органических соединений и ионов тяжелых металлов. Дисс. канд. техн. наук, М., 2006.
4. Апраксина С.М. Комплексообразующая способность веществ гуминовой природы в почве / С.М. Апраксина, И.Н. Думбай, Р.О. Кочканян // Химия в сельском хозяйстве. - 1994.- № 5. – С. 54-60.
5. Байдина Н. Л. Инактивация тяжелых металлов гумусом и цеолитами в техногенно загрязненной почве // Почвоведение. – Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации, 2011. – № 9. – С. 121-125.
6. Балаян А.Э., Саксонов М.Н., Стом Д.И. Способ биотестирования нефтепродуктов. - Патент на изобретение.--№ 2152612 от 10.07.2000.
7. Безуглова О.С., Околелова А.А. О нормировании содержания мышьяка в почвах // «Живые и биокосные системы». – 2012. - №1; URL: <http://www.jbks.ru/archive/issue-1/article-7>.
8. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и Биотестирование / Под ред. О.П. Мелеховой, Е.И. Егоровой. // М.: Академия. - 2007. - 288 с.
9. Бойкова Э. Е. Применение простейших в токсикологических исследованиях // Экспериментальная водная токсикология. – 1991. Вып.15. – Рига: Зинатне. – С. 155–164.

10. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита / М.: Мир, 1976. – 781 с.
11. Булгаков Н.Г. Контроль природной среды как совокупность методов биоиндикации, экологической диагностики и нормирования / Н.Г. Булгаков // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзорная информация. ВИНТИ. - 2003. - № 4. - С. 33–70.
12. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Баранова Н.Н. // Взаимодействие золота с гумусовыми веществами природных вод, почв и пород: (Геохимический и аналитический аспект) // Геохимия, 1990. №3. С.316-327.
13. Везенцев А.И. и др. Сорбционная очистка почв от тяжелых металлов / А.И. Везенцев, М.А. Трубицын, Л.Ф. Голдовская-Перистая, Н.А. Воловичева // Научные Ведомости БелГУ. № 3 (43), 2008. С. 172-175.
14. Временное методическое руководство по нормированию уровней содержания химических веществ в донных отложениях поверхностных водных объектов (на примере нефти) РЭФИА, М.: НИА – Природа. - 2002 – С. 62-55.
15. Ворошилова А.А., Дианова Е.В. О бактериальном окислении нефти и ее миграции в природных водоемах // Микробиология. 1960.- Т. 19.- Вып. 3.- С. 203-210.
16. Вятчина О. Ф. Экспрессный приём биологического анализа качества вод с помощью сахаромицетов / О. Ф. Вятчина, Г. О. Жданова, Д. И. Стом // Естественные науки. – 2009. № 4 – С. 133 – 136.
17. Вятчина О.Ф. Малый практикум по микробиологии: Учеб.-метод. пособие / О.Ф. Вятчина, Н.Е. Буковская, О.А. Жилкина. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2009. – 130 с.
18. Ганеев И.Г. Ремедиация и рекультивация техногенно деградированных земель / И.Г. Ганеев, А.А. Кулагин // Вестник ОГУ. - 2009 - № 6 (100). – С. 544 – 557.
19. Глазкова, Е. А. Применение природных цеолитов месторождения Хонгуруу (Япония) для очистки нефтесодержащих сточных вод / Е. А.

Глазкова, Е. Б. Стрельникова, В. Г. Иванов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 849-854.

20. Гланц С. Медико-биологическая статистика/ С Гланц. – Пер. с англ., М: Практика, 1999. – 459 с.

21. ГН 2.1.7.2041-06. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы: Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Москва, 2006.

22. Голубкова Э. Г. Теоретические аспекты биотестирования на примере парameций / Э. Г. Голубкова // Теоретические вопросы биотестирования. – Волгоград: Ин-т биологии внутренних вод, 1983. –С. 137-140.

23. Гордеева О.Н., Белоголова Г.А., Гребенщикова В.И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва-растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. – 2010. - № 3. - С. 108-113.

24. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений.

25. Грачева А.А., Попова Ю.А., Серпокpылов Н.С., Сергиенко О.И. Моделирование процесса реабилитации загрязненных территорий // Строительство – 2006 : материалы Междунар. науч.-практ. конф. / Рост. гос. строит. ун-т. - Ростов н/Д.: РГСУ, 2006. – С. 59-61.

26. Гурина И.В Исследования по проблеме биологической рекультивации урбанизированных территорий / И.В. Гурина, А.И. Щиренко // «Роль мелиорации и водного хозяйства в реализации национальных проектов» (Материалы международной научно-практической конференции). – М. - 2008. – С. 225-232.

27. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. канд. хим. наук., Москва, 1997.

28. Дерябин Д. Г. Бактериальная биолюминесценция: фундаментальные и прикладные аспекты / Д. Г. Дерябин. - Москва: Наука, 2009. – 246 с.

29. Дмитриева А.Г. Метод биотестирования по определению живых и мертвых клеток водорослей с помощью люминесцентной микроскопии/А.Г. Дмитриева // Методы биотестирования вод. – Черноголовка, 1988. – С. 85 – 89.

30. Добрынин В. И. Люминесценция некоторых групп микроорганизмов / В. И. Добрынин, Е. В. Евсюнина, В. А. Быбин // Проблемы экологии : чтения памяти проф. М. М. Кожова: тез. докл. междунар. науч. конф. (Иркутск, 20-25 сентября 2010 г). – Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2010. – С. 405.

31. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта / Б.А. Доспехов. - Л.: Колос. - 1986. - 336 с.

32. Жмур В.С. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей/В.С. Жмур, Т.Л. Орлова – М.: АКВАРОС, 2001. – 44 с.

33. Жуков А.И. Методы очистки производственных сточных вод/ А. И. Жуков, И. Л. Монгайт, И. Д. Родзиллер.-М.: 1969. - 375 с.

34. Иванов А.А. Влияние механохимической активации на состав и свойства гуминовых кислот торфов / А.А. Иванов, Н.В. Юдина, О.И. Ломовский // Известия Томского политехнического университета. - 2006. - Т. 309. - № 5. - С. 73–77.

35. Ильин, Б. В. Тяжелые металлы в системе почва-растение / Б. В. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

36. Исследование биостимулирующих и детоксицирующих свойств гуминовых кислот различного происхождения в условиях нефтезагрязненной почвы / А.А. Иванов, Н.В. Юдина, Е.В. Мальцева и др. // Химия растительного сырья. - 2007. - №1. – С. 99–103.

37. Каменщиков Ф.А., Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта / Ф.А. Каменщиков, Е.И. Богомольный. - М.: Институт компьютерных исследований, 2006. - 528 с.
38. Каниськин М.А. Контроль гуматной детоксикации отходов фосфогипса методами биотестирования / М.А. Каниськин, В.А. Терехова, А.С. Яковлев // Экология и промышленность России. - 2007. - № 8. - С. 48-51.
39. Капустина О.А. Геоэкологическое решение применения термообработанного пенобетона для иммобилизации ионов тяжелых металлов // Известия ПГУПС. Общетеchnические задачи и пути их решения. Санкт-Петербург, 2015. - С. 99-104.
40. Кирейчева Л.В., Яшин В.М., Ильинский А.В. Санация и восстановление плодородия техногенно загрязненных почв / Агрoхимический вестник.- М.: Изд-во Редакция «Химия в сельском хозяйстве». - №5. - 2008. - С. 8-10.
41. Когановский А.М., Очистка промышленных сточных вод / А.М. Когановский, Л. А. Кульский и др. - Киев: Техника, 1974. - 257 с.
42. Коновалов А.С. Оценка детоксикации гуматами растворов соли мышьяка методами биотестирования // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН, 2013. - №2 (90). - Ч. 1 - С. 115-119.
43. Коновалов А.С., Бутаков В.И., Шкрабо А.И., Стом Д.И. Изменение степени токсичности мышьякового загрязнения в присутствии препаратов гуминовых веществ // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы права, экономики и управления» (Иркутск, 2012). - №VIII - С. 258-260.
44. Коновалов А.С., Стом Д.И. Снижение токсичности почв, загрязненных мышьяком, при помощи гуматов и известкового молочка // Материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы права, экономики и управления» (Иркутск, 2013). - №IX - С. 158-160.

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

46. Коновалов А.С., Стом Д.И., Евсюнина Е.В. Анализ методами биотестирования элиминирования токсичности мышьякового загрязнения препаратами гуминовых веществ // Материалы IX международной научно-практической конференции «Современные достижения науки - 2013». - №61. – С. 89-91.

47. Королев В.А. Очистка грунтов от загрязнений /В.А. Королев // М. - 2001. - 365 с.

48. Костина Л. В., Куюкина М. С., Ившина И. Б. Методы очистки загрязненных тяжелыми металлами почв с использованием (био)сурфактантов (Обзор) // Вестник Пермского Университета, Сер. Биология. Вып. 10 (36). 2009. С. 95-110.

49. Кохут О.И. Очистка промышленных сточных вод / О.И. Кохут // М.: Госстройиздат. - 2000. - С. 396-406.

50. Кратасюк В.А. Использование светящихся бактерий в биолюминесцентном анализе / В.А. Кратасюк, И.И. Гительзон // Успехи микробиологии 21. – 1987. – С. 3-30.

51. Куделин В.М. Токсикологическая оценка сточных и дренажных вод Байкальского целлюлознобумажного комбината / В.М. Куделин, Г.А. Тимошенко, В.С. Толстихина // Экология. - 2004. - № 1. - С. 74–76.

52. Левкин Н.Д., Богданов С.М., Козьменко Е.В. Фитоэкстракция тяжелых металлов из почвы // Известия ТулГУ. Науки о Земле. Тула. - 2014. - Вып. 4. - С. 21-25.

53. Левкин Н.Д. и др. Очистка сточных вод природными сорбентами / Н.Д. Левкин, Н.Н. Афанасьева, А.А. Маликов, В.Л. Рыбак // Известия ТулГУ. Науки о Земле. Тула. - 2014. - Вып. 4. - С. 37-42.

54. Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / Методы и объекты химического анализа. – 2010. - т.5. - №2. - С. 58-72.

55. Ликвидация аварийных разливов нефти на водной поверхности при помощи экобиосорбентов и методы их дальнейшей утилизации / А.Н. Козьминых, Г.М. Тулянкин, Ю.С. Жучихин и др. // Материалы Международного Конгресса ВЭЙСТЭК-2007 «Реабилитация загрязненных территорий и акваторий» (Москва, 29 мая-1 июня 2007г.). – М. - С. 19.

56. Лиштван И.И. Гуминовые препараты и охрана окружающей среды / И.И. Лиштван, А.И. Абрамец // Гуминовые вещества в биосфере. – М.: Наука. - 1993 – С. 126-139.

57. Маторин Д.Н. Биотестирование водной среды с использованием люминесценции водорослей. Биотехнология, экология, охрана окружающей среды / Сборник научных трудов под ред. проф. Садчикова А.П., д.б.н. Котелевцева С.В. М.: Изд-во «Графикон-принт». - 2005. - С. 71-75.

58. Машкова С.А. Очистка сточных вод с помощью природных сорбентов и их химически модифицированных аналогов / С.А. Машкова. - Владивосток, 2007. - 25 с.

59. Маячкина Н.В. Особенности биотестирования почв с целью их экотоксикологической оценки / Н.В. Маячкина, М.В. Чугунова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского серия Биология. - 2009. - № 1. - С. 84–93.

60. Методика выполнения измерений интегрального уровня загрязнения почвы техногенных районов методом биотестирования // РД 52.18.344-93. - М. - 1993. - 24 с.

61. Мирский Я. В., Пирожков В.В. Адсорбенты, их получение свойства, и применение / Л.:Наука. - 1971. - с. 26.
62. Набока М.В. Об использовании биотестирования в гигиенической оценке качества воды / М.В. Набока // Гигиена и санитария. - 1993. – № 6. - С. 75–76.
63. Насырова Н. Ю. Кислотно-щелочная обработка каолина. Исследование адсорбционных производств и адсорбентов. - Ташкент: ФАН, 1979. – 275 с.
64. Нгуен Суан Хай. Мелиорация и восстановление плодородия деградированных почв. Автореф. Дисс. Докт. с/х наук, М., 2003.
65. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка / М.: Наука, 1976. - 247 с.
66. Обуздина М.В. Исследование возможности модификации монтмориллонита с целью получения сорбентов нефтепродуктов / М.В. Обуздина, Руш Е.А // Вопросы естествознания. - 2013. - №1 - С.120.
67. Орлов Д.С. Иванушкина К.Б. Гуминовые вещества в биосфере, народно-хозяйственное значение и экологическая роль // Почвоведение.- 1991.- №2.- С.152-157.
68. Орлов Д.С. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993.
69. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1990.
70. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н. Органическое вещество почв Российской Федерации. М.: Наука, 1996. - 191 с.
71. Остроумов С.А. Химико-биотические взаимодействия и новое в учении о биосфере В.И. Вернадского / С.А. Остроумов. – М.: МАКС-пресс, 2009. – 52 с.
72. Передерий М.А. Сорбция нефтепродуктов углеродными сорбентами / М.А. Передерий, Ю. И. Кураков // Химия твердого топлива. - 2009. - С. 42 - 46.

73. Перистая Л.Ф. и др. Монтмориллонитовые глины как сорбенты для очистки почвы от ионов меди / Л.Ф. Перистая, А.И. Везенцев, В.В. Скорбач, В.А. Перистый, Л.В. Мирошниченко // Научные Ведомости. Сер. Естественные науки. Белгород. 2014. № 23 (194). Вып. 29. С. 136-139.

74. Петров В.Г., Трубачев А.В., Петрова Т.Е. // Химическая физика и мезоскопия, 2006. Т.8. №4. С.447–454.

75. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С. Оценка удерживающей способности почв Камбарского района для арсенита натрия // Вестник Удмурт. ун-та. – 2013. – В. 1, С. 11-16.

76. Петров В.Г., Шумилова М.А., Набокова О.С., Сергеев А.А. Оценка подвижности в почве загрязнения арсенитом натрия // Вестник Удмурт. ун-та. – 2012. – В. 1, С. 98-104.

77. Пиотровский Д. Л. Технологии, установки и системы управления для производства органических удобрений / Д.Л. Пиотровский, М.П. Асмаев, А.Л. Московец // Изв. вузов. пищ. технол., 2004. – Краснодар. - № 5. - С. 697-100.

78. ПНД Ф 16.1.41-2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. ФГУ «ФЦАО».

79. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (2012) Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых, сточных вод на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (М 01-05-2012) (взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95). НПФ "Люмекс".

80. ПНД Ф 16.1:2.21-98 (2012) Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализатора жидкости "Флюорат 02" (М 03-03-2012). НПФ "Люмекс"

81. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Ермакова Е.И. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. – 248 с.

82. Попова Ю.А. Детоксикация почв зоны Новочеркасского электродного завода от загрязнения полициклическими ароматическими углеводородами и тяжелыми металлами. Дисс. канд. биол. наук., Ростов-на-Дону, 2007.

83. Почва, очистка населенных мест, отходы производства и потребления, санитарная охрана почвы: Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. ГН 2.1.7.2041-06. Москва, 2006.

84. Практикум по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001. - 689 с.

85. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / М.:Мир, 1980. - Т1. - 502 с.

86. Родичева Э. К. Билюминесцентные биотесты на основе светящихся бактерий для экологического мониторинга / Э. К. Родичева, А. М. Кузнецов, С. Е. Медведева // Вестник ОГУ. – 2004. – С. 96–100.

87. Роев Г.А. Методы очистки сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов / Г.А Роев, В.А. Юфин. // М.: Недра. - 1997. – С. 106-167.

88. Романовский Б.В. Нанокompозиты как функциональные материалы /Романовский Б.В., Макшина Е.В. // Соросовский образовательный журнал. / 2004. - № 2. - С. 50-55.

89. Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. – М.: РЭФИА, НИА–Природа, 2002. – 118 С.

90. Салеем К. М. Использование гуминовых препаратов при биорекультивации нефтезагрязненных почв / К. М. Салеем, И.В. Перминова, Н.Ю. Гречищева, В.П. Мурыгина, С. В. Мещеряков // Экология и промышленность России, 2003. - С. 19-21.

91. Седых В.А., Кашанский А.Д., Химица Е.Г., Карауш П.Ю. Изменение подвижности тяжелых металлов в дерново-подзолистых почвах в

зависимости от степени их гумусированности и применения высоких доз органических удобрений // Известия ТСХА. – вып. 3. – 2011, С. 17-25.

92. Селивановская С.Ю. Создание тест-системы для оценки токсичности многокомпонентных образований, размещаемых в природной среде / С.Ю. Селивановская, В.З. Латыпова // Экология. - 2004. - № 1. - С. 21–24.

93. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе / М.:Наука, 1970. – 395 с.

94. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. ГОСТ 12.1.007-76.

95. Сокаев К.Е. Оценка средств химизации и атмосферных осадков как источников токсикантов в почве / Агрехимический вестник.- М.: Изд-во Редакция «Химия в сельском хозяйстве», №5, 2008, С. 2-3.

96. Соколов О.А., Черников В.А., Лукин С.В. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. Белгород: Константа, 2008.

97. Соловьев В.М. Мониторинг содержания мышьяка в почвах Ярославской области / Агрехимический вестник.- М.: Изд-во Редакция «Химия в сельском хозяйстве». - №5. – 2008. - С. 11-12.

98. Стадников Г.Л. Химия торфа / Г.Л. Стадников // М. - 1932. - 68 с.

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

100. Строганов Н.С. Методика определения токсичности водной среды /Н.С. Строганов // М.: Наука. - 1971. – 34 с.

101. Ступин Д.Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления: Учебное пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2009. – 432 с.: ил.

102. Татаринцева Е.А. Сорбционный материал для очистки воды от нефтепродуктов / Е.А. Татаринцева, Е.А. Бухарова, Л.Н. Ольшанская // Экология и промышленность России. - 2014. - №7 - С.37.

103. Терехова В.А. Биотестирование как метод определения класса опасности отходов. // Экология и промышленность России, декабрь 2003 г. С. 27-29.

104. Удовенко Г.В. Механизмы адаптации растений к стрессам. / Г.В. Удовенко // Физиология и биохимия культурных растений. - 1979. - 11 (2). - С. 71 – 76.

105. Узбеков Ф. М. Детоксикация отработанных буровых растворов и буровых шламов с целью их использования в качестве мелиорантов при рекультивации нарушенных земель / Ф.М. Узбеков, А.И. Шульгин // Наука и пром-сть России. - 2002. - № 9. - С. 23-25.

106. Ульрих Е.В. К вопросу об очистке нефтесодержащих сточных вод физико-химическими методами / Е.В. Ульрих, Е.С. Берлинтейгер// Экология и промышленность России. - 2014. - №3. - С. 37.

107. Филенко О.Ф. Биологические методы в контроле качества окружающей среды / О.Ф. Филенко // Экологические системы и приборы. - № 6. - 2007 г. – С. 18-20.

108. Фомин Г.С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам Справочник. / Г.С. Фомин, А.Г. Фомин // М: Протектор. - 2001. - 304 с.

109. ФР. 1.39.2006.02506 ПНД Ф 14.1:2:3.13-06 16.1:2.3:3.10-06 Методика определения токсичности отходов, почв, осадков сточных, поверхностных и фунтовых вод методом блокирования с использованием равноресничных инфузорий (*Paramecium caudatum* Ehrenberg). - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. - 2006. - 31 с.

110. Халбаев В.Л., Гребенщикова В.И. Распределение мышьяка в почвах и почвогрунтах г. Иркутска и его окружения / Материалы XVII научной

конференции молодых географов Сибири и Дальнего Востока (Иркутск, 11-16 апреля 2011 г.). - Иркутск: Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2011.- 236 с.

111. Христева Л.А. К природе действия физиологически активных гумусовых веществ на растения в экстремальных условиях / Л.А. Христева // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. - 1977. - т. 6. – 193 с.

112. Циприян В.И. Экотоксикологическая оценка качества почвы / В.И. Циприян, М.М. Коршун, Д.Е. Дацюк // Гигиена и санитария. - 1993. – № 1. - С. 25–28.

113. Черных, Н. А. Приемы снижения фитотоксичности тяжелых металлов / Н. А. Черных [и др.] // Агрохимия. – 1995. – № 9. – С. 101-107.

114. Шаповалов А. А. Гуминовый сорбент, способ его получения; способ детоксикации земель и рекультивации почв сельскохозяйственного назначения с использованием этого гуминового сорбента / А.А. Шаповалов, Ю.Г. Пуцыкин // Патент № 220565 РФ, МПК С 05 F 11/02%С 09 К 17/40 / - N 2001119643/13; Заявл. 18.07.2001; Оpubл. 27.05.2003.

115. Шапкин Н.П. Модификация природных цеолитов в программе Дальний Восток России / Н.П. Шапкин - Владивосток: ДВГУ, 1997 - 5 с.

116. Шапкин Н.П. Получение модифицированных сорбентов на основе цеолитов Дальнего Востока / Н.П. Шапкин, А.С. Скобун // Тезисы докладов Международного симпозиума. Первые чтения. Причины и процессы создания неорганических материалов - 1998. - С. 169.

117. Шапкин Н.П. Рациональное использование цеолитов для извлечения белка из отходов рыбоперерабатывающей промышленности / Шапкин Н.П., А.Г. Боровик //Тезисы докладов. Международно-практическая конференция «Экология и безопасность жизнедеятельности - Владивосток 1994. - С. 21-23.

118. Шумилова М.А. Методы определения мышьяка в природных объектах // Вестник Удмурт. ун-та. – 2012. – В. 4, С. 69-74.

119. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и оценка их биологической активности для целей сертификации / Почвоведение, 2011, № 11, с. 1334–1343.
120. Bollag J.-M., Mayers K. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Sci. Total Environ.*, 1992, 117/118, 357.
121. Buschmann, J., Kappeler, A., Indauer, U., Kistler, D., Berg, M., Sigg, L., 2006. Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environ. Sci. Technol.* 40, P. 6015–6020.
122. Chen Y., Stevenson F.J., «Soil Organic Matter Interaction with Trace Elements», In Y. Avnimelech (ed.), *the Role of Organic Matter in Modern Agriculture*, Martinus Nijhoff Publ., 1986, P. 73-116.
123. Dyer A. The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites / A. Dyer, L. Jozefowicz // *J. Radionucl. Chem. Lett.* 1992 V. 159. № 4. P. 47-62.
124. Ghabbour E. A., Davies G., Eds., *Humic Substances: Structures, Models and Functions*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
125. Kerndorff, H.; Schnitzer, M. Sorption of metals on humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980, 44, 1701-1708
126. Knauf T. A., «The Effect of Menefee Humate on Hydrocarbon Contaminated Soils», Menefee Mining Corporation, Dallas, Texas, 1993.
127. Konovalov A.S. Possibility of desorption oil and fuel oil with a model soil samples through humic substances “Powhumus”. / *Материалы V Международной конференции молодых ученых «Биоразнообразие. Экология. Адаптация. Эволюция.»*, посвященной 160-летию со дня рождения профессора Ф.М. Каменского (Одесса, 13 – 17 июня 2011 г.). – Одесса: Печатный дом, 2011.- 296 с.

128. Kratasyuk V.A., Esimbekova E.N., Gladyshev M.I., Khromichek E.B., Kuznetsov A.M., Ivanova E.A. (2001) The use of bioluminescent biotests for study of natural and laboratory aquatic ecosystems. *Chemosphere* 42: 909-915.
129. Kulikova N. A., Perminova I. V. Sorption-desorption of atrazine on mineral-bound humic substances related to their structure. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2007, V. 16, 1061-1068
130. Lamelas C., Pinherio J. P., Slaveykova V. I. Effect of Humic Acid on Cd(II), Cu(II), and Pb(II) Uptake by Freshwater Algae: Kinetic and Cell Wall Speciation Considerations. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 730–735
131. Lin H.-T., Wang M.C., Li G.-C., 2004. Complexation of arsenate with humic substance in water extract of compost. *Chemosphere* 56, P. 1105-1112.
132. Medvedeva S. E. Bioluminescent Bioassays Based on Luminous Bacteria / S. E. Medvedeva, N. A. Tyulkova, A. M. Kuznetsov, E. K. Rodicheva // *Journal of Siberian Federal University, Biology* 4. – 2009, № 2. – P. 418–452.
133. Mosley R. The effects of humates on remediation of hydrocarbon and salt contaminated soils / *Int. Petroleum Env. Conf.*, Morris and Mosley Inc., 1998/
134. Nriagu, J.O., ed. *Arsenic in the Environment—Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons Inc., New York, 1994.
135. Ozdoba D.M., Blyth J.C., Engler R.F., Dinel H., Schnitzer, M. Leonardite and humified organic matter. In *Proc Humic Substances Seminar V*, Boston, MA, March 21-23, 2001.
136. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37, 2477.
137. Perminova, I. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons / I. Perminova, N. Grechishcheva, D. Kovalevskii, A. Kudryavtsev, V.

Petrosyan, D. Matorin // Environmental science and technology. – 2001. – V.35 – N.19. – P. 3841-3848.

138. Piegorsch W.W. Statistics for Environmental Biology and Toxicology (Interdisciplinary Statistics) / W.W. Piegorsch, A. J.Bailer // Chapman & Hall. - 1997. – 579 p.

139. Saada A., Breeze D., Crouzet C., Cornu S., Baranger P., 2003. Adsorption of arsenic (V) on kaolinite and on kaolinite–humic acid complexes. Role of humic acid nitrogen groups. Elsevier Science Ltd. Chemosphere 51, P. 757-763.

140. Steinberg C. E. W., Ecology of Humic Substances in Freshwaters, Springer, Heidelberg, 2003.

141. Stenson, A.C. Reversed-Phase Chromatography Fractionation Tailored to Mass Spectral Characterization of Humic Substances. Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 2060–2065

142. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley&Sons, New York, 1982, p. 443.

143. Stom D.I., Geel T.A., Schachova G.V., Kuznetsov A.M., Medvedeva S.E. Bioluminescent method in studying the Complex Effect of the various Components //Archives of Environ. Contam. Toxicol. - 1992. - 22. - P. 203-208.

144. Stom D.I., Effect of Polyphenols on Shoot and Root Growth and on Seed Germination //Biologia Plantarum. – 1982. – 24(1). – P. 1-6.

145. Tan K. H., *Humic Matter in Soil and the Environment. Principles and Controversies*, Marcel Dekker Inc., 2003.

146. Tipping, E.; Rey-Castro, C.; Bryan, S. E.; Hamilton-Taylor, J. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. Geochim. Cosmochim. Acta 2002, 66, 3211-3224

147. Warwick P., Inam E., Evans N., 2004. Arsenic's Interaction with Humic Acid. Department of Chemistry, Loughborough University.

148. Zentgraf B. Fixation of thermostable  $\beta$  galactosidase on zeolithes with controlled hydrophobicity / B. Zentgraf, C. Gwerner // Actabiotechno. 1992. V. 12. № 6. P. 527-530.