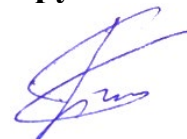


**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»**

**На правах рукописи**



**БОМБА ИЛЬЯ ВАСИЛЬЕВИЧ**

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ЗООКОМПОСТОМ  
КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ЛИЧИНОК МУХИ *HERMETIA ILLUCENS***

**Специальность 1.4.10. Коллоидная химия**

**Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Свергузова С.В.**

**Белгород – 2026**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ.....	12
1.1 Природные (естественные) коллоидно-дисперсные системы.....	12
1.2 Способы снижения содержания ионов тяжелых металлов в природных дисперсных грунтах .....	21
1.2.1 Источники и пути попадания тяжелых металлов в почву.....	21
1.2.2 Подвижность и биологическая доступность ТМ .....	26
1.2.3 Содержание ТМ в почвах Белгородской области .....	33
1.3 Особенности физико-химических процессов поверхностных явлений взаимодействия гуматов с ионами тяжелых металлов.....	37
Выводы .....	45
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	47
2.1 Объекты исследований .....	47
2.2 Образование и свойства зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львица» .....	47
2.3 Модельные растворы .....	52
2.4 Почвосмеси на основе зоокомпоста.....	53
2.5 Методы исследований .....	54
Выводы .....	57
ГЛАВА 3 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗООКОМПОСТА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ЛИЧИНОК МУХИ <i>HERMETIA ILLUCENS</i> .....	58
3.1 Исследование поверхности ЗК методом электромикроскопии.....	58
3.2 ИК-спектроскопия зоокомпоста .....	60
3.3 Функциональные группы зоокомпоста.....	62
3.4 Термографическое исследование зоокомпоста.....	64

3.5 Рентгенофазовый анализ зоокомпоста.....	65
3.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия зоокомпоста .....	66
3.7 Определение электрокинетического потенциала на поверхности частиц зоокомпоста .....	70
3.8 Определение удельной поверхности зоокомпоста по адсорбции метиленового голубого.....	73
Выводы .....	74
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗООКОМПОСТОМ .....	76
4.1 Закономерности катионного обмена в ЗК .....	76
4.2 Исследование процессов сорбции ионов $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ и $Cu^{2+}$ зоокомпостом.....	79
4.2.1 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $Cd^{2+}$ зоокомпостом .....	81
4.2.2 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $Zn^{2+}$ зоокомпостом .....	86
4.2.3 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $Cu^{2+}$ зоокомпостом .....	89
4.3 Рациональные параметры процесса извлечения ионов $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ и $Cu^{2+}$ зоокомпостом.....	92
4.4 Исследование комплексного влияния факторов на сорбцию ионов $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ зоокомпостом .....	94
4.5 Определение лимитирующей стадии кинетики адсорбции ионов $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ .....	103
4.6 Исследование механизмов сорбции методом ИК-спектроскопии.....	108
Выводы .....	111
ГЛАВА 5 ПОЧВОСМЕСИ НА ОСНОВЕ ЗООКОМПОСТА: ДЕТОКСИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ	

БЕЗОПАСНОСТЬ, ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ УЩЕРБ .....	113
5.1 Детоксицирующая способность зоокомпоста по отношению к почвам, загрязненным ионами $\text{Cu}^{2+}$ .....	113
5.2 Прочность связывания ионов $\text{Cu}^{2+}$ зоокомпостом и влияние на буферную емкость почвы.....	115
5.3 Выделение гуминовых кислот из зоокомпоста личинок мухи <i>Hermetia illucens</i> .....	121
5.4 Эколого-токсикологическая оценка зоокомпоста личинок мухи <i>Hermetia illucens</i> по отношению к <i>Triticum aestivum L.</i> .....	126
5.5 Исследование отсутствия токсического действия зоокомпоста культивирования мухи <i>Hermetia illucens</i> на <i>Daphnia magna</i> .....	131
5.6 Предотвращенный эколого-экономический ущерб от загрязнения земель .....	134
5.7 Принципиальная технологическая схема процесса подготовки и внесения зоокомпоста в почву .....	137
Выводы .....	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	143
Список литературы .....	146
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	164
<i>Приложение А</i> .....	165
<i>Приложение Б</i> .....	166
<i>Приложение В</i> .....	168
<i>Приложение Г</i> .....	170

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность.** Коллоидно-химические особенности взаимодействия органических отходов с ионами тяжелых металлов (ИТМ) в почвах имеют практическое значение для экологической устойчивости, управления отходами и защиты здоровья населения. Понимание этих процессов важно для разработки эффективных технологий утилизации и переработки отходов с минимальным негативным воздействием на окружающую среду. Подвижные формы тяжелых металлов (ТМ) характеризуются высокой биохимической активностью и накапливаются в биосредах. В отличие от органических загрязнителей, которые могут разлагаться, металлы как загрязнители имеют особенность лишь перераспределяться между различными компонентами окружающей среды.

В настоящее время для снижения подвижности ИТМ применяются различные методы, включая фитомелиорацию, биоремедиацию, применение адсорбентов и химических реагентов. Для связывания ИТМ применяются такие адсорбенты, как активированный уголь, цеолиты или глины, однако сохраняется потребность в создании эффективных и доступных материалов.

Диссертационная работа посвящена изучению коллоидно-химических особенностей взаимодействия зоокомпоста (ЗК) с ИТМ для снижения их подвижности и доступности для растений. Одним из основных способов снижения мобильности ТМ в почвах и растворах является использование органических сорбентов, образующих труднорастворимые хелатные соединения с поллютантами. Особенно эффективным представляется использование материалов, способствующих снижению токсичности веществ, например, добавок, содержащих гуминовые кислоты (ГК) и их соли. В этом случае происходит связывание подвижных форм ТМ в малоподвижные нерастворимые комплексы.

В качестве одного из таких органических сорбционных материалов может выступать ЗК после промышленного выращивания личинок мухи

«Черная львинка» (*Hermetia illucens*). В связи с этим, исследование коллоидно-химических процессов взаимодействия зоокомпоста с ИТМ является актуальной научной задачей. Работа выполнялась в рамках Соглашения № 07519SU2000000 между Минобрнауки России и ФГБОУ ВО «БГТУ им. В.Г. Шухова» «Создание высокотехнологичного крупномасштабного производства животного белка из личинок мух».

**Степень разработанности темы.** Проблема иммобилизации ТМ с использованием органических сорбционных материалов широко изучена в контексте экологической химии и почвоведения. Многочисленные исследования подтверждают эффективность гуминовых кислот и их производных как ключевых агентов, способных формировать устойчивые комплексы с ИТМ за счет хелатирования и поверхностной сорбции. Применение ЗК, полученного при промышленном культивировании личинок *Hermetia illucens*, представляет собой новое направление, в настоящий момент коллоидно-химические свойства этого материала изучены недостаточно.

**Цель работы.** Изучение коллоидно-химических особенностей применения зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* в качестве материала для иммобилизации ионов тяжелых металлов в почвенных системах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- выделение основных источников, путей попадания и способов снижения биодоступности ТМ, анализ коллоидных аспектов миграции ИТМ в почвенных экосистемах;
- анализ возможности использования зоокомпоста для повышения поглощательной способности почвы с целью снижения подвижности ТМ путём формирования устойчивых хелатных комплексов;
- изучение коллоидно-химических характеристик зоокомпоста (величина и знак  $\zeta$ -потенциала, площадь удельной поверхности, ЕКО,

изменение рН и др.), влияющих на связывание ИТМ в малорастворимые комплексы;

- исследование кинетики и анализ процессов извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  зоокомпостом, определение оптимальных условий процесса сорбции;

- оценка влияния ЗК на агрохимические показатели почвы в условиях загрязнения ТМ, включая параметры всхожести, морфометрические характеристики и аккумуляцию ТМ в растительных тканях.

**Научная новизна работы.** Выявлены закономерности снижения подвижности ионов тяжелых металлов в загрязненных почвенных коллоидных системах, обусловленные комплексообразованием катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  с гидроксильными ( $-\text{OH}$ ) и карбоксильными ( $-\text{COOH}$ ) группами гуминовых кислот зоокомпоста. Установлено, что наличие аминогрупп в структуре зоокомпоста обеспечивает анионообменные свойства за счёт протонирования в кислой среде, изменяя электроповерхностные характеристики сорбента.

Ионообменное замещение катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) в двойном электрическом слое ионами тяжелых металлов свидетельствует о частичном вытеснении катионов из обменного комплекса зоокомпоста. Установлены зависимости сорбционной емкости зоокомпоста от природы иона тяжелого металла: максимальные значения достигают 0,504 ммоль/г для  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,405 ммоль/г для  $\text{Zn}^{2+}$  и 0,187 ммоль/г для  $\text{Cd}^{2+}$ , что обусловлено различиями в константах устойчивости образующихся металл-гуматных комплексов.

Определено, что при внесении зоокомпоста в модельные почвы, загрязнённые ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , содержание меди в тест-растении снижается до 90 %. Добавка зоокомпоста способствует повышению буферной ёмкости почвы на 4,76 ммоль-экв/100г, что на 27 % выше контроля. Доля десорбированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  составляет до 7 % от общего количества меди, связанного зоокомпостом, что свидетельствует о высокой прочности иммобилизации ионов меди.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность применения зоокомпоста – отхода промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* в качестве сорбционного материала для иммобилизации ионов тяжелых металлов в загрязненных почвах. Получены закономерности коллоидно-химического взаимодействия зоокомпоста с модельными растворами, содержащими ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , доказано наличие гуминовых кислот в ЗК, показана предполагаемая схема образования хелатного комплекса с ИТМ. Показано влияние функциональных групп ЗК ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ) на его сорбционные свойства, отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала ЗК (-28,4 мВ) способствует образованию комплексов с ИТМ.

Показано снижение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в модельных растворах, что позволяет использовать зоокомпост в качестве сорбента ионов тяжелых металлов. Определены рациональные параметры процесса извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  из модельных растворов, сорбционная емкость зоокомпоста составляет, ммоль/г: 0,504; 0,405; 0,187 для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  соответственно. Экспериментально установлена оптимальная дозировка добавки зоокомпоста (15 г/дм<sup>3</sup>), температура среды (25 °С) и время адсорбционного взаимодействия (20 мин).

Установлено на примере ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , что использование ЗК в качестве добавки к модельной почве снижает содержание меди в зеленой массе растений *Avena sativa* на 89,17% (при добавлении 10% ЗК), высота растений увеличивается на 35,00%, зеленая масса – на 76,32%. ЗК не только иммобилизует ТМ, но и обогащает почву питательными элементами: содержание гумуса (31,50%), калия (10,90%), кальция (8,66%), магния (5,91%) и фосфора (4,99%) в его составе позволяет использовать ЗК в качестве органоминерального удобрения. Разработан состав почвосмесей на основе зоокомпоста, практические результаты работы защищены патентом № 2733662 С1 на изобретение.

**Методология и методы исследования.** Для достижения поставленных целей был использован комплекс методов, включающий: анализ и обобщение научной и технической литературы по исследуемой теме; экспериментальные исследования, современные физико-химические методы исследований: электронная микроскопия, дифференциально-термический, фотоэлектроколориметрический, рентгенофазовый анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, определение  $\zeta$ -потенциала методом электрофореза. Обработка результатов осуществлялась с использованием методов математической статистики.

**Положения, выносимые на защиту:**

- коллоидно-химические особенности сорбции ТМ зоокомпостом, обусловленные его физико-химическими свойствами и взаимодействием с функциональными группами;
- физико-химические характеристики ЗК как сорбционного материала для связывания ИТМ в почвенных системах;
- влияние гуминовых кислот, входящих в состав ЗК, на процессы связывания ИТМ за счет образования хелатных комплексов;
- рациональные параметры процесса очистки модельных растворов, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , зоокомпостом.

**Степень достоверности полученных результатов.** Полученные научные данные подтверждаются применением классических физико-химических методов исследования, стандартных методик и современной приборной базы, применением известных численных методов обработки экспериментальных данных, воспроизводимостью полученных результатов.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и всероссийских (национальных) конференциях и форумах: Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования (Белгород, 2021, 2022); Рациональное

использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология (Алушта, 2021, 2023, 2025); Образование. Наука. Производство: XIII Международный молодежный форум (Белгород, 2021); Современные технологии в области защиты окружающей среды и техносферной безопасности (Казань, 2023, 2025).

**Внедрение результатов исследований.** Для апробации и внедрения результатов работы проведены полупромышленные испытания на площадках ООО «БИ-ОРЕСУРС» и ООО «ЮЮБА»; результаты подтверждены актами о принятиях к внедрению и результатах полупромышленных испытаний. Технология ремедиации почв ЗК будет принята к реализации в 2027 году, предотвращенный эколого-экономический ущерб составит около 1,06 млн руб./га. Теоретические и экспериментальные результаты исследований используются в учебном процессе БГТУ им. В.Г. Шухова при подготовке обучающихся по направлениям «Техносферная безопасность», «Природообустройство и водопользование».

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования, отражающие основные положения работы, изложены в 13 научных публикациях, в том числе: 3 – в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий из международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ; 1 – в иных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ на изобретение.

**Личный вклад.** Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность использования ЗК личинок мухи *Hermetia illucens* для снижения подвижности ИТМ. Изучены физико-химические характеристики ЗК, влияющие на процесс связывания ИТМ. Проведены комплексные исследования коллоидно-химических аспектов взаимодействия ЗК с ионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Исследовано влияние ЗК на показатели роста тест-растений и содержание подвижных форм металлов в зеленой массе.

Осуществлен расчет термодинамических параметров сорбции и проведена статистическая обработка полученных результатов.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 170 страницах в пяти главах, состоит из введения, основной части, заключения, списка литературы, включающей 164 наименования, содержит 24 таблицы, 68 рисунков, 4 приложения.

# ГЛАВА 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ КОЛЛОИДНО- ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

## 1.1 Природные (естественные) коллоидно-дисперсные системы

В естественных условиях химические вещества редко существуют в виде чистых соединений – преобладают их смеси, включая растворы и гетерогенные системы. Последние представляют собой неоднородные образования, где микрочастицы одного компонента (дисперсная фаза) распределены в объеме другого (дисперсионной среды). Природные дисперсные системы отличаются многообразием форм и подразделяются на категории по нескольким параметрам (таблица 1.1) [1]:

Таблица 1.1 – Классификация природных дисперсных систем

Критерий	Примеры и характеристики
Размер частиц	Грубодисперсные системы ( $10^{-7}$ – $10^{-4}$ м): суспензии, эмульсии, аэрозоли. Не фильтруются через бумагу. Коллоидные растворы ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$ м): прозрачные, опалесцируют при боковом свете. Истинные растворы ( $<10^{-9}$ м): полностью гомогенны.
Агрегатные состояния фаз	Твердая/газ (дым), жидкость/газ (туман), твердая/жидкость (суспензия), жидкость/жидкость (эмульсия).
Взаимодействие фаз	Лиофобные системы (золи, аэрозоли): слабая адгезия, требуют стабилизаторов. Лиофильные системы (коллоиды ПАВ, ВМС): самопроизвольное образование, термодинамически устойчивы.
Структурно-механические свойства	Свободнодисперсные (золи): подвижные частицы. Связаннодисперсные (гели, студни): жесткая структурная сетка.

Размер частиц – от грубодисперсных суспензий до коллоидных растворов и истинных растворов. Состояние фаз – комбинации твердого, жидкого и газообразного агрегатных состояний (например, дым как твердые частицы в газе, туман как жидкость в газе). Взаимодействие между фазами – от лиофобных систем с низкой адгезией (золи, аэрозоли) до лиофильных, образующихся самопроизвольно (коллоиды с ПАВ). Механические свойства – от свободноподвижных частиц в золях до жестких структур в гелях и студнях.

Коллоидные системы формируются при равномерном распределении нерастворимых веществ в виде микрочастиц дисперсной фазы в объеме дисперсионной среды [2]. Высокая удельная поверхность частиц приводит к возникновению значительного уровня свободной поверхностной энергии ( $GS = \sigma S$ ), что делает такие системы термодинамически нестабильными. Согласно второму закону термодинамики, в них активируются процессы самопроизвольного снижения энергии, включая агрегацию частиц. Тем не менее, в природных условиях лиофобные коллоиды могут сохранять стабильность длительное время благодаря присутствию стабилизирующих компонентов – ионов или молекул, адсорбирующихся на поверхности частиц [3]. Это повышает их сродство к дисперсионной среде и предотвращает коагуляцию.

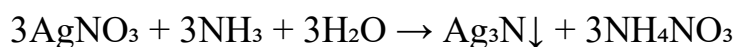
Создание устойчивых лиофобных коллоидных систем требует соблюдения трех ключевых условий: во-первых, ограниченное растворение дисперсной фазы в среде; во-вторых, размер частиц в диапазоне 1–100 нм; в-третьих, наличие стабилизирующих агентов [4]. Выбор растворителя играет решающую роль: хорошо растворимые вещества образуют истинные растворы, тогда как в слаборастворимых средах формируются коллоиды. Например, хлорид натрия полностью растворяется в воде, но в бензоле, где его растворимость мала, может образовывать коллоидную дисперсию. Канифоль, легко растворяющаяся в спирте, в водной среде при определенных условиях также способна создавать коллоидные структуры.

Достижение требуемого размера частиц реализуется двумя путями: механическим измельчением крупных фрагментов (диспергация) или объединением молекул/ионов из истинных растворов (конденсация). Среди конденсационных методов выделяют физические подходы такие как изменение растворителя (например, осаждение канифоли из спиртового раствора в воду с последующей дегидратацией), и химические реакции, приводящие к образованию малорастворимых соединений. Примерами служат

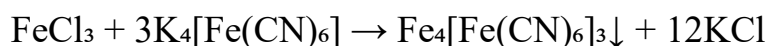
синтез коллоидного серебра через реакцию нитрата серебра с сульфидом натрия или формирование железосинеродистых комплексов в реакциях с феррицианидами. Эти процессы требуют избытка одного из реагентов для стабилизации системы.

При формировании коллоидных растворов через химические реакции часто используют процессы, сопровождающиеся выпадением малорастворимых веществ [5]. Примерами служат:

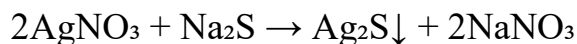
- Синтез коллоидного серебра через взаимодействие нитрата серебра с аммиаком:



- Получение железосодержащих коллоидов реакцией хлорида железа (III) с гексацианоферратом калия:



- Образование сульфида серебра при взаимодействии нитрата серебра с сульфидом натрия:



Для стабилизации таких систем необходим избыток одного из реагентов, который адсорбируется на поверхности частиц, предотвращая их агрегацию.

Разрушение крупных частиц до коллоидных размеров осуществляется разнообразными техниками [6]:

- Механическая дезинтеграция – использование шаровых или коллоидных мельниц в присутствии жидкости и стабилизатора.

- Ультразвуковая обработка – воздействие акустическими волнами на суспензию для дробления частиц.

- Электрическая дисперсия – генерация металлических золь при пропускании электрической дуги через электроды в водной среде.

- Пептизация – химическая активация осадков с помощью реагентов для перевода их в коллоидное состояние.

Удаление примесей из коллоидных растворов требует применения специфических методов [7]:

- Фильтрация – использование бумажных фильтров для отделения грубых включений.
- Мембранный диализ – селективное выведение низкомолекулярных компонентов через полупроницаемые мембраны.
- Электродиализ – ускорение миграции ионов в электрическом поле.
- Компенсационный диализ – контроль диффузии ионов с сохранением целевого состава раствора.
- Ультрафильтрация – разделение под давлением через мембраны с наноразмерными порами.

Устойчивость коллоидных систем обеспечивается веществами, предотвращающими коагуляцию частиц. Это могут быть:

- избыток исходных реагентов,
- поверхностно-активные соединения (ПАВ),
- биополимеры (белки, полисахариды).

Почвенные системы представляют собой сложные ассоциации минеральных частиц, воды и воздуха [8]. В зависимости от состава они классифицируются как двухфазные (твердая фаза + жидкость/газ) или трехфазные (твердая + жидкость + газ). Изучение их дисперсных характеристик позволяет прогнозировать поведение грунтов при внешних воздействиях, разрабатывать методы их укрепления или модификации. Ключевым параметром является степень дисперсности, определяющая площадь контакта фаз и интенсивность физико-химических процессов. Коллоидные частицы (<100 нм) играют особую роль в формировании структуры почв и их экологических функций.

Ключевой характеристикой многофазных систем является уровень дисперсности, отражающий степень фрагментации дисперсной фазы. Максимальный показатель дисперсности в грунтах соответствует переходу

вещества в молекулярно-растворенное состояние. Наиболее типичны частицы, находящиеся в коллоидном состоянии, размеры которых определяют их физико-химическую активность.

Почва как дисперсная система включает жидкую фазу (почвенный раствор) и твердую дисперсную фазу, представленную минеральными, органическими и органоминеральными компонентами. На границе раздела фаз возникает свободная поверхностная энергия, рассчитываемая как произведение коэффициента поверхностного натяжения раствора на суммарную площадь поверхности частиц. Увеличение дисперсности почвенных частиц приводит к росту удельной поверхности, что усиливает поверхностную энергию системы [9].

Поглотительные свойства почвы тесно связаны с присутствием ультрадисперсных частиц – коллоидов, размер которых варьируется от 0,001 до 0,2 мкм (1–200 нм), что соответствует общепринятой классификации коллоидных систем. Эти микрочастицы формируются в процессах выветривания горных пород и почвообразования, в ходе которых крупные фрагменты подвергаются дроблению или агрегации под воздействием физико-химических факторов [10].

Коллоидная фракция почвы преимущественно представляет собой двухкомпонентную систему: твердые частицы (дисперсная фаза) и почвенный раствор (дисперсионная среда). Основную массу (85–90%) составляют минеральные коллоиды, включая глинистые минералы (каолинит, монтмориллонит, иллит), гидроксиды железа и алюминия. Органические коллоиды представлены гумусовыми веществами – гуминовыми и фульвокислотами, а также полисахаридами и некоторыми полимерными сахарами [11].

Органоминеральные комплексы преобладают в поверхностных почвенных горизонтах, образуя устойчивые ассоциации из гумусовых соединений и минеральных частиц. Их формирование связано с адсорбцией

гуминовых веществ на поверхности минералов, что, несмотря на органическое покрытие, сохраняет преобладание неорганической основы по массе и объёму.

Функциональные особенности коллоидных частиц почвы включают:

- высокую адсорбционную емкость, позволяющую поглощать молекулы и ионы из раствора;
- способность к ионному обмену, обеспечивающую динамику веществ в почве;
- наличие двойного электрического слоя на границе раздела фаз, определяющего электрокинетические свойства системы.

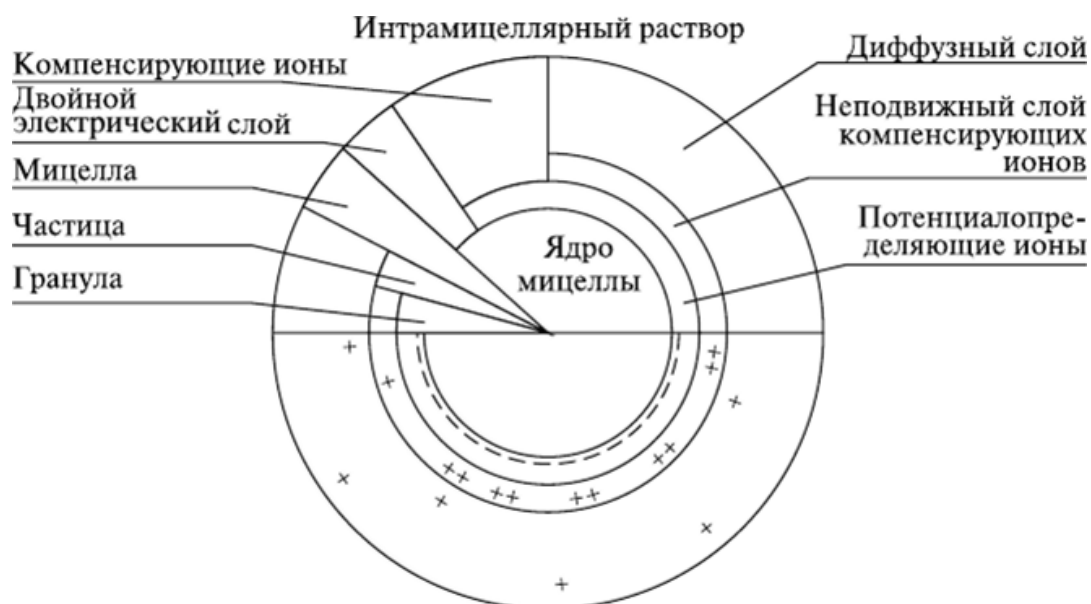


Рисунок 1.1 – Схема строения коллоидной мицеллы по Н.И. Горбунову [12]

Структура коллоидной мицеллы (рисунок 1.1) включает центральную область – ядро, состоящее из агрегированных аморфных или кристаллических частиц различной химической природы. Поверхность ядра покрыта слоем потенциалопределяющих ионов, образующих вместе с ядром гранулу. Вокруг гранулы расположены противоионы противоположного заряда, организованные в два слоя: неподвижный адсорбционный слой, прочно связанный с гранулой электростатическими силами, и подвижный диффузный слой, ионы которого способны к обмену с дисперсионной средой. Совокупность гранулы и адсорбционного слоя формирует коллоидную

частицу, а разность потенциалов между границей адсорбционного слоя и внешней частью диффузного слоя определяет  $\zeta$ -потенциал системы [12].

Классификация коллоидов основана на их зарядовых свойствах:

- ацидоиды (отрицательный заряд) – глинистые минералы, гидроксиды кремния, марганца, гумусовые кислоты и органоминеральные комплексы;

- базоиды (положительный заряд в кислой среде) – гидроксиды железа, алюминия, белки, бактерии. В щелочных условиях они проявляют ацидоидные свойства;

- амфолитоиды – частицы с зарядом, зависящим от pH среды.

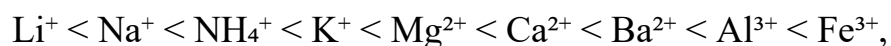
Механизмы зарядообразования [13]:

- в глинистых минералах отрицательный заряд возникает из-за изоморфного замещения ионов (например, замена  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  в тетраэдрических слоях или  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Mg}^{2+}$  в октаэдрических пакетах);

- на краях кристаллических слоев глин свободные кислородные атомы связывают ионы  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ , формируя дополнительный отрицательный заряд;

- компенсация заряда осуществляется катионами ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), способными к обмену с ионами почвенного раствора и проникающими в межпакетные пространства кристаллической решетки.

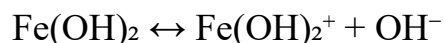
Коагуляция и пептизация – обратимые процессы перехода коллоидов из золя (раствор) в гель (осадок). Коагуляция вызывается электролитами: анионы нейтрализуют базоиды, катионы – ацидоиды. Эффективность коагуляции зависит от валентности и гидратации ионов. По данным К.К. Гедройца [14], коагулирующая способность катионов возрастает в ряду:



Исключение – ион  $\text{H}^+$ , обладающий высокой коагулирующей активностью из-за слабой гидратации (образует гидроксоний  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Его влияние на коагуляцию зависит от состава твердой фазы почвы.

Примеры химических превращений:

- в кислой среде гидроксид железа ведет себя как основание:



- в щелочной среде – как кислота:



При доминировании одноименно заряженных катионов коллоидные системы преимущественно существуют в виде зелей. Эффективность поглощения и коагулирующий эффект ионов возрастают с увеличением их заряда и уменьшением степени гидратации. Коагуляция может быть вызвана взаимодействием частиц с противоположными зарядами, формируя коагель. Пептизация, напротив, происходит при снижении концентрации электролитов в среде, восстанавливая коллоидное состояние. Обратимые коллоиды (гидрофильные) легко переходят между гелем и золей, сохраняя гидратацию, тогда как гидрофобные системы с низкой обводненностью считаются необратимыми [14].

Тиксотропия – частный случай коагуляции, при котором гель, неразрывно связанный с золей, преобразуется в растворимую форму под механическим воздействием. Это явление характерно для почв, формирующихся в криолитозоне, где циклы заморозки-оттаивания влияют на структуру.

Свойства почв: поглощательная способность, биологическая активность, агрофизические параметры, накопление гумуса и питательных веществ – определяются составом, зарядом и реакционной способностью коллоидной фракции.

Катионы обменного комплекса ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) играют ключевую роль в ионообменных процессах, формировании кислотно-основного баланса и устойчивости почвенной структуры. В кислых почвах преобладают  $\text{H}^+$  и  $\text{Al}^{3+}$ , тогда как в нейтральных и щелочных –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ .

Согласно классификации К.К. Гедройца [15], почвы разделяют на группы в зависимости от состава обменных катионов и типа поглощительного комплекса:

- основнонасыщенные – с преобладанием  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ;
- кислотно-ненасыщенные – содержащие  $\text{H}^{+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  наряду с основаниями.

Емкость катионного обмена (ЕКО) отражает максимальный запас обменных катионов в почве и зависит от минералогического состава, гранулометрии и содержания гумуса [15]. Наибольшие значения ЕКО характерны для суглинистых почв и черноземов, наименьшие – для песчаных и дерново-подзолистых. В нейтральных и щелочных условиях ЕКО возрастает из-за усиления отрицательного заряда ацидоидов. Энергия вытеснения катионов также влияет на этот показатель.

Сумма обменных оснований (С) включает  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{NH}_4^{+}$ , исключая  $\text{H}^{+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . В черноземах она достигает 80–90% от ЕКО, в дерново-подзолистых и красноземах – свыше 50%. В солонцах и солончаках в поглощенном комплексе дополнительно присутствует  $\text{Na}^{+}$ .

Степень насыщенности почвы основаниями (В) рассчитывается по формуле (1.1):

$$B = \frac{C}{\text{ЕКО}} \times 100\%, \quad (1.1)$$

где С – сумма обменных оснований, а ЕКО – емкость катионного обмена. Оптимальная продуктивность растений наблюдается при значениях В на уровне 80–90%, однако критически важен баланс катионов таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^{+}$ . Количественные и качественные характеристики обменных катионов варьируют в зависимости от типа почвы [16]:

- в черноземах преобладают  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при высокой ЕКО, что обеспечивает стабильность коллоидов и оптимальную структуру;

- подзолистые почвы содержат  $H^+$  и  $Al^{3+}$ , снижая ЕКО и вызывая кислую реакцию, разрушающую коллоидные структуры;

- солонцы отличаются избытком  $Na^+$ , провоцирующим щелочную среду, дисперсию коллоидов и ухудшение водно-физических свойств.

Влияние катионного состава на почвенные процессы:

- нейтральные почвы (богатые  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) характеризуются устойчивыми гелями, устойчивыми к гидролизу, с благоприятной структурой и аэрацией;

- щелочные системы (с доминированием  $Na^+$ ) склонны к слитизации, снижению водопроницаемости и повышению влагоемкости, что негативно сказывается на росте культур;

- кислые почвы (с высоким содержанием  $H^+$  и  $Al^{3+}$ ) подвержены деградации агрегатов из-за кислотного гидролиза, что ухудшает физико-химические параметры.

Вертикальная дифференциация почвенного профиля демонстрирует корреляцию между содержанием гумуса и ЕКО: снижение органического вещества в нижних горизонтах сопровождается уменьшением поглощательной способности. Таким образом, катионный обмен и структура коллоидов определяют не только химический, но и физический статус почв, напрямую влияя на их агрономическую ценность.

## **1.2 Способы снижения содержания ионов тяжелых металлов в природных дисперсных грунтах**

### **1.2.1 Источники и пути попадания тяжелых металлов в почву**

Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами (ТМ) остается одной из наиболее острых в современной экологии, поскольку эти элементы обладают высокой токсичностью, устойчивостью в природных средах и способностью к биоаккумуляции. Источники их поступления в почву подразделяются на естественные и антропогенные, а пути миграции включают

как прямые выбросы, так и сложные биогеохимические циклы [17].

Естественные источники включают геохимические процессы: выветривание горных пород, вулканическую активность и естественное разложение органических веществ. Например, в районах с повышенным содержанием сульфидных руд (Cu, Pb, Zn) выщелачивание под действием кислотных дождей приводит к высвобождению металлов в почву [18]. Однако в современных условиях доминирующую роль играют антропогенные факторы, которые ускоряют и интенсифицируют накопление ТМ.

Ключевые антропогенные источники.

Промышленные эмиссии – металлургическая промышленность (особенно цветная – производство меди, цинка, свинца, никеля, алюминия), химические предприятия (использующие ТМ в качестве катализаторов или производящая соединения металлов). Нефтепереработка, где используются катализаторы на основе никеля, молибдена, кобальта, ванадия. Целлюлозно-бумажная промышленность, применяющая соединения ртути в некоторых технологиях отбеливания.

Важным источником являются сточные воды и отходы (шламы, пыль, шлаки) этих производств, которые часто накапливаются в отвалах и хвостохранилищах, становясь долговременным источником загрязнения грунтовых и поверхностных вод через фильтрацию и смыв.

Сжигание ископаемого топлива (особенно угля и мазута) на тепловых электростанциях и в котельных – один из главных глобальных источников поступления в атмосферу ртути, свинца, мышьяка, селена, ванадия, никеля. Эти металлы осаждаются из воздуха на почву и воду как вблизи источников, так и на значительных расстояниях вследствие атмосферного переноса. Зола и шлаки ТЭС также содержат высокие концентрации ТМ.

Транспорт – износ шин, тормозных колодок, сжигание топлива. Особенно значимо загрязнение почв придорожных зон цинком (Zn), медью (Cu) и никелем (Ni). Авиация и судоходство также вносят свой вклад через

выбросы от сжигания топлива.

Сельское хозяйство – неконтролируемое применение минеральных удобрений (особенно фосфорных, содержащих примеси кадмия, свинца, хрома, урана), пестицидов (исторически содержащих мышьяк, медь, ртуть; современные могут содержать медь, цинк), известковых материалов (могут содержать примеси), мелиорантов (например, осадки сточных вод – осадки очистных сооружений, которые часто сильно загрязнены ТМ из промышленных и бытовых стоков). Навоз и помет от животноводства также могут быть источником меди и цинка, добавляемых в корма в качестве стимуляторов роста. Орошение загрязненными водами приводит к накоплению ТМ в почвах.

Коммунальное хозяйство – несанкционированные и санкционированные свалки твердых бытовых отходов (ТБО), содержащих батарейки (цинк, кадмий, свинец, никель), электронику (свинец, кадмий, ртуть, бериллий), краски (свинец, хром), люминесцентные лампы (ртуть), остатки пестицидов и т.д. Сточные воды городов, содержащие ТМ из бытовой химии, коррозии труб, стоков с дорог и промышленных площадок, даже после очистки могут сбрасывать значительные количества металлов в водные объекты.

Горнодобывающая промышленность – добыча и первичная переработка руд металлов неизбежно сопровождается образованием огромного количества отходов (вскрышные породы, хвосты обогащения), которые часто содержат повышенные концентрации токсичных металлов. Дренажные воды с отвалов и карьеров, часто кислые, выщелачивают и переносят металлы на большие расстояния, загрязняя реки и грунтовые воды. Закрытые и заброшенные шахты продолжают десятилетиями формировать кислые дренажные воды, богатые металлами [18].

Пути миграции ТМ в почву.

Атмосферный перенос – металлы, адсорбированные на частицах аэрозолей, оседают на почву с осадками или пылью. В урбанизированных

районах до 70% загрязнения Pb связано с атмосферными выпадениями.

Гидрологические циклы – поверхностный сток с промышленных площадок, сельхозугодий и городских территорий переносит растворимые формы Cd, Cu, Zn в нижние горизонты почв или открытые водоемы, где они включаются в трофические цепи.

Биогенная аккумуляция – растения поглощают ТМ через корни, а после отмирания возвращают их в почву, обогащая верхние слои. Например, мхи и лишайники накапливают до 100 мг/кг Cu в промышленных зонах.

Механизмы трансформации в почве зависят от ее физико-химических свойств [19]:

pH – в кислой среде ( $\text{pH} < 5$ ) растворимость Cd, Al, Mn резко возрастает, усиливая их токсичность;

органическое вещество – гуминовые кислоты образуют комплексы с Cu, Pb, снижая их мобильность;

окислительно-восстановительный потенциал – в анаэробных условиях (например, в заболоченных почвах) As(III) становится более токсичным, чем As(V).

Одним из основных источников поступления тяжелых металлов в почву является горнодобывающая и металлургическая промышленность [20]. Выбросы при добыче и переработке руд содержат высокие концентрации металлов, которые могут накапливаться в почве и попадать в пищевую цепь. Промышленные выбросы и выбросы от автотранспорта также способствуют загрязнению почвенного слоя тяжелыми металлами.

Сельское хозяйство также является значительным источником загрязнения почвы металлами. Применение удобрений, пестицидов и фунгицидов, содержащих тяжелые металлы, может приводить к накоплению этих веществ в почве. Агрохимические процессы такие как кислотно-основное равновесие в почве могут способствовать мобилизации металлов и их аккумуляции. Одним из важных путей попадания тяжелых металлов в почву

являются атмосферные осадки (рисунок 1.2).

Металлы могут выпадать на почву вместе с атмосферными осадками, особенно в районах с высоким уровнем промышленной активности или транспортным движением. Этот путь загрязнения особенно характерен для мелких частиц, которые могут проникать глубоко в почву. Исследования также выявили [21], что поверхностные водные источники такие как реки, озера и водоемы могут переносить тяжелые металлы и распространять их по почве при затоплении и образовании водных отложений. Этот механизм является важным для понимания циркуляции металлов в природной среде.

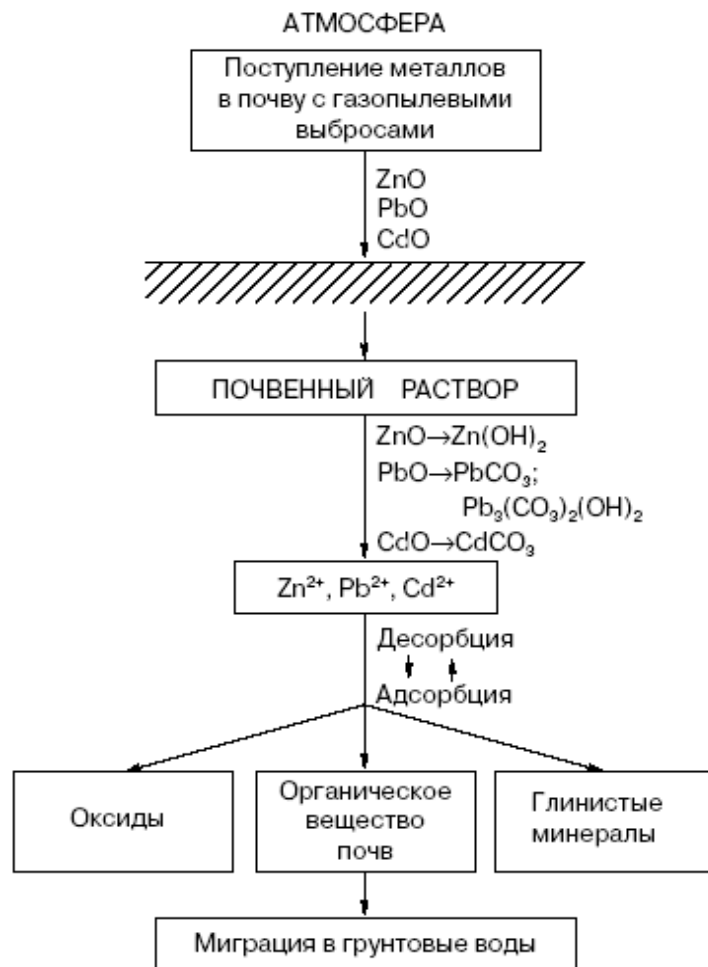


Рисунок 1.2 – Миграция и трансформация ионов тяжелых металлов в природных грунтах

Изучение источников и путей попадания тяжелых металлов в почву имеет ключевое значение для оценки экологического состояния окружающей

среды и разработки мер по предотвращению и уменьшению загрязнения почвы, что содействует сохранению биоразнообразия и здоровью человека.

### 1.2.2 Подвижность и биологическая доступность ТМ

В настоящее время индустриальный сектор развился до такого уровня, при котором объемы производимых отходов превышают возможности их естественной переработки экосистемами. Наибольшую угрозу экологии несут соединения тяжелых металлов (ТМ), поскольку они не подвергаются биологическому разложению и постепенно накапливаются в тканях микроорганизмов, растений, а впоследствии – через пищевые цепочки – в организмах животных и людей, вызывая нарушения их физиологических функций. Легкомобильные формы ТМ отличаются повышенной реакционной способностью, что способствует их концентрации в биологических средах. Учитывая степень токсического воздействия на живые организмы, металлы можно ранжировать в условную последовательность:  $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Sn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Al}$  [22]. Важно отметить, что в отличие от органических загрязнителей, которые постепенно разрушаются, металлы не исчезают, а лишь мигрируют между элементами экосистемы.

Повышенная концентрация ТМ в окружающей среде, сочетающаяся с их естественным дефицитом в биосфере и выраженными токсическими свойствами, обуславливает необходимость регулярного мониторинга их содержания не только в почве, воде и воздухе, но и в продуктах питания. Основным источником загрязнения пищевых цепочек ТМ являются сельскохозяйственные культуры, произрастающие на территориях, прилегающих к промышленным зонам, а также на почвах, загрязненных городскими отходами или продуктами их переработки [23].

Согласно государственному стандарту «Классификация химических веществ по степени опасности загрязнения», все загрязнители разделены на

три категории в зависимости от уровня их потенциального вреда (таблица 1.2) [24].

Таблица 1.2 – Классификация химических веществ, поступающих в почву через промышленные выбросы, отходы и стоки, по классам опасности

Класс опасности	Химические вещества
1	As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn, F
2	B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr
3	Ba, V, W, Mn, Sr

Среди токсичных металлов, оказывающих негативное воздействие на экосистемы, наиболее значимыми загрязнителями биосферы считаются ртуть (Hg), свинец (Pb), кадмий (Cd), цинк (Zn) и медь (Cu). Повышение их концентраций в гидросфере, литосфере, атмосфере и биологических объектах представляет прямую угрозу для здоровья живых организмов и человека [25]. Далее рассматриваются специфика природных круговоротов свинца, меди и цинка как наиболее распространенных представителей группы токсичных металлов-загрязнителей.

**Кадмий.** Данный элемент, несмотря на относительно низкую природную распространенность, играет заметную роль в геохимических процессах. Средняя концентрация кадмия в земной коре оценивается как  $0,15 \cdot 10^{-2}\%$ . Хотя его общее количество невелико, известно около 80 минеральных форм, преимущественно сульфидного типа. В биологических тканях организмов содержание Cd варьирует в диапазоне  $1-10^{-4}\%$ , тогда в морской воде его концентрация достигает  $3 \cdot 10^{-9}\%$  [26].

Основным антропогенным источником поступления кадмия в атмосферу являются промышленные выбросы, где он присутствует в виде аэрозольных частиц конденсационного типа. Фоновый уровень Cd в воздухе не превышает  $5 \cdot 10^{-4}$  мг/м<sup>3</sup>, однако в зонах с развитой промышленностью этот показатель может возрасти в 10 000 раз. Ключевыми каналами загрязнения выступают: производственные процессы металлургии, эмиссии от сжигания угольного

топлива, плавильные операции, а также автомобильные выхлопы (в регионах, где применяется тетраэтилкадмий как присадка к горючему, наблюдается критическое накопление Cd в придорожных почвах) [27].

Значительные объемы кадмия проникают в почвенные слои через сточные жидкости, используемые для орошения, и применение пестицидов/агрохимикатов, содержащих данный металл. Дополнительным фактором загрязнения выступает осаждение Cd в виде сухих отложений, что свидетельствует о значительном загрязнении нижних слоев атмосферы. Крупные частицы (до 40 мкм) депонируются вблизи эмиссионных источников, тогда мелкодисперсные фракции (менее 5 мкм) способны мигрировать на сотни километров. Процентное содержание кадмия в атмосферных осадках колеблется от 11 до 38%, что подтверждает его активное участие в глобальном цикле переноса загрязнителей [28].

Кадмий оказывает выраженное токсическое воздействие на высшие организмы, включая человека, тогда как низшие формы жизни демонстрируют относительную устойчивость к его влиянию. Основными путями проникновения Cd в человеческий организм служат респираторная система (при вдыхании), а также потребление контаминированных продуктов питания и воды. Период полувыведения этого металла из тканей измеряется годами, что обуславливает его кумулятивный эффект. Клиническими маркерами кадмиевой интоксикации выступают анемические состояния, хроническая усталость, дисфункции пищеварительной системы, нефропатии и гепатопатии.

Металл аккумулируется преимущественно в паренхиматозных органах (печень, почки), костных структурах и кератиновых образованиях (ногти, волосы) [29]. Кадмий связывается с сульфгидрильными группами белков, нарушая функцию ключевых ферментов, и вытесняет эссенциальные металлы (например, цинк в металлоферментах), блокируя клеточное дыхание и синтез ДНК. Он провоцирует сильнейший окислительный стресс, повреждая липиды,

белки и генетический материал. У человека хроническое воздействие приводит к почечной недостаточности (кадмиевой нефропатии), деминерализации костей (остеомалация, болезнь "итай-итай"), тяжелым поражениям дыхательной системы и является доказанным канцерогеном (рак легких, простаты). В растениях кадмий ингибирует фотосинтез, угнетает рост корней и вызывает хлороз, а в водных экосистемах даже низкие концентрации токсичны для рыб и беспозвоночных, нарушая ионный баланс и репродукцию.

**Цинк.** Геохимические характеристики Zn и Cd обнаруживают существенное сходство, что связано с их халькофильными свойствами и совместной миграцией в природных системах. Среднее содержание цинка в литосфере оценивается как  $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ , тогда как кадмий, будучи менее распространенным элементом, имеет кларк  $0,15 \cdot 10^{-3}\%$ . Распределение обоих металлов отличается выраженной гетерогенностью: в основных горных породах концентрация Zn составляет  $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ , а в кислых достигает  $6 \cdot 10^{-3}\%$ , что коррелирует с Cd, часто ассоциированным с сульфидными рудами [30].

В магматических образованиях цинк присутствует в форме тонкодисперсных сульфидных включений и изоморфных примесей в силикатах (слюды, амфиболы), а кадмий, как правило, аккумулируется в аналогичных минеральных ассоциациях. Доминирующим минералом-носителем Zn выступает сфалерит (ZnS), тогда как Cd часто сосредоточен в вюртците и зеленоке. В гидротермальных системах оба металла демонстрируют высокую миграционную активность, формируя комплексные соединения и осаждаются совместно с Ag, Pb и другими элементами в полиметаллических рудных месторождениях.

Физиологическая роль Zn и Cd в биологических системах принципиально различается. Кадмий, подобно свинцу, не выполняет значимых метаболических функций и поглощается организмами пассивно. В отличие от него, цинк относится к эссенциальным микронутриентам, входя в состав более 300 ферментов, регулирующих белковый, углеводный, липидный

и фосфатный обмен. Дисбаланс Zn провоцирует нарушения синтеза аскорбиновой кислоты, пиридоксина (В6) и фитогормонов-ауксинов. При кларке цинка в биомассе ( $2 \cdot 10^{-3}\%$ ) коэффициент его биологического накопления в 12 раз превышает аналогичный показатель для кадмия [29, 30].

Отдельные виды-гипераккумуляторы концентрируют до 10–17% Zn в зольных остатках, тогда как Cd аккумулируется преимущественно в корнях растений, демонстрируя более низкую подвижность. Высокие концентрации цинка нарушают гомеостаз других металлов, прежде всего – меди и железа, индуцируя их дефицит даже при достаточном поступлении. Это приводит к анемии (из-за блокировки всасывания железа), нейтропении и дисфункции иммунитета. В фитомассе цинк локализуется в лабильных тканях, что обеспечивает его быстрое выведение, тогда как кадмий проявляет персистентность, накапливаясь в паренхиматозных органах [29].

Цинк подавляет активность почвенных микроорганизмов и ферментов, нарушая азотный цикл, а у растений вызывает хлороз листьев, угнетение роста корневой системы и снижение урожайности из-за нарушения поглощения фосфора и марганца. Средние показатели его содержания в гумусово-аккумулятивных горизонтах достигают 48-50 мг/кг. Преобладающая часть Zn связана с органическими комплексами или адсорбирована пленками железистых гидроксидов. В нейтральных и щелочных условиях подвижность металла снижается, так как осаждение  $Zn(OH)_2$  начинается при pH 6,8. Однако при дальнейшем ощелачивании среды происходит ремобилизация цинка за счет образования растворимых цинкатных солей. В восстановительных условиях, на сероводородном геохимическом барьере, металл фиксируется в виде устойчивого сульфидного соединения [30, 31].

Цинк активно вовлечен в глобальный обмен между литосферой и атмосферой. Исследования подтверждают его эмиссию в тропосферу через выделение терпеновых соединений растительностью, а также за счет аэрозольного переноса пылевых частиц. Дополнительными источниками

выступают вулканические эксгаляции и процессы бактериальной биометилизации, сопровождающиеся выделением летучих органоцинковых соединений [32].

В морских экосистемах доминирующей формой цинка являются растворимые неорганические соединения. Около 30% речного Zn, транспортируемого в океан в ионной форме, осаждается в прибрежных зонах. При этом 90% металла, присутствующего в реках во взвешенном состоянии, также депонируется в зоне смешивания пресных и соленых вод [33]. Антропогенные аспекты геохимии цинка включают проблемы рудной разведки, экологического загрязнения и агрохимического производства. У водных организмов избыток цинка повреждает жабры рыб, нарушая осморегуляцию и дыхание, а также ингибирует развитие икры и личинок. Технофильность элемента, характеризующаяся коэффициентом  $5 \cdot 10^8$ , уступает аналогичным показателям Fe и Mn, но остается значимой для промышленности [34].

**Медь.** Среднее содержание Cu в литосфере составляет  $4,3 \cdot 10^{-30}\%$ , с повышенной концентрацией в основных породах (до  $1 \cdot 10^{-20}\%$ ). Поливалентность меди ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) делает ее миграцию зависимой от окислительно-восстановительного потенциала среды. Основные минералы-концентраторы – халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ) и ковеллин ( $\text{CuS}$ ). Высокая сорбционная способность меди на отрицательно заряженных коллоидах существенно ограничивает ее миграционную активность [25].

В поверхностных гидросистемах Cu транспортируется преимущественно в составе глинистых взвесей и коллоидных форм. Максимальная подвижность наблюдается в кислых сульфатных водах зоны окисления рудных месторождений, однако при нейтрализации таких растворов происходит интенсивное осаждение меди через сорбцию глинами, гумусовыми веществами и оксидами Mn, а также образование вторичных минералов. Это формирует геохимические аномалии в почвах,

континентальных отложениях и фитомассе [35].

Биологическая роль меди обусловлена ее участием в структуре ферментов, регулирующих дыхание, фотосинтез и метаболизм белков/углеводов. Дисбаланс Cu провоцирует нарушения водного обмена растений, проявляющиеся потерей тургора даже при достаточной влагообеспеченности. Наиболее чувствительны к дефициту меди культуры на осушенных торфяниках и заболоченных почвах. При кларке  $3,2 \cdot 10^{-40}\%$  в биомассе элемент демонстрирует выраженную биофильность, аккумулируясь в органоминеральных горизонтах. В аридных ландшафтах (степи, пустыни) миграция меди лимитируется щелочным pH и ограниченным увлажнением. В морских бассейнах металл не накапливается в водной толще, быстро связываясь в сероводородных илах [36]. Высокая технофильность Cu ( $1 \cdot 10^9$ ) отражает ее ключевое значение для современных технологических процессов.

Токсичность меди проявляется при незначительном превышении физиологической нормы, она является мощным прооксидантом, генерирующей активные формы кислорода, что вызывает окислительное разрушение мембран, белков и ДНК. Медь обладает высокой аффинностью к жабрам рыб и беспозвоночных, нарушая ионную регуляцию и приводя к гибели. В почвах медь подавляет активность микрофлоры (особенно нитрифицирующих бактерий) и дождевых червей, снижая плодородие. У растений избыток меди блокирует фотосинтетические пигменты, вызывает хлороз, некроз листьев и угнетает рост корней. У млекопитающих острое отравление медью поражает печень (гепатонекроз, цирроз), провоцирует гемолиз эритроцитов, почечную недостаточность и неврологические расстройства (тремор, изменения поведения). Хроническое воздействие связывают с риском болезни Вильсона (генетически обусловленное накопление) и нейродегенерации [37].

### 1.2.3 Содержание ТМ в почвах Белгородской области

Белгородская область, расположенная в Центрально-Чернозёмном регионе России, привлекает внимание исследователей из-за сочетания высокого сельскохозяйственного потенциала и значительной антропогенной нагрузки, что делает изучение содержания тяжёлых металлов (ТМ) в её почвах крайне актуальным. Почвы региона, представленные преимущественно чернозёмами (рисунок 1.3), отличаются высоким естественным плодородием, однако их экологическое состояние подвергается воздействию множества факторов, включая промышленные выбросы, сельское хозяйство, транспортные магистрали и геохимические особенности [38].

В чернозёмах Белгородской области преобладают связанные формы ТМ:

- органоминеральные комплексы (до 60% Cu и Zn связаны с гуминовыми кислотами);
- сорбированные гидроксидами железа и марганца (особенно характерно для Pb и Cd);
- карбонатные соединения (в щелочных условиях).

Подвижность металлов зависит от агрохимических свойств почв:

- в зонах с  $pH > 7.0$  наблюдается иммобилизация Zn и Pb за счет образования гидроксидов и карбонатов.

- на кислых почвах ( $pH < 6.0$ ) в восточных районах области возрастает биодоступность Cd и Cu, что повышает риск их поступления в сельскохозяйственные культуры.

Основными источниками загрязнения выступают крупные металлургические и горно-обогатительные предприятия Белгородской области, прежде всего Оскольский электрометаллургический комбинат (ОЭМК) в Старом Осколе и Лебединский горно-обогатительный комбинат (ЛГОК) в Губкине, которые вносят основной вклад в выбросы железа, марганца, хрома, никеля и цинка в атмосферу и почву, а также сельскохозяйственная деятельность, связанная с интенсивным применением

минеральных удобрений (особенно фосфорных) и пестицидов на распаханых землях. Пыление отвалов ЛГОК и Стойленского ГОК (СГОК, также Старый Оскол) дополнительно распространяет металлы, включая стронций и барий, на десятки километров, формируя устойчивые техногенные аномалии в сочетании с агрохимическим загрязнением.

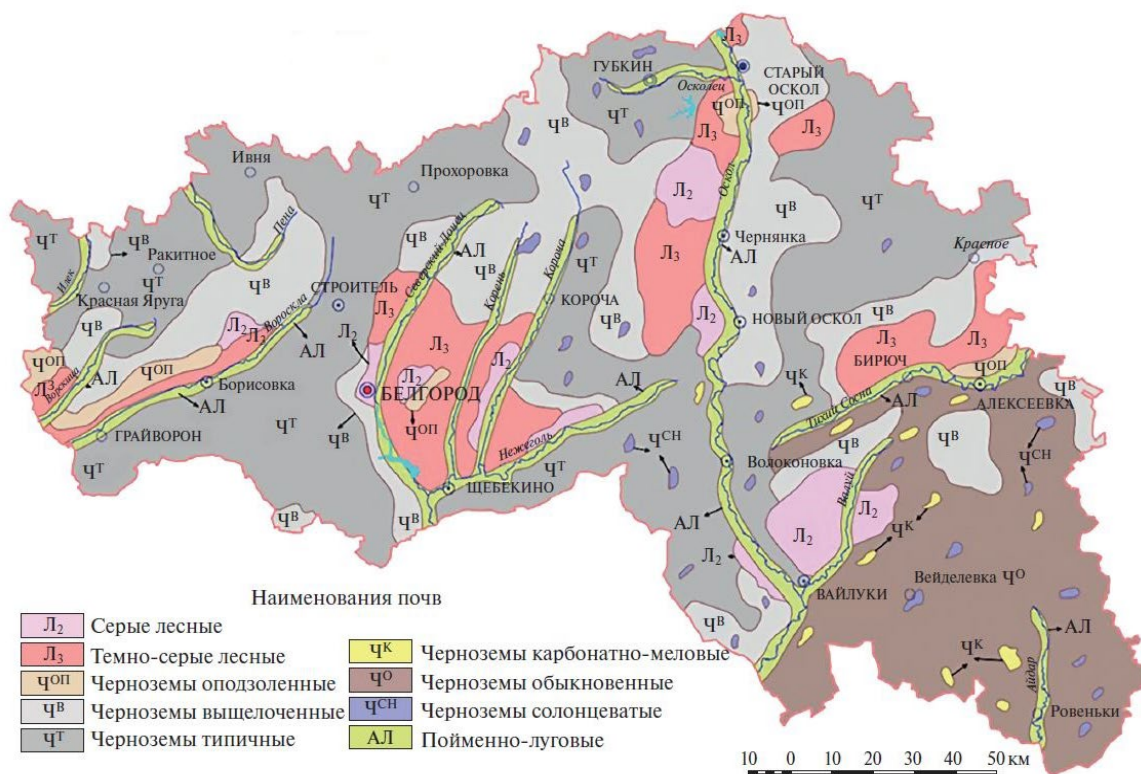


Рисунок 1.3 – Карта почв Белгородской области [39]

Транспортная инфраструктура, включая автотрассы М-2 «Крым» и «Белгород–Ростов», становится причиной локального повышения концентраций свинца и кадмия в придорожных зонах, где содержание этих металлов нередко превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) [38, 40].

Природные факторы такие как карбонатные породы, на которых формируются чернозёмы, также влияют на геохимический фон, обуславливая повышенное содержание хрома, никеля и ванадия, хотя антропогенная активность существенно усиливает их миграцию в верхние горизонты почв. В таблице 1.3 представлено валовое содержание ионов ТМ в А – гумусовом

горизонте и С<sub>ca</sub> – карбонатно-иллювиально-десуктивном горизонте почвенного профиля для различных типов почв Белгородской области.

Таблица 1.3 – Валовое содержание ионов ТМ в разных типах почв

Горизонт	Глубина отбора проб, см	Доля физической глины, %	Валовое содержание, мг/кг				
			Zn	Cu	Pb	Cd	Mn
Лугово-чернозёмная почва на древнеаллювиальных карбонатных отложениях (Белгородский район)							
A	20...30	49,6	33,7	9,9	10,8	0,22	269
C <sub>ca</sub>	140...150	54,8	32,7	9,5	10,8	0,22	187
Чернозём типичный тяжелосуглинистый (Белгородский район)							
A	5...15	56,4	44,9	12,8	12,7	0,32	404
C <sub>ca</sub>	130...140	58,8	43,8	11,3	12,8	0,30	306
Чернозём обыкновенный легкоглинистый (Ровеньский район)							
A <sub>ca</sub>	15...25	66,8	51,2	18,6	14,8	0,42	442
C <sub>ca</sub>	110...120	73,6	51,6	18,7	17,1	0,43	339

Почвообразующая порода легкоглинистых чернозёмов обыкновенных, распространённых в степной зоне Белгородской области, содержит 73,6 % физической глины. В пахотном слое её доля снижается до 66,8 %. Данные почвы отличаются максимальными в регионе показателями валового содержания микроэлементов: цинка – 51,2 мг/кг, меди – 18,6 мг/кг, свинца – 14,8 мг/кг, кадмия – 0,42 мг/кг и марганца – 442 мг/кг (таблица 1.3).

Пространственное распределение ТМ в регионе крайне неоднородно: максимальные концентрации свинца (25–45 мг/кг), кадмия (0,8–1,5 мг/кг), цинка (50–120 мг/кг) и мышьяка (5–10 мг/кг) фиксируются вблизи промышленных зон, крупных городов и транспортных артерий, тогда как удалённые сельскохозяйственные районы сохраняют более низкие показатели, близкие к фоновым значениям [38, 40, 41]. Например, исследования, опубликованные в Вестнике Воронежского государственного университета, выявили [42], что в радиусе 10 км от металлургических предприятий Старого Оскола содержание никеля достигает 1,5–2 ПДК, а в придорожных почвах трассы М-2 уровень свинца превышает нормативы на 50–100%. Особую озабоченность вызывает накопление кадмия в пахотных слоях чернозёмов

Яковлевского и Алексеевского районов, где его концентрации в 1,5–2 раза выше фоновых, что связано с интенсивным использованием фосфорсодержащих удобрений и кормовых добавок, содержащих этот металл.

Экологические последствия загрязнения проявляются в снижении биоразнообразия почвенных организмов, угнетении ферментативной активности и ухудшении здоровья населения. Так, подвижные формы кадмия и свинца снижают урожайность пшеницы и сахарной свёклы на 15–20%, а их накопление в овощах (картофеле, моркови) превышает максимально допустимые уровни, создавая риски для пищевой безопасности. Санитарно-гигиенические исследования указывают на корреляцию между содержанием кадмия в почвах и ростом заболеваемости болезнями почек и костной системы у местного населения [43]. Деградация почв также проявляется в снижении активности уреазы и каталазы на 30–50%, а численность дождевых червей и микромицетов сокращается на 40–60% в зонах с высоким суммарным индексом загрязнения ( $Z_c > 16$ ) [44].

Важным аспектом, влияющим на плодородие, является изменение кислотно-основных свойств почв [45]. Традиционно черноземы региона характеризовались нейтральной или слабощелочной реакцией (рН 6,5–7,5), однако под воздействием интенсивного применения минеральных удобрений, особенно азотных, а также кислотных выпадений, в ряде районов зафиксировано смещение рН в кислую сторону (до 5,0–5,5) [46]. В западных районах Белгородской области, где преобладают серые лесные почвы, подкисление выражено сильнее, чем в центральных черноземных зонах, однако тенденция к постепенному закислению отмечается повсеместно [47]. Это явление негативно сказывается на доступности макроэлементов: фосфор переходит в труднодоступные формы, а мобилизация токсичных соединений алюминия и марганца угнетает развитие корневых систем растений [48]. Кислотность также нарушает структуру почвы, снижая ее агрегированность и водоудерживающую способность, что усугубляет эрозию [49, 50].

### **1.3 Особенности физико-химических процессов поверхностных явлений взаимодействия гуматов с ионами тяжелых металлов**

Изучение механизмов взаимодействия гуминовых кислот (ГК) с неорганическими ионами требует понимания их молекулярной структуры. Под молекулярной структурой подразумевают состав и взаимное расположение атомов, а конфигурация описывает пространственное распределение функциональных групп. ГК представляют собой полидисперсные системы с переменным составом, формирующиеся в различных природных условиях. ГК характеризуются полидисперсностью – они состоят из множества молекул с разной молекулярной массой. Несмотря на макромолекулярный характер, их нельзя отнести к типичным полимерам: отсутствие упорядоченности в структуре обусловлено случайным механизмом сборки молекул [51].

Из-за высокой неоднородности ГК до настоящего времени не существует единой теории, точно описывающей их молекулярное строение. Даже определение пространственной конфигурации таких соединений остаётся крайне сложной задачей. Как отмечалось в исследованиях Кухаренко А.А. (1993) [52], попытки создать универсальные формулы ГК теряют смысл, поскольку их состав принципиально вариативен. Однако, несмотря на различия в происхождении, гуминовые кислоты проявляют схожие физико-химические свойства. Это позволяет, основываясь на экспериментальных данных, выдвинуть гипотезы о возможных структурных элементах, типах связей между ними и особенностях их пространственной организации.

Модель фрагментарной организации гуминовых кислот, разработанная Д.С. Орловым [53], базируется на минимальной молекулярной массе структурного звена в 1500 а.е.м. с включением четырёх атомов азота. Распределение азотсодержащих группировок следующее: один атом входит в

гидролизуемый участок, второй – в негидролизуемый фрагмент, а два оставшихся – в состав гетероциклических структур (рисунок 1.4).

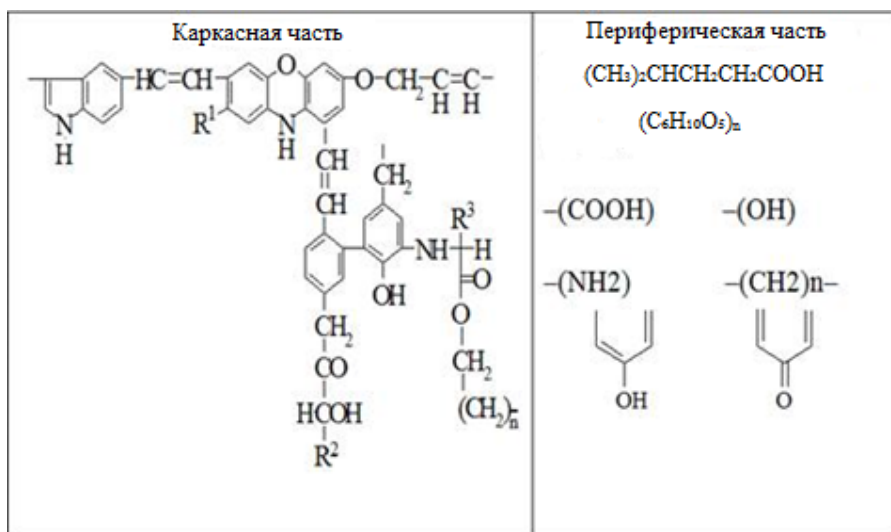


Рисунок 1.4 – Гипотетическая структура Humic acids по Д.С. Орлову [53]

Гидролизуемые компоненты составляют около 45% массы образца, из которых 6% приходится на аминокислотные остатки, а 25% – на углеводные фрагменты. При щелочном окислении перманганатом калия из одного структурного звена в среднем образуются две молекулы бензолполикарбоновых кислот. Шестичленные циклы в молекуле представлены преимущественно три- и тетразамещёнными формами, связанными через двойные связи в мостиковых группировках. Предполагается, что такая конфигурация обеспечивает молекуле вытянутую пространственную форму с ограниченной конформационной подвижностью, что влияет на её реакционную способность и взаимодействие с другими компонентами почвы.

Предполагаемая структура ГК по F. Stevenson [54] (рисунок 1.5), содержит полифенольные структуры 1, алифатические карбоновые кислоты 2, хиноновые структуры 3, аминокислоты 4, сахарид 5, фенольные  $OH$  связанные  $H$ -связями 6, а также различные  $COOH$ -группы, присоединенные к ароматическим кольцам 7. Однако эта схема критикуется за избыток кислородсодержащих заместителей и недостаток сопряжённых двойных связей, что снижает её соответствие экспериментальным данным.

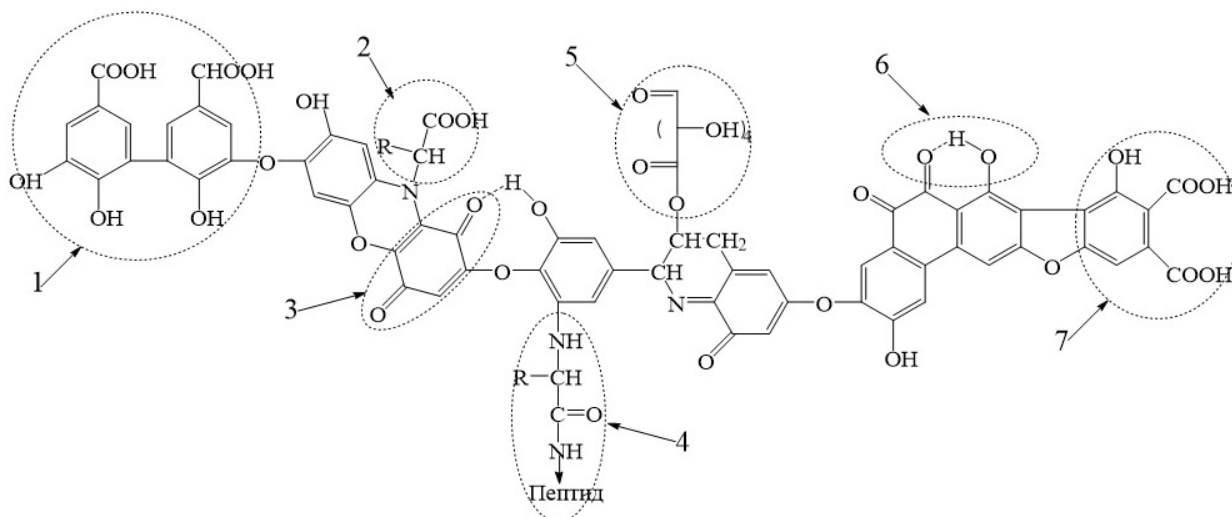


Рисунок 1.5 – Гипотетическая структура *Humic acids* по F.Stevenson [54]

Согласно современным представлениям, ГК рассматриваются как нерегулярные макромолекулы, где отдельные структурные «блоки» связаны углерод-кислородными мостиками и алифатическими цепями. Ключевыми элементами являются ароматические кольца с функциональными группами (кислород- и азотсодержащими), а также алифатические фрагменты, присоединённые к ароматическим ядрам.

Экологически значимым аспектом взаимодействия гуминовых кислот (ГК) с тяжелыми металлами (ТМ) является их способность снижать токсичность и подвижность последних за счет формирования комплексных соединений. Включенные в такие комплексы металлы теряют токсические свойства и становятся менее доступными для биологических систем. Характер связи в комплексах носит смешанный тип, где доминирует определенный механизм в зависимости от природы катиона [55].

Процесс комплексообразования ГК с ТМ включает три ключевые фазы.

1. Образование растворимых комплексов металлов с ГК – начальная стадия, на которой ионы металлов связываются с функциональными группами гуминовых кислот.

2. Формирование нерастворимых комплексов металлов – переход соединений в труднорастворимую форму (например, при снижении pH), что уменьшает их биодоступность.

3. Вторичная сорбция ионов – дополнительная адсорбция металлов на поверхности осадков, образованных на предыдущих этапах, что усиливает их иммобилизацию в окружающей среде.

Сорбционная емкость ГК варьирует для разных металлов:  $\text{Cu}^{2+}$  связывается на 50–70%,  $\text{Zn}^{2+}$  – на 40–60%,  $\text{Cd}^{2+}$  – на 30–50%. Вторичная сорбция протекает с одинаковой интенсивностью для всех катионов [56]. Механизм связывания обусловлен наличием в структуре ГК и гиматомелановых кислот (ГМК) кислотных функциональных групп – карбоксильных (-COOH) и фенольных (-OH).

Более высокая сорбционная активность ГМК по сравнению с ГК объясняется повышенной концентрацией кислородсодержащих групп. Так, ГМК эффективно поглощают  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , но слабо взаимодействуют с  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ . В случае ГК сорбция этих металлов менее выражена. Насыщение кислот металлами завершается в течение первых 15 мин реакции.

Иерархия сорбции катионов гуминовыми кислотами имеет следующий порядок:  $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Этот ряд отражает различия в химической природе металлов и их аффинитет к функциональным группам кислот [56, 57]. ГК и ГМК выступают природными сорбентами, играющими ключевую роль в детоксикации ТМ в почвенных экосистемах. Их способность к комплексообразованию определяет геохимическую мобильность металлов и их участие в биологических циклах.

Взаимодействие гуминовых кислот с ионами металлов осуществляется через разнообразные типы связей, различающиеся энергией и пространственным радиусом действия [58]. Среди них выделяются:

- ионные связи (энергия 20–30 ккал/моль, радиус 2–3 Å);
- ковалентные связи (50–200 ккал/моль, 1–2 Å);
- координационные связи;
- водородные связи (5–8 ккал/моль, 2.4–3.1 Å);

- электростатические взаимодействия;
- силы Ван-дер-Ваальса (около 5 ккал/моль, 2–3 Å);
- гидрофобные контакты

Процесс образования металлоорганических комплексов и их взаимодействия с почвенными минералами включает все упомянутые механизмы, однако ключевое значение имеют ионные и координационные типы связей. Катионы щелочных ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) и щёлочноземельных ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) металлов преимущественно образуют ионные связи с функциональными группами гуминовых кислот, тогда как координационные (донорно-акцепторные) взаимодействия доминируют при связывании поливалентных ионов, включая тяжёлые металлы. Функциональные группы ГК, содержащие кислород, азот и серу, выступают донорами электронных пар, обеспечивая их способность формировать моно-, би- или полидентатные комплексы [59].

Внутрисферные комплексы (например, с  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) формируются за счёт дегидратации иона металла и замещения молекул воды функциональными группами ГК, что соответствует реакциям лигандного обмена [60, 61]. Тогда как внешнесферные комплексы (например, с  $\text{Mn}^{2+}$ ) стабилизируются электростатическими и водородными связями без разрушения гидратной оболочки [62].

Как показал F.J. Stevenson (рисунок 1.6) [63], карбоксильные группы ГК могут участвовать в образовании разнотипных связей: например, разные участки молекулы ГК одновременно взаимодействуют с  $\text{Na}^+$  (ионная связь) и  $\text{Cu}^{2+}$  (координационная связь). Эта полифункциональность объясняет высокую сорбционную ёмкость гуминовых кислот как для макроэлементов (Ca, Mg), так и для ТМ (Pb, Cd).

В процессе связывания ионов металлов с гуминовыми кислотами (ГК) ключевыми участниками выступают функциональные группы, способные формировать устойчивые комплексы. Эти группы, включая карбоксильные

(–COOH), фенольные (–OH) и аминогруппы (–NH<sub>2</sub>), действуют как доноры электронных пар, взаимодействуя с акцепторами – ионами металлов.

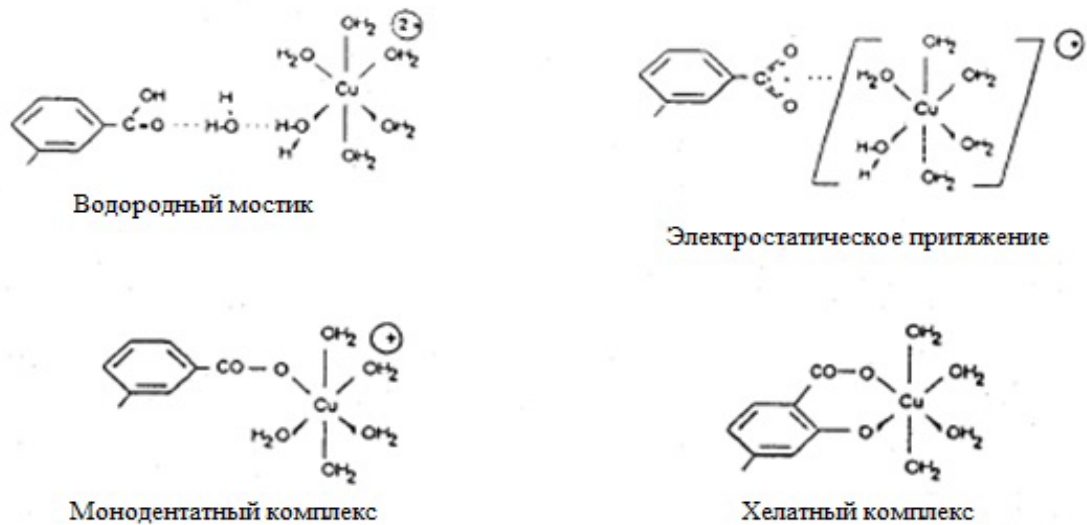


Рисунок 1.6 – Типы связей ионов Cu<sup>2+</sup> с гуминовыми кислотами по F.Stevenson [63]

При низких концентрациях металлов (например, в слабозагрязнённых почвах) доминируют координационные (донорно-акцепторные) взаимодействия, при которых функциональные группы ГК замещают молекулы воды в координационной сфере иона, образуя внутрисферные комплексы как описано в работах McBride M.B. [61]. В условиях же избытка металлов (например, при техногенном загрязнении) активируются дополнительные механизмы такие как ионный обмен (замещение Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> на ТМ) или поверхностная адсорбция, что усиливает общую иммобилизацию.

Кислотно-основные свойства ГК играют критическую роль в комплексообразовании. Их функциональные группы диссоциируют в зависимости от pH среды: при высоком pH карбоксильные и фенольные группы депротонированы (–COO<sup>-</sup>, –O<sup>-</sup>), что резко повышает их способность связывать катионы. Основной сорбционный потенциал ГК обусловлен кислородными группами, составляющими до 70–80% всех реакционноспособных центров (данные Logan E.M. et al.) [59]. Однако азот- и серосодержащие группы, хотя и встречаются реже, вносят значимый вклад в

хелатирующую активность. Например, аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ) эффективно связывают  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , а сульфгидрильные группы ( $-\text{SH}$ ) демонстрируют высокую селективность к  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  (как показано в исследованиях Stevenson F.J.) [63]. Эта полифункциональность обеспечивает ГК универсальностью в связывании широкого спектра металлов, от макроэлементов (Ca, Mg) до токсичных ТМ (Pb, Cd).

Диссоциация полярных групп *Humic acids* в водных растворах придаёт этим макромолекулам свойства полиионных соединений, величина отрицательного заряда которых регулируется рН среды. Конформационные изменения молекул гуминовых кислот обусловлены внутримолекулярными взаимодействиями такими как водородные связи, ван-дер-ваальсовы силы и электростатические эффекты. Эти взаимодействия определяют пространственную организацию ГК, влияя на доступность реакционноспособных центров для связывания металлов.

Например, водородные связи могут стабилизировать компактную структуру молекулы, ограничивая доступ ионов к глубоко расположенным функциональным группам, тогда как электростатическое отталкивание одноимённо заряженных участков может способствовать разворачиванию цепи, увеличивая площадь поверхности для взаимодействия. Таким образом, конформационная динамика ГК играет ключевую роль в модуляции их реакционной способности в зависимости от внешних условий (рН, ионная сила).

Ионный тип связей доминирует при ассоциации ГК с одновалентными ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) и двухвалентными ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) катионами. Эти ионы взаимодействуют с депротонированными карбоксильными ( $-\text{COO}^-$ ) или фенольными ( $-\text{O}^-$ ) группами через электростатическое притяжение, без образования координационных комплексов. В отличие от них поливалентные ионы ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) формируют координационные связи, где функциональные группы ГК выступают донорами электронных пар,

связываясь с вакантными d-орбиталями металла. Высокая зарядовая плотность  $Me^{3+}$  и  $Me^{2+}$  усиливает их аффинность к атомам кислорода, азота и серы, обеспечивая устойчивость внутрисферных комплексов [64].

На основе анализа структурных особенностей ГК (распределение функциональных групп, степень ароматизации) и термодинамических параметров комплексообразования (энтальпия, энтропия, константы устойчивости), представленных в исследованиях [54, 56], были разработаны модели, описывающие механизмы вытеснения протонов. Например, модель, предложенная Stevenson F.J. [63], показывает, что при связывании  $Cu^{2+}$  карбоксильная группа теряет протон ( $-COOH \rightarrow -COO^- + H^+$ ), что сопровождается снижением pH среды. К числу основных сценариев также относятся:

- 1) последовательное замещение протонов карбоксильных и фенольных групп;
- 2) синхронное взаимодействие с несколькими лигандными центрами;
- 3) образование смешанных комплексов с участием гидратных оболочек металлов.

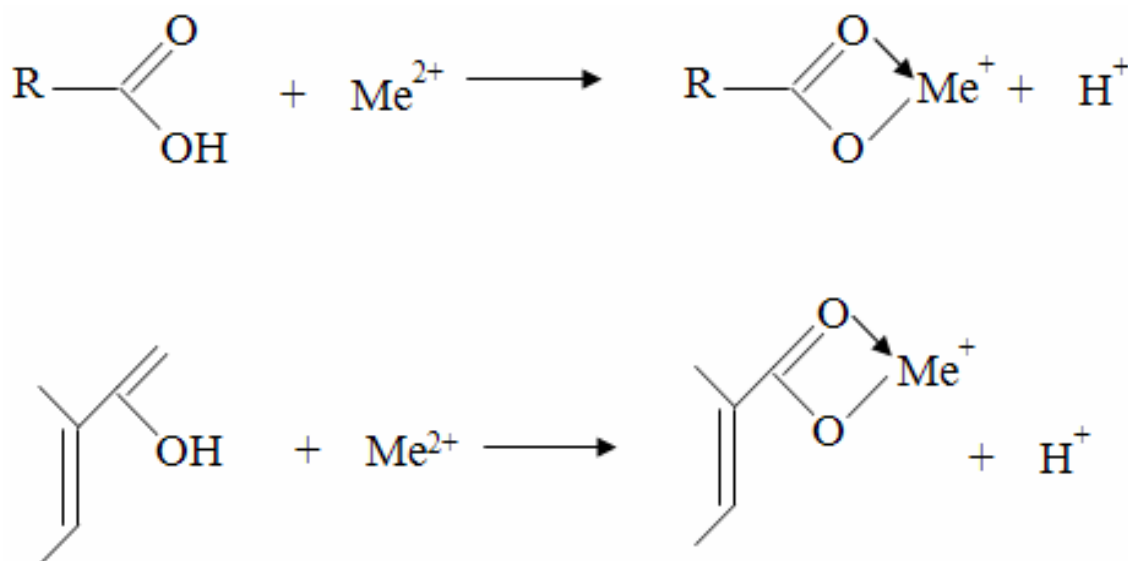


Рисунок – 1.7. Схемы образования комплексов  $Me^{2+}$  с функциональными группами ГК

Функциональные группы гуминовых кислот, содержащие свободные пары электронов, могут выступать в качестве доноров при образовании связей с металлами (рисунок 1.7) [63]. Благодаря наличию разнообразных донорных групп, гуминовые кислоты могут выступать как моно-, би- или полидентатные лиганды.

Спектроскопические исследования могут подтвердить участие карбоксильных групп (COOH) в связывании ионов тяжелых металлов. Это проявляется в изменении полосы поглощения в области  $1700\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  (C=O в COOH) и появлении двух новых полос: асимметричных колебаний  $\text{COO}^-$  при  $1590\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  и симметричных – при  $1380\text{--}1390\text{ см}^{-1}$  [53]. Сдвиг полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  в коротковолновую область ( $1615\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ ) указывает на ковалентный характер связи металл-ГК, а в длинноволновую ( $<1600\text{ см}^{-1}$ ) – на ионный. Например, F. Stevenson [63] и A. Piccolo [65] показали, что при низких концентрациях  $\text{Cu}^{2+}$  с ГК формируются ковалентные связи, а при высоких – ионные.

### Выводы

Анализ природных коллоидно-дисперсных систем показал их ключевую роль в формировании структуры почв и процессов миграции тяжелых металлов. Коллоидные частицы глинистых минералов, гумусовых веществ и оксидов металлов обладают высокой удельной поверхностью и способностью к адсорбции, что делает их естественными регуляторами подвижности загрязняющих веществ. Особое внимание уделяется роли гуминовых веществ как активных компонентов почвенного комплекса, участвующих в связывании ионов тяжелых металлов через хелатные и ионообменные механизмы.

Изучение источников поступления тяжелых металлов в почву выявило преобладание техногенных факторов таких как промышленные выбросы, сброс сточных вод и использование минеральных удобрений. Подвижность и биодоступность тяжелых металлов определяются рядом факторов, включая

pH среды, содержание органического вещества и минералогический состав почвы. В условиях Белгородской области установлены повышенные концентрации цинка, меди и кадмия, что подчеркивает необходимость разработки методов снижения их подвижности и токсичности для экосистем.

Механизмы взаимодействия гуминовых веществ с ионами тяжелых металлов изучены на уровне физико-химических процессов поверхностных явлений. Доказано, что функциональные группы гуминовых кислот такие как карбоксильные и гидроксильные обеспечивают образование прочных металлоорганических комплексов [66]. Эти процессы сопровождаются изменением заряда коллоидных частиц и стабилизацией структуры почвы, что снижает риск вторичного загрязнения окружающей среды. Таким образом, коллоидно-химические аспекты взаимодействия гуминовых веществ с тяжелыми металлами представляют собой перспективное направление для разработки методов ремедиации загрязненных почв.

## ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объекты исследований

Объектами исследований в работе являлись:

1. Зоокомпост, получаемый в результате промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens*. Этот материал рассматривается как потенциальный сорбент для снижения подвижности ионов тяжелых металлов в почвенных системах. Особое внимание уделяется его физико-химическим характеристикам, включая структуру, коллоидно-химические свойства и содержание гуминовых веществ, которые играют ключевую роль в формировании устойчивых комплексов с металлами.

2. Модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в концентрациях  $50 \text{ мг/дм}^3$  [67]. Эти растворы используются для изучения процессов взаимодействия с зоокомпостом, что позволяет оценить его сорбционную способность и эффективность связывания металлов.

3. Почвы, загрязненные тяжелыми металлами, и их изменения под воздействием зоокомпоста. Изучается влияние добавок зоокомпоста на буферную емкость почвы и её способность снижать подвижность металлов. Дополнительно анализируются тест-культуры такие как *Avena sativa*, используемые для оценки биологической доступности тяжелых металлов в почве после внесения зоокомпоста.

### 2.2 Образование и свойства зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львица»

Объектом исследования является зоокомпост «Гермеция», используемый в работе, предоставлен ООО «ЭкоБелок» (Московская область). Зоокомпост образуется в результате жизнедеятельности личинок при переработке ими органических отходов. В качестве последних выступает

широкий спектр пищевых отходов, в первую очередь некондиционные зерновые продукты, некондиционные пищевые продукты торговых сетей. Органическая часть отходов отделяется от упаковки, затем происходит их измельчение и гомогенизация до состояния однородной субстанции, куда добавляются подрощенные в инкубаторе личинки *Hermetia illucens*. В течение нескольких дней личинки насекомого перерабатывают субстрат, в котором находятся [68]. В конце этого периода с помощью просеивания происходит отделение личинок из переработанных отходов (рисунок 2.1).

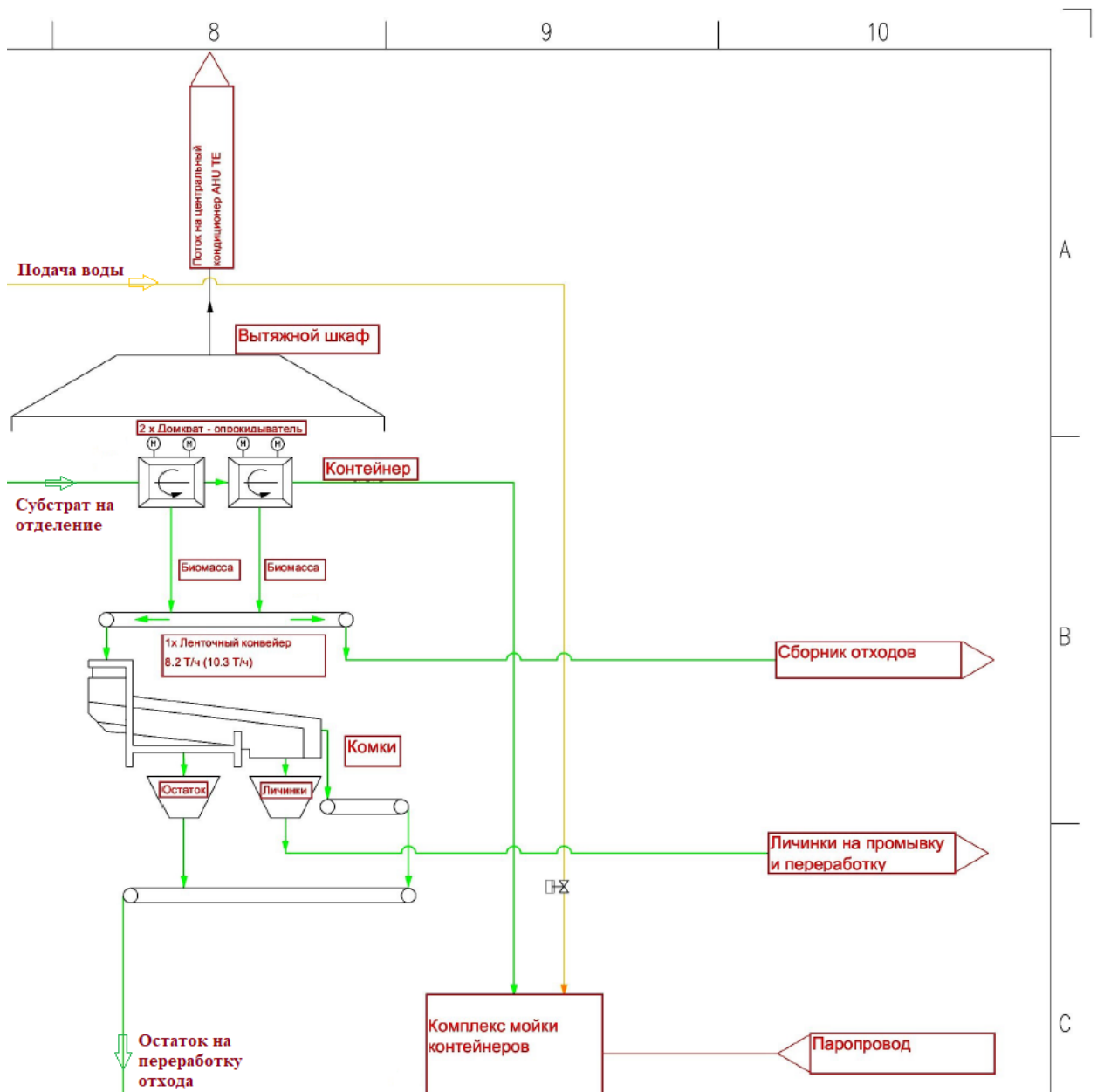


Рисунок 2.1 – Участок отделения личинок от зоокомпоста

Производство личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia illucens*) относится к малоотходной технологии. В процессе культивации личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia illucens*) к основным отходам производства относятся:

- маслосодержащая сточная вода;
- отработанный воздух из контейнеров с развивающимися личинками;
- зоокомпост.

Для защиты грунтовых вод от загрязнения зоокомпост хранят на площадках, в навозо- и пометонакопителях, имеющих монолитные бетонные или герметично-сваренные пленочные покрытия, либо имеющие в основании глиняную подушку толщиной не менее 20-25 см. Образовавшийся зоокомпост используется в качестве органического компонента в почвенных смесях [69].

Зоокомпост представляет собой сыпучее органическое вещество с размером частиц 1-3 мм темно-коричневого цвета с очень слабым запахом аммиака, обладающий высокой влагоемкостью и влагостойкостью (рисунок 2.2). Может использоваться как разрыхлитель (рисунок 2.3). Слабо слеживается. Основные питательные вещества находятся в нем в виде различных соединений с гуминовыми кислотами. Зоокомпост содержит в себе необходимые для растений макро- и микроэлементы, а также биогенный кальций, богат полезной для почвы и растений сапрофитной микрофлорой.



Рисунок 2.2 – Зоокомпост после стадии сепарации



Рисунок 2.3 – Гранулированный зоокомпост

В ходе научных изысканий [70-77], посвященных оценке агрономической ценности зоокомпоста – продукта биотрансформации органических субстратов личинками *Hermetia illucens* – установлено, что конечный продукт превосходит исходное сырье по концентрации биогенных элементов. Технология переработки органики личиночной стадией мухи обеспечивает обогащение компоста макро- и микронутриентами.

Эксперименты по замене торфа на зоокомпост (до 40% объема субстрата) при культивировании листовых овощей (салат *Lactuca sativa*, базилик *Ocimum basilicum*, томат *Solanum lycopersicum*) выявили стимулирующий эффект. Добавление 20% биокомпоста к торфяным смесям повышало биомассу сеянцев на 31% относительно контроля, увеличивало площадь листовой поверхности на 37% и число листовых пластин на 14% без фитотоксических проявлений [78-80].

Сравнительный анализ трех модификаций зоокомпоста (свежий, аэрированный, естественного созревания), полученных на основе органической фракции ТБО, проведен при выращивании репы (*Brassica rapa*). Внесение 10% биокомпоста в грунт утраивало показатель сухой массы корнеплодов по сравнению с традиционным почвенным фоном [81].

В опытах с пекинской капустой (*Brassica rapa subsp. pekinensis*) продемонстрирована сопоставимость зоокомпоста с коммерческими минеральными удобрениями. Параметры роста и биохимический состав растений при использовании биопродукта не отличались от вариантов с промышленными туками [82].

Агрохимические характеристики зоокомпоста, по данным исследований [83], приближены к нитрату аммония по эффективности азотного питания. При эквивалентной дозе внесения (30 кг N/га) биопрепарат превосходил минеральные аналоги по урожайности зерновых культур. Синергизм фосфорных соединений в составе компоста усиливал усвоение азота растениями, оптимизируя баланс питательных элементов.

Ключевые преимущества технологии:

- повышение доступности фосфора за счет ферментативной активности личинок;
- формирование стабильного гумусового комплекса;
- снижение экологической нагрузки при утилизации органических отходов.

Результаты подтверждают перспективность применения зоокомпоста *Hermetia illucens* как устойчивой-альтернативы традиционным агрохимикатам в условиях циркулярной экономики. Обобщенные показатели и биогенные компоненты ЗК представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Обобщенные показатели и биогенные компоненты ЗК

Влажность, %	рН Н <sub>2</sub> O	рН КСl	Общее солесодержание, %		Общая щелочность, ммоль-экв/100 г		Гумус, %
			сухой остаток	прокаленный остаток	карбонатная	гидрокарбонатная	
$\frac{57,99}{> 25,0^1}$	$\frac{7,57}{6,0 - 8,5^1}$	$\frac{7,53}{6,0 - 8,5^1}$	$\frac{5,704}{< 1,5^2}$	$\frac{1,882}{-}$	$\frac{6,23}{-}$	$\frac{17,9}{-}$	$\frac{31,5}{> 20,0^1}$
NO <sub>3</sub> -, мг/кг	NO <sub>2</sub> -, мг/кг	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/кг	Общий азот (N), мг/кг	Сорг, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100 г	Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/100 г	SO <sub>3</sub> , мг/100 г
$\frac{656,2}{-}$	$\frac{2,66}{-}$	$\frac{8178,7}{-}$	$\frac{6871,15}{> 2,0^2}$	$\frac{17,2}{-}$	$\frac{120,33}{< 0,8^2}$	$\frac{26,00}{< 0,5^2}$	$\frac{0,4}{< 0,3^2}$

<sup>1</sup> ГОСТ 33830-2016 Удобрения органические на основе отходов животноводства и

<sup>2</sup>ГОСТ Р 54000-2010 Удобрения органические, сапропели.

ЗК содержит в себе необходимые макро- и микроэлементы, а также биогенный кальций, необходимые для растений. Проанализировав данные таблицы 2.1, можно сделать вывод, что ЗК по ряду показателей соответствует ГОСТ 33830-2016 Удобрения органические на основе отходов животноводства и ГОСТ Р 54000-2010 Удобрения органические, сапропели. Кроме того, в составе зоокомпоста содержатся гуминовые вещества, которые,

как известно, способны связывать ионы тяжелых металлов в хелатные комплексы [84].

Фракционный состав зоокомпоста определяли согласно методике, представленной в пункте 2.5. Результаты представлены на рисунке 2.4.

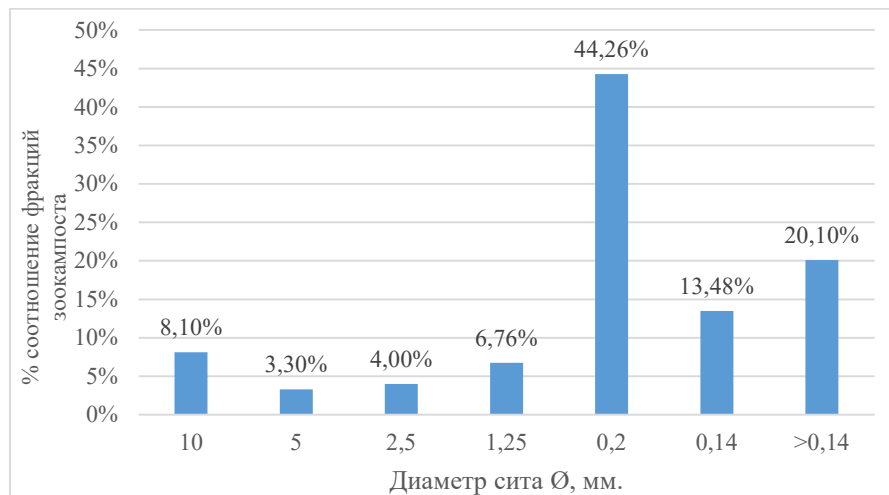


Рисунок 2.4 – Фракционный состав зоокомпоста, %

Анализ графика демонстрирует преобладание в зоокомпосте частиц фракции диаметром от 1,25 до 0,2 мм (44,26%), значительную часть составляют частицы размером от 0,2 до 0,14 мм (13,48%). Мелкие фракции зоокомпоста <0,14 мм (20,10%) оказывают значимое влияние на структуру почвы, снижается склонность к образованию поверхностной корки после дождя или полива, что улучшает всхожесть семян, оптимизируется распределение пор по размерам – между агрегатами формируются макропоры, обеспечивающие быструю инфильтрацию воды, дренаж и газообмен, а внутри агрегатов сохраняются микропоры, удерживающие капиллярную влагу, доступную растениям.

### 2.3 Модельные растворы

Для исследований использовались модельные растворы [85], содержащие ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в концентрациях 50 мг/дм<sup>3</sup>, которые готовили путем растворения навесок солей указанных металлов в дистиллированной воде (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Химические соединения, используемые для приготовления модельных растворов

№п/п	Загрязняющий компонент	Используемое вещество (х.ч.)
1	$\text{Cd}^{2+}$	Тетрагидрат нитрата кадмия, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	$\text{Zn}^{2+}$	Сульфат цинка, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Cu}^{2+}$	Сульфат меди (II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

К модельным растворам в количестве  $100 \text{ см}^3$ , помещенным в колбы вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , вносились навески зоокомпоста. Модельные растворы с зоокомпостом перемешивались на автоматическом встряхивателе в течение заданного времени, после чего содержимое реакционных емкостей фильтровалось через бумажный фильтр, а в фильтрах определялись остаточные концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{мг/дм}^3$ ) фотоколориметрическим методом [86, 87].

Эффективность извлечения ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  из модельных растворов зоокомпостом рассчитывали по формуле (2.1):

$$\text{Э, \%} = \frac{C_{\text{н}} - C_{\text{к}}}{C_{\text{н}}} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где,  $C_{\text{н}}$  – начальная концентрация ионов ТМ в модельном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ ,  $C_{\text{к}}$  – конечная концентрация ионов ТМ в модельном растворе,  $\text{мг/дм}^3$ .

## 2.4 Почвосмеси на основе зоокомпоста

Почвенные смеси готовились путем добавления к естественной почве, отобранной вблизи г. Белгорода, расчетных количеств зоокомпоста. Последний перед использованием высушивался до постоянной массы и измельчался до размера частиц менее  $0,5 \text{ мм}$ . Изучение влияния добавок зоокомпоста на коллоидную матрицу почвы проводилось на типичном черноземе Белгородской области, физико-химические свойства которого указаны в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-химические свойства почвы (чернозема)

№, п/п	Показатель	Размерность	Значения
1	Влажность, W	%	62
2	pH водной вытяжки	-	7,1
3	Дисперсность	мм	0,2-4,0
4	Содержание гумуса	%	5,1
5	Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	1300
6	Кальций	мг/100г	27
7	Магний	мг/100г	5,4
8	Сумма поглощённых оснований	ммоль-экв/100г	54
9	Азот	мг/100г	7
10	Фосфор	мг/100г	11
11	Калий	мг/100г	20
12	Потери при прокаливании (п.п.п.)	%	8,9

## 2.5 Методы исследований

Влажность определяли путем высушивания навески зоокомпоста при 105 °С с последующим трехкратным взвешиванием до постоянной массы, расчет проводили по формуле отношения разницы масс влажного и сухого материала к массе сухого материала [88]. Микроструктуру зоокомпоста изучали на растровом электронном микроскопе «TESCAN MIRA» [89], элементный состав определили методом ЭДС-спектроскопии [90].

pH водной вытяжки измеряли потенциометрически после часового перемешивания образца с дистиллированной водой, используя лабораторный pH-метр [91]. Фракционный состав устанавливали просеиванием воздушно-сухого материала через набор сит с последующим расчетом процентного содержания фракций по массе, руководствуясь методами гранулометрического анализа [92]. Насыпную плотность рассчитывали, как отношение массы материала к занимаемому объему, используя мерный цилиндр и аналитические весы [93].

Содержание гумуса определяли титриметрически: после окисления образца хромовой смесью проводили титрование раствором соли Мора, вычисляя количество углерода по разнице объемов титранта в рабочей и

холостой пробах [94]. Функциональные группы (карбоксовые, лактонные, гидроксильные) определяли титрованием фильтратов после обработки навесок растворами гидроксида, карбоната и гидрокарбоната натрия, используя методы кислотно-основного титрования [95].

Минералогический состав исследовали рентгенофазовым анализом на рентгенофлуоресцентном спектрометре серии ARL 9900 WorkStation со встроенной системой дифракции [96]. Термические свойства изучали методом ДТА-анализа на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) в интервале температур от 20 до 1000 °С [97]. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Simex ФК-801» в таблетках KBr, применяя стандартные методики ИК-спектроскопии [98].

Определения массовых концентраций катионов калия, натрия, магния, бария и кальция в растворах зоокомпоста проводили с использованием метода капиллярного электрофореза [99]. Анализ выполнялся на приборе типа «Капель-105М», оснащенных детекторами электропроводности или УФ-спектроскопии. Методика обеспечивает определение катионов в диапазоне 0,01–100 мг/дм<sup>3</sup> с пределами обнаружения от 0,005 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> и погрешностью до 10 %.

Удельную поверхность зоокомпоста по адсорбции метиленового голубого определяли стандартизированным методом [100], основанном на титровании суспензии ЗК (1 г) в кислой среде (рН 2–3) 0,3 %-м раствором метиленового голубого (МГ) до визуальной фиксации точки насыщения – появления устойчивого голубого ореола на фильтровальной бумаге. Удельная поверхность ЗК рассчитывали по формуле (2.2):

$$S = \frac{V \cdot C \cdot N_A \cdot A_m}{M \cdot m}, \quad (2.2)$$

где V – объём раствора МГ, пошедший на титрование (мл); C = 0,003 г/мл (концентрация МГ);  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро);  $A_m = 0,57 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup> (площадь поперечного сечения молекулы МГ); M = 319,85 г/моль (молярная масса МГ); m – масса образца, г.

Метод определения буферной емкости почвы основан на контроле изменения рН водной вытяжки в зависимости от количества добавляемой кислоты или щелочи [101]. В работе использовали 0,1 н раствор HCl, величину буферной ёмкости почвенной суспензии по кислоте вычисляли по формуле (2.3):

$$B = \frac{N \cdot V \cdot 100}{C}, \quad (2.3)$$

где  $B$  – буферная ёмкость по кислоте, ммоль-экв/100 г почвы;  $N$  – нормальность кислоты (0,1);  $V$  – количество кислоты, пошедшее на изменение рН на единицу, мл;  $C$  – масса навески, г; 100 – коэффициент пересчёта на 100 г почвы.

Электрокинетический потенциал измеряли методом электрофоретического рассеяния света с использованием анализатора Zetatrac (Microtrac Inc., США). Электрофоретическую подвижность частиц в суспензии на основе 0,01М KCl определяли по доплеровскому сдвигу частоты рассеянного лазерного излучения при наложении электрического поля. Расчет  $\zeta$ -потенциала проводили по уравнению Смолуховского, выбор которого обоснован выполнением для данной дисперсной системы условия тонкого двойного электрического слоя ( $ka \gg 1$ ) [102]. Процессы адсорбции ионов металлов анализировали спектрофотометрически [103, 104], определяя равновесные концентрации в растворах и используя метод Гиббса [105]. По полученным значениям концентраций ионов ТМ в растворах до и после процессов адсорбции определяли сорбционную емкость материала ( $A$ ) по формуле (2.4):

$$A = \frac{C_{исх} - C_{равн} \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (2.4)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация ионов цинка, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{равн}$  – равновесная концентрация ионов цинка, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объём раствора, дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбционного материала, добавляемого к раствору, г; 1000 – переход от см<sup>3</sup> к дм<sup>3</sup>.

Экотоксикологическую оценку выполняли фитотестом на *Triticum aestivum L.*, энергию прорастания и всхожесть семян определяли по ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести и оценивали угнетение всходов/роста высших растений. Конечные показатели (всхожесть, длина корней/побегов, биомасса) сопоставили с контролем, рассчитали индекс фитотоксичности и процент ингибирования.

### **Выводы**

Проведен комплексный анализ объектов исследования и методологических подходов, обоснована репрезентативность выбранных материалов для решения поставленных коллоидно-химических задач. Установлено, что зоокомпост представляет собой сыпучий темно-коричневый материал, характеризующийся высокой влагоемкостью, слабой склонностью к слеживанию и наличием развитой микропористой структуры. Коллоидно-химические свойства зоокомпоста обусловлены высоким содержанием гумуса (31,5 %), функционально активных групп гуминовых веществ, способных к хелатообразованию, а также благоприятными значениями рН (7,57 в водной вытяжке), что создает условия для эффективного связывания катионов тяжелых металлов.

Для моделирования процессов сорбции ионов тяжелых металлов использованы водные растворы солей цинка, кадмия и меди концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>. В качестве модельной почвенной матрицы применен типичный чернозем Белгородской области с содержанием гумуса 5,1 % и нейтральной реакцией среды (рН 7,1). Доказано, что по ряду показателей ЗК соответствует требованиям ГОСТ 33830-2016 Удобрения органические на основе отходов животноводства и ГОСТ Р 54000-2010 Удобрения органические, сапропели. В работе использованы классические методы исследований, базирующиеся на фундаментальных принципах коллоидной химии, физико-химического анализа и статистической обработки данных.

## ГЛАВА 3 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗООКОМПОСТА КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ЛИЧИНОК МУХИ *HERMETIA ILLUCENS*

### 3.1 Исследование поверхности ЗК методом электромикроскопии

Использование органических сорбентов для иммобилизации ионов тяжелых металлов является перспективным направлением в решении задач экологической ремедиации почв [106]. Основой гипотезы о возможности применения зоокомпоста для связывания ТМ послужили данные о его физико-химических характеристиках.

Методом электронной микроскопии проведено исследование поверхностной структуры зоокомпоста. Данный метод позволяет получать высокоразрешающие изображения наноуровня, что дает возможность изучать морфологию образца: определять общую топографию, размеры и распределение частиц на поверхности.

На рисунке 3.1 представлены микрофотографии зоокомпоста при различном увеличении.

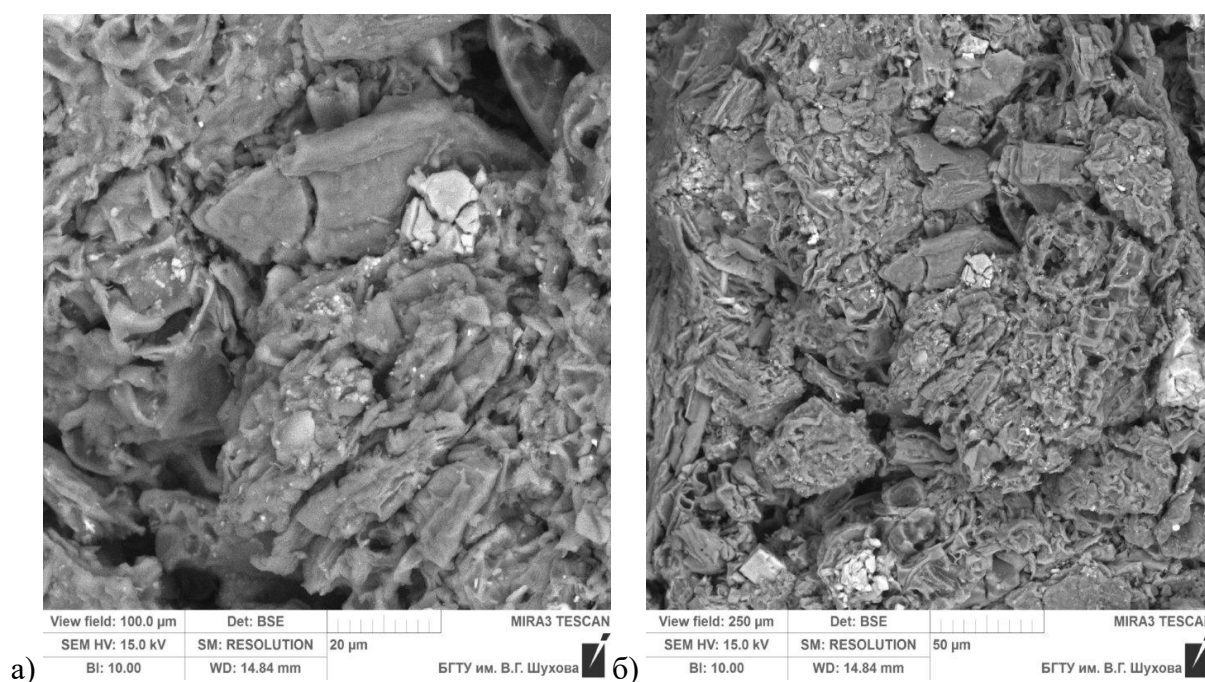


Рисунок 3.1 – Микрофотографии ЗК (начало): увеличение, *а* –  $\times 100$ ,  
*б* –  $\times 200$  раз

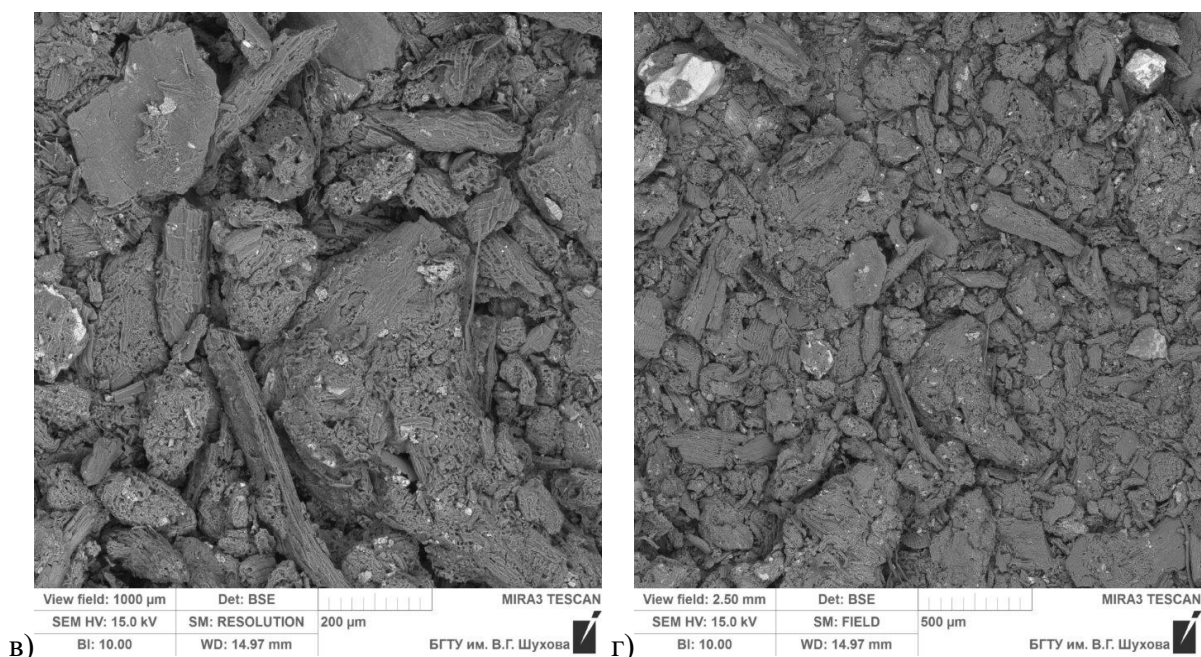


Рисунок 3.1 – Микрофотографии ЗК (окончание): увеличение, *б* –  $\times 800$  раз,  
*г* –  $\times 2000$  раз

На фотографиях, представленных на рисунке 3.1, можно увидеть различные элементы поверхности такие как поры, трещины, выемки и микрорельефные формы, что позволяет судить о достаточно сложной поверхности зоокомпоста. Полученные микрофотографии могут указывать на хорошую водопроницаемость исследуемого материала, а также на возможность использования его в качестве адсорбента.

Анализ данных таблицы 3.1 показывает, что среди оксидов лидируют  $K_2O$  (13,13 %),  $CaO$  (12,12 %),  $P_2O_5$  (11,44 %) и  $Na_2O$  (10,79 %). Высокая доля  $Cl$  (23,66%) может быть связана с загрязнением исходного сырья или попадание хлора через воду, используемую для увлажнения субстрата. Стандартные ошибки измерений для большинства компонентов не превышают 0,21 %, что подтверждает высокую точность анализа, однако для  $RuO_4$  (0,20%) и  $Rh_2O_3$  (0,17 %) наблюдается повышенная погрешность, что может быть связано с низкой концентрацией этих соединений.

Минорные элементы такие как  $Ru$ ,  $Pd$ ,  $Rh$  и  $Ti$  представлены в следовых количествах (менее 1,5%), что позволяет предположить их примесный характер или связь с особыми условиями формирования образца. Высокое

содержание К, Са и Р может указывать на возможность использования зоокомпоста в качестве удобрения.

Таблица 3.1 – Массовые доли соединений и элементов в образце ЗК

Compound	m/m%	StdErr%	El	m/m%	StdErr%
Cl	23,66	0,21	Cl	23,66	0,21
K <sub>2</sub> O	13,13	0,17	K	10,90	0,14
CaO	12,12	0,16	Ca	8,66	0,12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,44	0,16	Px	4,99	0,07
Na <sub>2</sub> O	10,79	0,16	Na	8,00	0,12
MgO	9,80	0,15	Mg	5,91	0,09
SO <sub>3</sub>	6,37	0,12	Sx	2,55	0,05
SiO <sub>2</sub>	5,66	0,12	Si	2,64	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	0,07	Fe	1,44	0,05
RuO <sub>4</sub>	1,69	0,20	Ru	1,28	0,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,59	0,06	Al	0,84	0,03
PdO	0,54	0,11	Pd	0,47	0,09
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43	0,17	Rh	0,35	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,23	0,01	Ti	0,14	0,01

В ходе исследования обнаружены макроэлементы, такие как кальций (Ca), калий (K), магний (Mg), фосфор (P) и сера (S), которые играют ключевую роль в формировании почвенной структуры и повышении ее плодородия. Высокое содержание кальция и калия (до 8,66% и 10,9% соответственно) указывает на способность ЗК улучшать водопрочность агрегатов и буферную емкость почв [112]. Микроэлементы, включая железо (Fe), марганец (Mn), цинк (Zn) и медь (Cu), представлены в концентрациях, соответствующих их участию в окислительно-восстановительных процессах и метаболизме растений. При этом содержание токсичных металлов таких как свинец (Pb), кадмий (Cd) и никель (Ni) не превышает нормативных значений, что подтверждает безопасность ЗК для применения в качестве сорбента.

### 3.2 ИК-спектроскопия зоокомпоста

Зоокомпост, получаемый в результате промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens*, представляет собой уникальный материал, сочетающий высокое содержание гуминовых веществ

(31,5%) с наличием функциональных групп (-COOH, -OH, -NH<sub>2</sub>), способных к комплексообразованию с металлами [107]. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии, где выявлены характерные пики валентных колебаний карбоксильных и гидроксильных групп, участвующих в связывании металлов (рисунок 3.2).

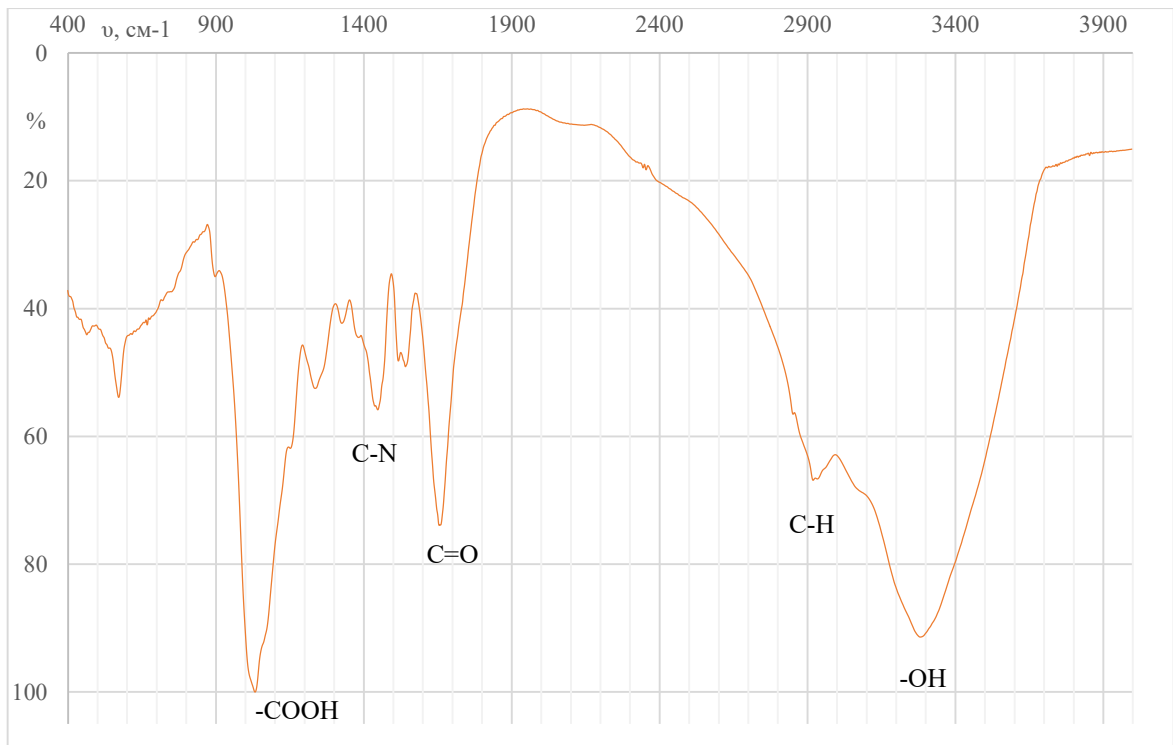


Рисунок 3.2 – ИК-спектр ЗК культивирования личинок мухи *Hermetia illucens*

Анализ ИК-спектра зоокомпоста (рисунок 3.2) подтверждает наличие гуминовых кислот, что проявляется характерными полосами поглощения функциональных групп. Спектр демонстрирует интенсивное поглощение в диапазоне 3000–3700 см<sup>-1</sup>, связанное с наличием гидроксильных групп (-OH), участвующих в водородных связях, а также валентными колебаниями -N-H-. Полосы средней интенсивности при 2920 и 2855 см<sup>-1</sup> указывают на колебания боковых цепей в молекулах гуминовых кислот, что свидетельствует о присутствии алифатических фрагментов.

Слабое поглощение при 2340 см<sup>-1</sup> характерно для карбоновых кислот, а интенсивное поглощение при 1650 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связи -C=O, область 1300–1400 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями карбоксильных групп

(-COOH). Поглощение при  $1510\text{ см}^{-1}$  объясняется колебаниями углерод-углеродных и углерод-кислородных связей, а также возможным присутствием белковых фрагментов. Полосы при  $1430$ ,  $1260$  и  $1150\text{ см}^{-1}$  указывают на разнообразие функциональных групп таких как эфиры и спирты. Деформационные колебания спиртовых гидроксильных и эфирных групп отражаются в поглощении в области  $1030\text{--}550\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии полисахаридных фрагментов в структуре гуминовых кислот.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают высокую степень разнообразия функциональных групп в зоокомпосте, что делает его перспективным материалом для связывания ионов тяжелых металлов через механизмы хелатирования и адсорбции. Гидроксильные (-OH), карбоксильные (-COOH) и другие полярные группы играют ключевую роль в образовании устойчивых комплексов с ионами металлов, обеспечивая эффективное снижение их подвижности и биодоступности [108].

### 3.3 Функциональные группы зоокомпоста

Определение функциональных групп зоокомпоста проводили согласно методике, описанной в пункте 2.5, гидрокарбонат натрия ( $N_{\text{NaHCO}_3}$ ) использовали для определения карбоксильных групп, карбоната натрия ( $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ ) – для суммы карбоксильных и лактонных групп, гидроксида натрия ( $N_{\text{NaOH}}$ ) – для суммы гидроксильных, карбоксильных и лактонных групп. Лактонные группы определяли как разность между значениями  $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  и  $N_{\text{NaHCO}_3}$ , а гидроксильные – как разность  $N_{\text{NaOH}}$  и  $N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ . Методика обеспечивает количественную оценку функциональных групп исследуемого материала.

Для количественной оценки реакционных центров, ответственных за сорбцию ионов тяжелых металлов, был определен состав и удельное содержание кислородсодержащих функциональных групп в зоокомпосте (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Удельное содержание функциональных групп в зоокомпосте

Масса навески ЗК, г	Карбоксильные группы, ммоль-экв/г	Лактонные группы, ммоль-экв/г	Гидроксильные группы, ммоль-экв/г
0,05	3,21	1,55	4,12
0,10	3,19	1,58	4,08
0,15	3,25	1,54	4,15
0,20	3,20	1,56	4,11

Среднее содержание карбоксильных групп (-COOH) составляет 3,21 ммоль-экв/г. Эти группы играют ключевую роль в связывании катионов металлов. В водной среде при  $\text{pH} > 4-5$  они диссоциируют с образованием отрицательно заряженных карбоксилат-ионов ( $-\text{COO}^-$ ), которые выступают основными центрами для ионного обмена и электростатического притяжения. Более того, они способны образовывать прочные координационные, в том числе хелатные, связи с ионами переходных металлов, что обеспечивает высокую эффективность и прочность их фиксации.

Содержание гидроксильных групп (-OH), преимущественно фенольных, составляет 4,12 ммоль-экв/г. Эти группы также участвуют в сорбции: они могут диссоциировать при более высоких значениях  $\text{pH}$ , внося вклад в ионный обмен, но их главная роль заключается в участии в комплексообразовании, часто действуя синергически с соседними карбоксильными группами для формирования стабильных пяти- или шестичленных хелатных циклов с ионом металла.

Лактонные группы (1,56 ммоль-экв/г) представляют собой «скрытый» или потенциальный сорбционный резерв. Будучи циклическими эфирами, они могут гидролизироваться в щелочной среде, высвобождая дополнительные карбоксильные и гидроксильные группы и тем самым увеличивая сорбционную емкость материала со временем.

Результаты согласуются с литературными данными [109], подтверждая, что гуминовые кислоты в зоокомпосте обладают полифункциональной

структурой, способной к комплексообразованию с металлами. Это делает материал перспективным для применения в ремедиации загрязненных почв и очистке сточных вод, где ключевым фактором является баланс между концентрацией функциональных групп и их доступностью для взаимодействия.

### 3.4 Термографическое исследование зоокомпоста

Анализ термограммы зоокомпоста (рисунок 3.3), полученного при промышленном культивировании личинок мухи *Hermetia illucens*, показал несколько ключевых этапов разложения органических компонентов ЗК в зависимости от температуры.

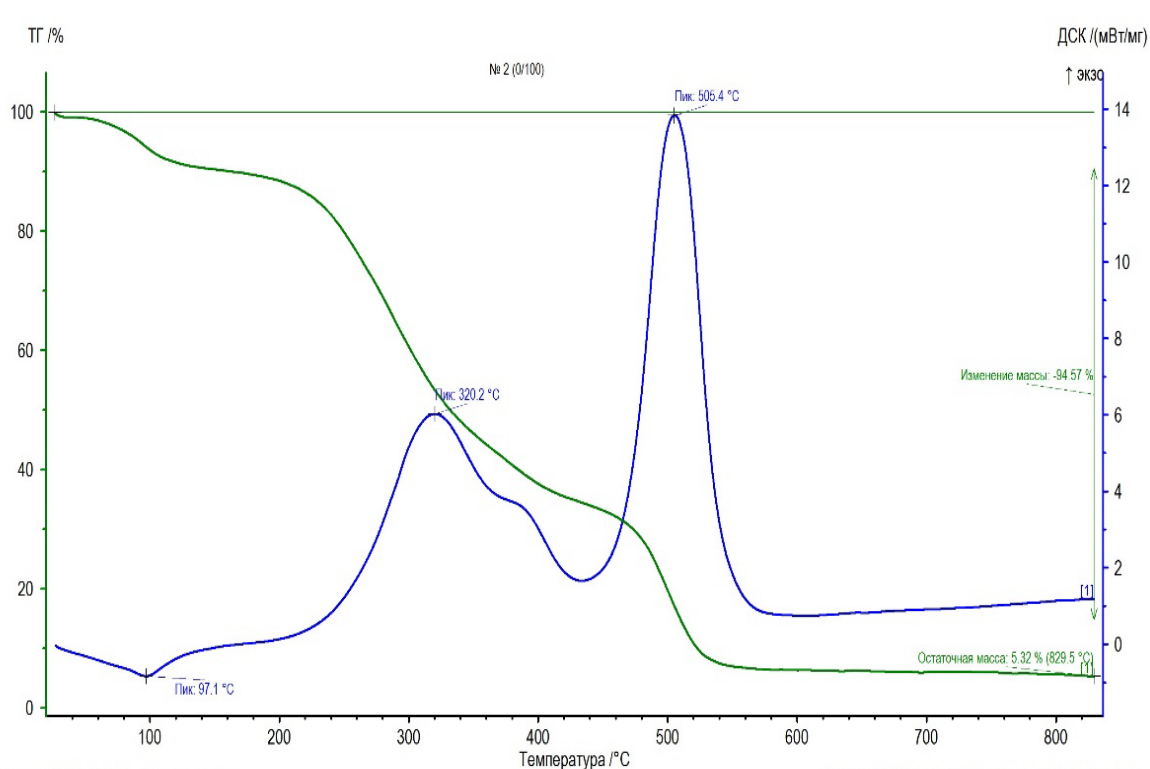


Рисунок 3.3 – Кривая термического анализа зоокомпоста

В начальном диапазоне температур (до 200 °C) происходит потеря свободной воды и связанной влаги, что соответствует незначительному снижению массы (менее 5%). Этот процесс демонстрирует высокую гигроскопичность ЗК, которая играет важную роль в удержании влаги в

почвенной среде, способствуя улучшению водопрочности агрегатов и стабильности коллоидных систем [110].

На участке термограммы от 200 до 400 °С наблюдается интенсивная потеря массы (до 30%), что связано с деструкцией легко окисляемых органических соединений таких как углеводы и простые полимеры. Этот процесс характеризуется пиком тепловой энтальпии (320,2 °С), указывающей на активное разложение функциональных групп (например, карбоксильных и гидроксильных), которые являются ключевыми для адсорбции ионов ТМ. Коллоидная матрица ЗК, богатая гуминовыми кислотами и их производными, демонстрирует высокую термическую стабильность, что подтверждает ее способность сохранять структуру даже при повышенных температурах [110].

При более высоких температурах происходит разложение более устойчивых органических компонентов таких как гуминовые вещества и сложные полимеры. Пик тепловой энтальпии около 500 °С указывает на деструкцию структурно устойчивых комплексов, образующихся между органическими группами ЗК и ионами ТМ. Это свидетельствует о том, что ЗК формирует прочные металлорганические комплексы, которые могут быть стабильны даже при значительных изменениях условий окружающей среды.

После 600 °С термическая стабильность материала существенно возрастает, что связано с формированием устойчивых минеральных фракций и обугленных остатков. Оставшаяся масса составляет около 5%, представляющую собой преимущественно аморфные углеродные частицы и неорганические добавки [110, 111].

### **3.5 Рентгенофазовый анализ зоокомпоста**

Рентгенофазовый анализ (РФА) был проведен для идентификации кристаллических фаз и минералогического состава зоокомпоста (ЗК). На дифрактограмме (рисунок 3.4) зафиксированы интенсивные пики, характерные для различных кристаллических фаз.

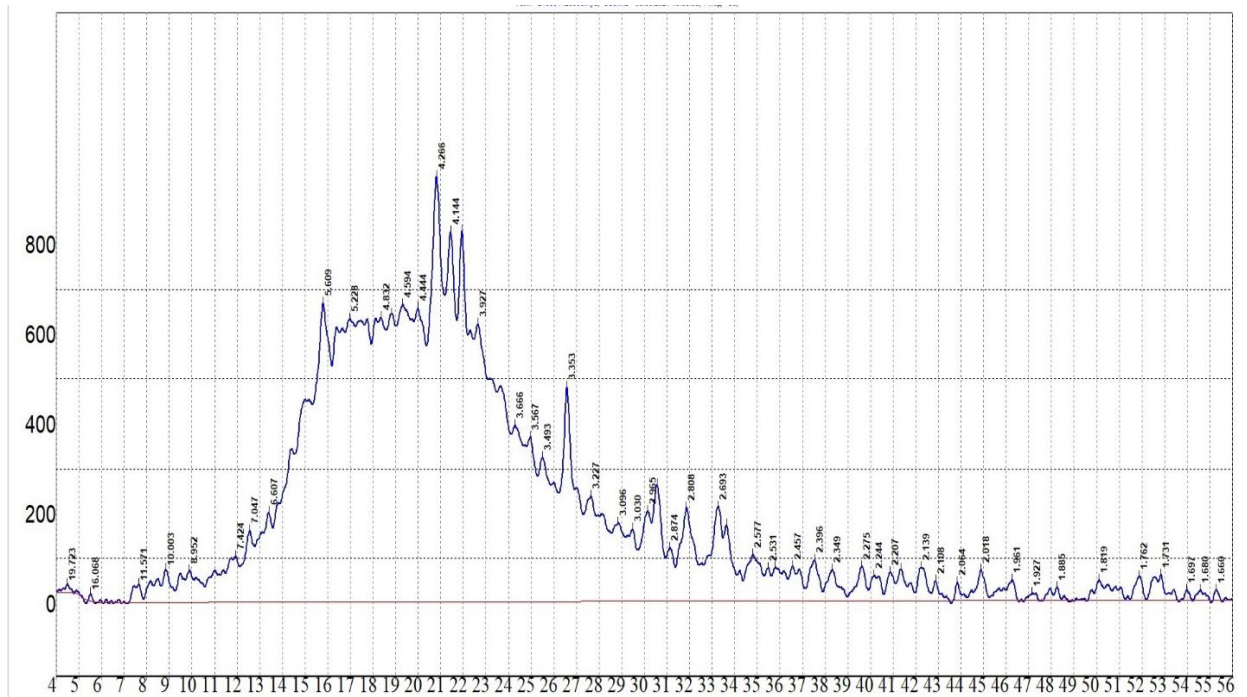


Рисунок 3.4 – Рентгенофазовый анализ зоокомпоста

Доминирующим компонентом является кварц ( $\text{SiO}_2$ ), идентифицируемый по основным пикам при  $20,8^\circ$ ,  $26,6^\circ$  и  $36,6^\circ$ . Присутствие пиков при  $27,8^\circ$  и  $50,2^\circ$  указывает на наличие полевых шпатов (алюмосиликатов). Слабые малоинтенсивные пики в области  $10\text{--}20^\circ$  могут свидетельствовать о незначительном содержании глинистых минералов или аморфной органической составляющей. Минеральная матрица зоокомпоста представлена преимущественно кварцем и полевыми шпатами, которые могут выступать в качестве инертного носителя и, частично, источника обменных катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

### 3.6 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия зоокомпоста

Элементный состав определили методом ЭДС-спектроскопии согласно пункту 2.5. Целью проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС-анализа) в исследовании являлось определение элементного состава и изучение пространственного распределения

химических элементов в образце ЗК. Этот метод позволил получить количественные данные о содержании основных и примесных элементов, а также визуализировать их локализацию в образце, что имеет ключевое значение для оценки химической однородности/неоднородности материала и понимания его свойств как органического удобрения.

Многослойная карта ЭДС (рисунок 3.5), наглядно демонстрирует неоднородное распределение химических элементов по объему исследуемого образца ЗК, такая неоднородность характерна для сложных органических матриц [113].

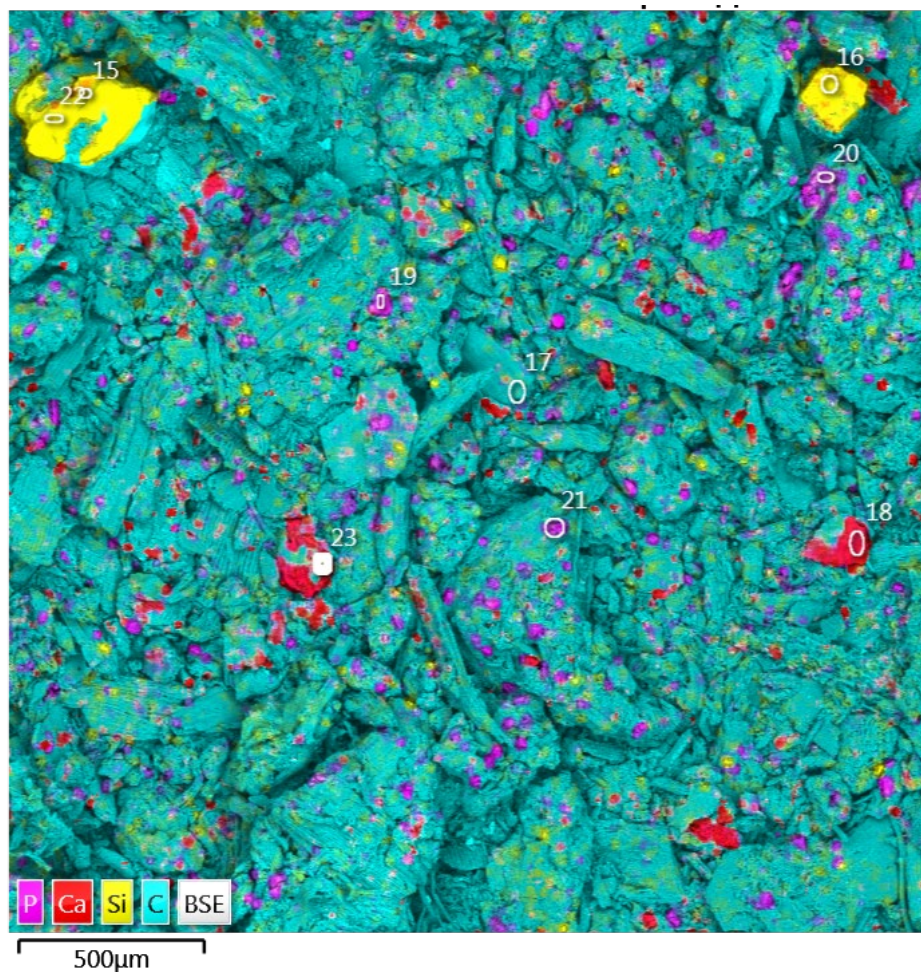


Рисунок 3.5 – Пространственное распределение элементов в ЗК

На рисунке 3.6 представлены результаты количественного анализа, отображающие массовые доли (%) основных элементов, обнаруженных в зоокомпосте.

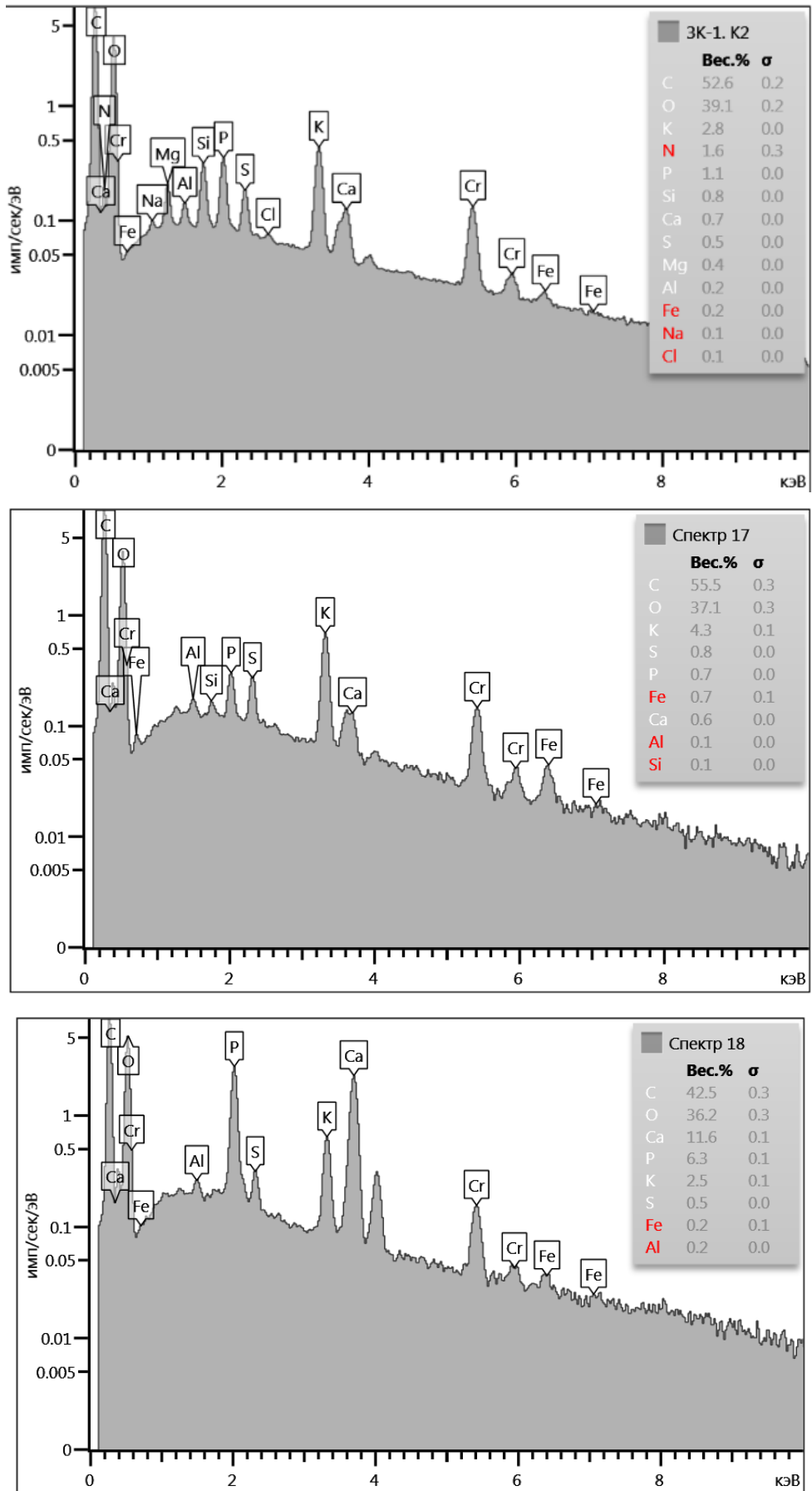


Рисунок 3.6 – Элементный состав зоокомпоста по данным ЭДС-анализа

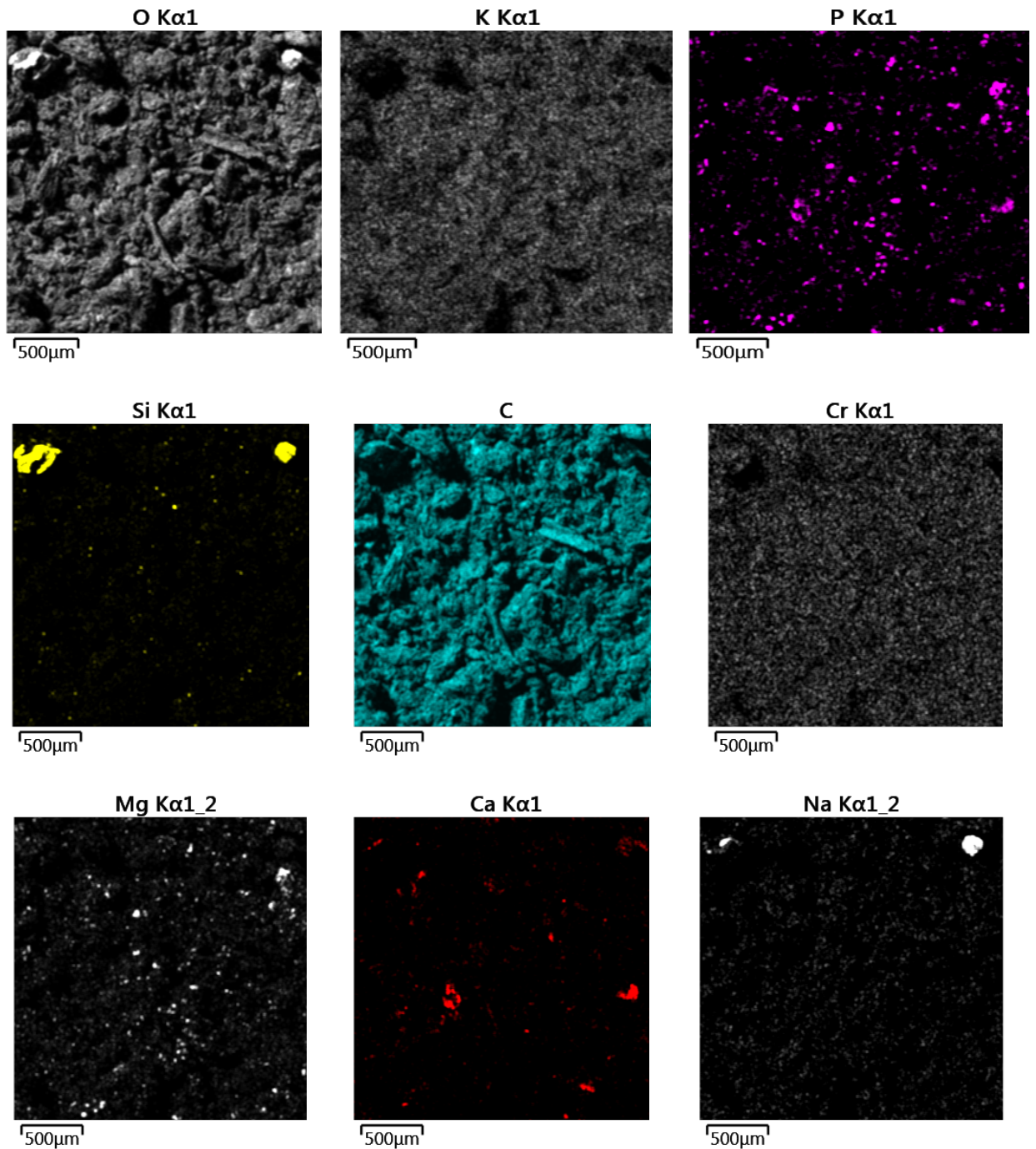


Рисунок 3.7 – Серия изображений, составляющая мозаичную карту ЭДС

На изображениях (рисунок 3.7) представлены распределения отдельных химических элементов в образце зоокомпоста. Каждое изображение соответствует карте распределения определенного элемента (C, O, K, P, Ca, Si, Mg, Na, Cr), подтверждая их локализацию и неоднородное распределение.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) позволила установить, что элементный состав зоокомпоста характеризуется преобладанием углерода (52,6%) и кислорода (39,1%), что является типичным для органических материалов с высоким содержанием гуминовых веществ и подтверждает его органическую природу. Обнаружение значимых количеств калия (2,8%), фосфора (1,1%), серы (0,8%) и азота (1,6%) в составе зоокомпоста подтверждает его питательную ценность и агрономическую значимость в качестве органического удобрения, способного обеспечить растения основными макроэлементами. Пространственный анализ выявил неоднородное распределение элементов по объему образца, что является характерной особенностью структуры компостов и отражает сложность их органической матрицы.

### **3.7 Определение электрокинетического потенциала на поверхности частиц зоокомпоста**

В зоокомпосте культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* содержится большое количество органических соединений, которые являются коллоидными дисперсиями и поэтому они обладают электроповерхностными и поверхностно-активными свойствами [114]. Гуминовые вещества (ГВ), содержащиеся в ЗК, по совокупности признаков обладают амфифильными и поверхностно-активными свойствами: в водных системах они образуют коллоидные ассоциаты (агрегаты), стабилизируемые двойным электрическим слоем (ДЭС); их формирование и устойчивость во многом определяются ионогенными функциональными группами молекул [115].

Электроповерхностные свойства гуминовых веществ (ГВ) такие как сорбционная и ионообменная способность, обусловлены образованием двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности их макроионов. ДЭС возникает спонтанно при диссоциации кислотных функциональных групп ГВ в водной среде. Этот слой определяет конформацию макроионов ГВ, их

склонность к агрегации и, в конечном счете, коллоидную стабильность дисперсных систем, которые они образуют [115].

Ядро частиц ГВ с двойным электрическим слоем (ДЭС) состоит из сложного химического гидрофобного радикала. Он окружен гидрофильными функциональными группами, которые способствуют образованию слоя ионов, определяющих потенциал. Именно отрицательный заряд ГВ способствует образованию катионообменных центров [116]. Для уточнения механизма процесса нами исследована зависимость  $\zeta$ -потенциала от pH среды (рисунок 3.8).

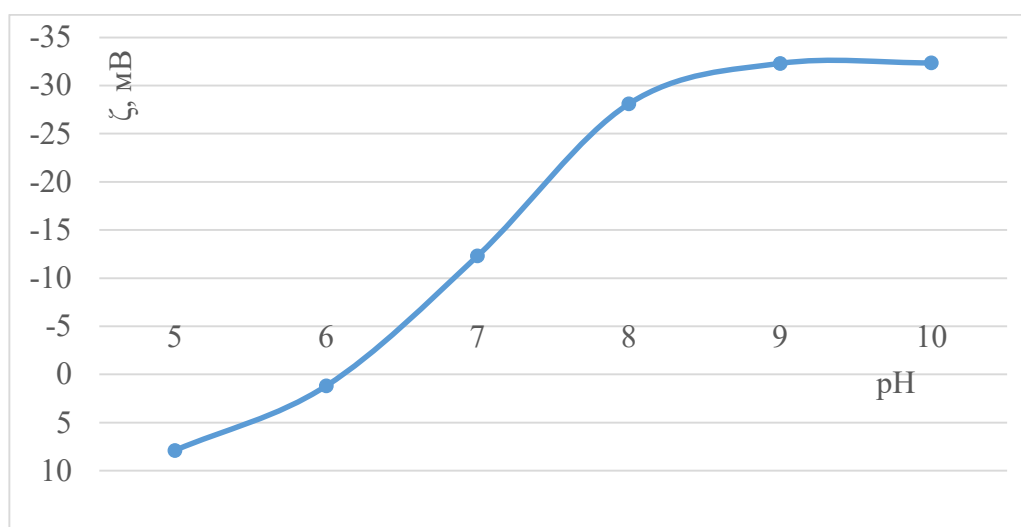


Рисунок 3.8 – Зависимость величины  $\zeta$ -потенциала поверхности ЗК от pH среды

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение pH среды вызывает диссоциацию кислотных групп ЗК ( $-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$ ), что приводит к увеличению доли отрицательно заряженных участков на поверхности и снижению  $\zeta$ -потенциала на границе раздела фаз. Аминогруппы ЗК, напротив, в кислой среде присоединяют протоны, превращаясь в положительно заряженные ( $-\text{NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R}-\text{NH}_3^+$ ), что вносит вклад в положительный заряд. Точка нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) находится в слабокислой области предположительно в интервале pH 6,2 – 6,5, что обусловлено преобладанием кислых функциональных групп органического вещества.

Оптимальными условиями для протекания процесса связывания ионов ТМ по сорбционному механизму является щелочная и нейтральная среда рабочей системы.

С целью доказательства предполагаемого механизма процесса, протекающего в вытяжках ЗК, содержащих ионы кадмия, меди и цинка, исследовали изменение величины  $\zeta$ -потенциала поверхности частиц в растворах с различными концентрациями ионов металлов. Для ЗК культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* значение  $\zeta$ -потенциала равно -28,4 мВ (рН 8,1), т. е. поверхность имеет отрицательный заряд. Изменение  $\zeta$ -потенциала частиц системы при изменении концентраций ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  представлена на рисунке 3.9.

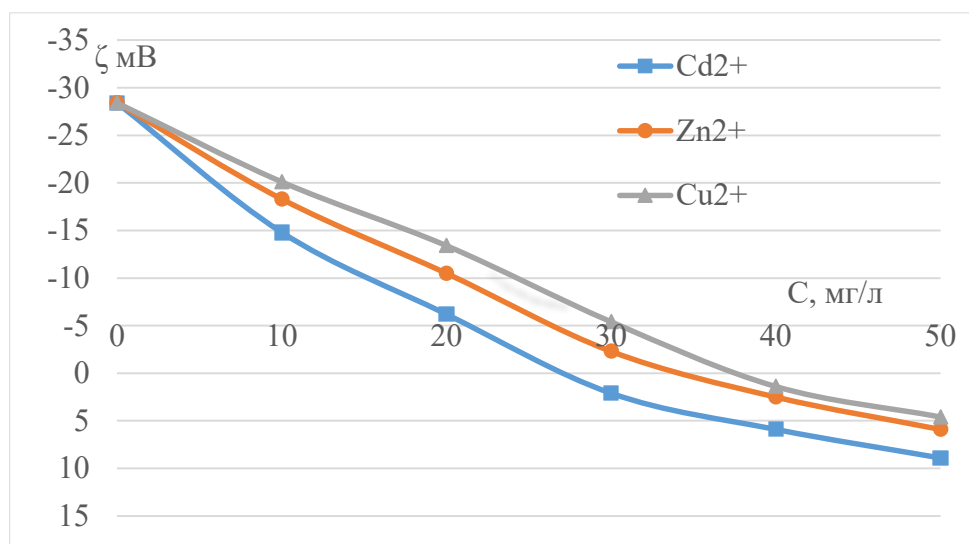


Рисунок 3.9 – Зависимость величины  $\zeta$  - потенциала поверхности частиц ЗК от концентрации ионов: 1 -  $\text{Cd}^{2+}$ , 2 -  $\text{Cu}^{2+}$  и 3 -  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе

При увеличении концентрации ионов кадмия и цинка в растворе до 30 мг/дм<sup>3</sup> и меди до 40 мг/дм<sup>3</sup>,  $\zeta$ -потенциал становится положительным, что можно объяснить образованием прочных комплексных соединений между ионами металлов и функциональными группами ЗК. Эти группы диссоциируют при взаимодействии с ионами металлов, уменьшая долю отрицательно заряженных участков на поверхности частиц. Наиболее значительное влияние на  $\zeta$ -потенциал оказывают ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , что может быть

связано с ролью электронной структуры  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) и подтверждено рядом констант устойчивости комплексов ТМ с ГК ( $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ ) [57, 115, 116].

### **3.8 Определение удельной поверхности зоокомпоста по адсорбции метиленового голубого**

Как природный сорбент, зоокомпост сочетает функциональность органической матрицы с высокой реакционной способностью, где удельная поверхность выступает ключевым параметром, определяющим ёмкость связывания токсикантов, эффективность иммобилизации микроорганизмов и кинетику высвобождения питательных элементов в агросистемах. Данный показатель количественно характеризует суммарную площадь внешних и внутренних (поровых) границ раздела фаз материала на единицу массы ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), что напрямую влияет на доступность активных центров для сорбции ионов тяжелых металлов. Чем выше значение удельной поверхности, тем больше активных центров доступно для взаимодействия с загрязнителями, что критично для сорбционной ёмкости [117].

Определение удельной поверхности зоокомпоста по адсорбции метиленового голубого проводилось согласно пункту 2.5, для оценки его структурно-адсорбционных свойств, критически важных при использовании материала в качестве сорбента ионов тяжелых металлов, носителя для микроорганизмов в биотехнологиях или компонента биоудобрений. Знание удельной поверхности позволяет прогнозировать эффективность удержания питательных веществ, кинетику биохимических процессов и общую функциональность компоста в агроэкологических системах.

В работе использован стандартизированный метод, основанный на титровании суспензии зоокомпоста (1 г) в кислой среде (рН 2–3) 0,3 %-м раствором метиленового голубого (МГ) до визуальной фиксации точки насыщения – появления устойчивого голубого ореола на фильтровальной

бумаге. Объем израсходованного раствора МГ составил 47,5 мл. Удельная поверхность рассчитана по формуле:

$$S = \frac{V \cdot C \cdot N_A \cdot A_m}{M \cdot m} = \frac{47,5 \cdot 0,003 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,57 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 319,85} = 152,93 \text{ м}^2/\text{г}$$

где  $V$  – объем раствора МГ, пошедший на титрование, мл;  $C = 0,003$  ммоль/л (концентрация МГ);  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  (число Авогадро);  $A_m = 0,57 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$  (Площадь поперечного сечения молекулы МГ);  $M = 319,85$  г/моль (молярная масса МГ);  $m$  – масса образца, г.

Полученное значение  $152,93 \text{ м}^2/\text{г}$  свидетельствует о развитой структуре зоокомпоста, сопоставимой с характеристиками эффективных сорбентов. Такая поверхность обеспечивает высокую ёмкость связывания загрязнителей и потенциал для использования в системах медленного высвобождения удобрений. Однако метод не учитывает микропоры ( $<2 \text{ нм}$ ), недоступные для крупных молекул МГ, поэтому реальная удельная поверхность может быть выше.

### Выводы

Методом ИК-спектроскопии выявлено содержание в ЗК разнообразных функциональных групп, влияющих на процесс связывания ИТМ в малорастворимые комплексы. Отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала ЗК ( $-28,4 \text{ мВ}$ ) влияет на его сорбционные и ионообменные свойства. При повышении рН диссоциация кислотных групп ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) усиливает отрицательный заряд поверхности ЗК, тогда как в кислой среде аминогруппы ( $-\text{NH}_2$ ) протонируются, создавая локальные положительные участки. Повышение концентрации ИТМ в растворе вызывает как сжатие ДЭС за счет роста ионной силы, так и специфическую адсорбцию катионов, приводящую к перезарядке поверхности и смене знака  $\zeta$ -потенциала. Подтверждено, что добавление ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в концентрациях ( $30\text{--}40 \text{ мг}/\text{дм}^3$ )

инвертирует  $\zeta$ -потенциал ЗК с отрицательного (-28,4 мВ при рН 8,1) на положительный, что объясняется образованием устойчивых металлоорганических комплексов. Удельная поверхность зоокомпоста составляет 152,93 м<sup>2</sup>/г, что подтверждает его развитую мезопористую структуру и высокий потенциал для применения в качестве сорбента тяжёлых металлов в почвах.

Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие в ЗК элементов, способных обогащать почвы, дополнительно усиливая её агрохимические свойства. Термический анализ подтвердил, что ЗК может значительно улучшать структуру почвы за счет повышения водопрочности агрегатов и создания благоприятной среды для растений. Зоокомпост демонстрирует высокую термическую стабильность (505,4 °С) благодаря содержанию устойчивых органических компонентов таких как гуминовые кислоты. Это подчеркивает его потенциал как коллоидного стабилизатора ИТМ в почвенных системах.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ЗООКОМПОСТОМ

### 4.1 Закономерности катионного обмена в ЗК

Емкость катионного обмена (ЕКО) позволяет показать, сколько катионов может удерживаться на поверхности частиц материала [118]. Отрицательные заряды на поверхностях частиц зоокомпоста связывают положительно заряженные атомы или молекулы (катионы), но позволяют им обмениваться с другими положительно заряженными частицами в почвенном растворе. Катионный обмен может влиять на многие аспекты химического состава материала и используется как показатель возможности использования ЗК для ремедиации почв, поскольку указывает на способность зоокомпоста удерживать питательные вещества (например,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) в доступной для растений форме. КО также указывает на способность зоокомпоста удерживать катионы загрязняющих веществ (например,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).

Определение катионного обмена в зоокомпосте проводили в соответствии с методикой, указанной в пункте 2.5 методом капиллярного электрофореза, результаты представлены на рисунках 4.1 – 4.4 и в таблице 4.1.

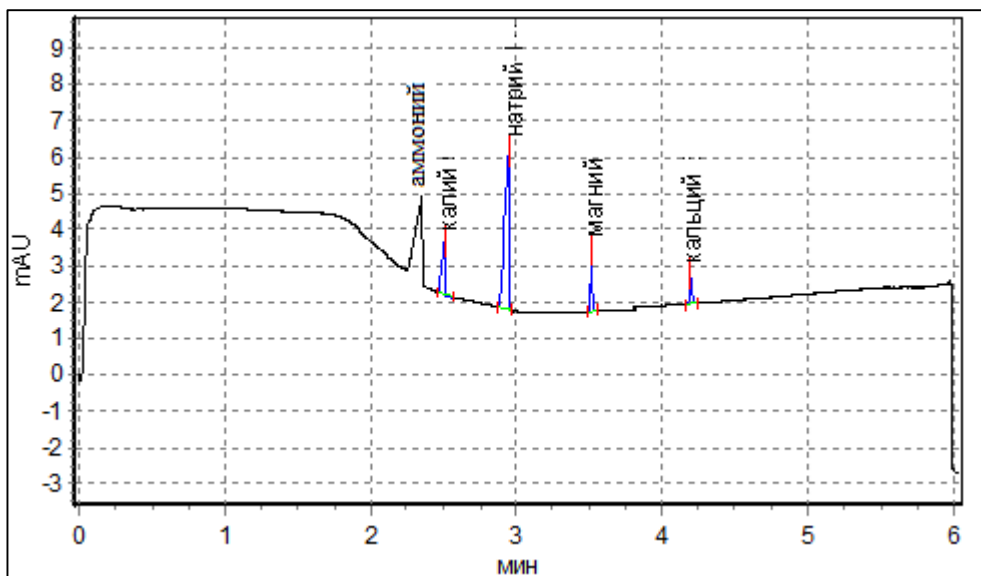


Рисунок 4.1 – Хроматограмма ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в растворе ЗК

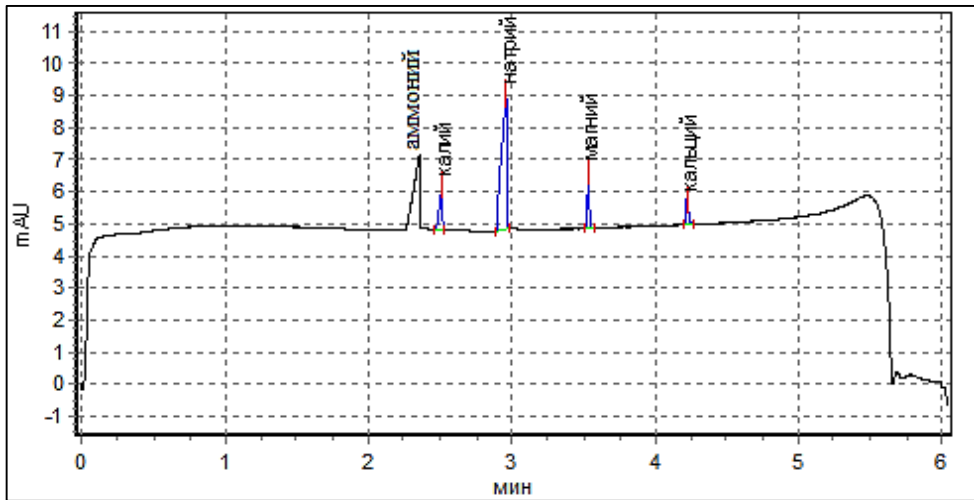


Рисунок 4.2 – Хроматограмма ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе ЗК

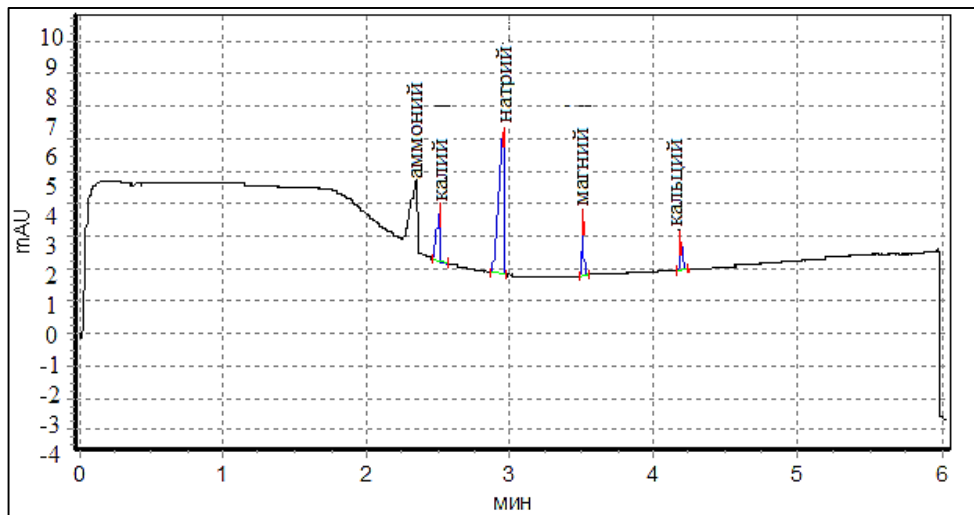


Рисунок 4.3 – Хроматограмма ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в растворе ЗК

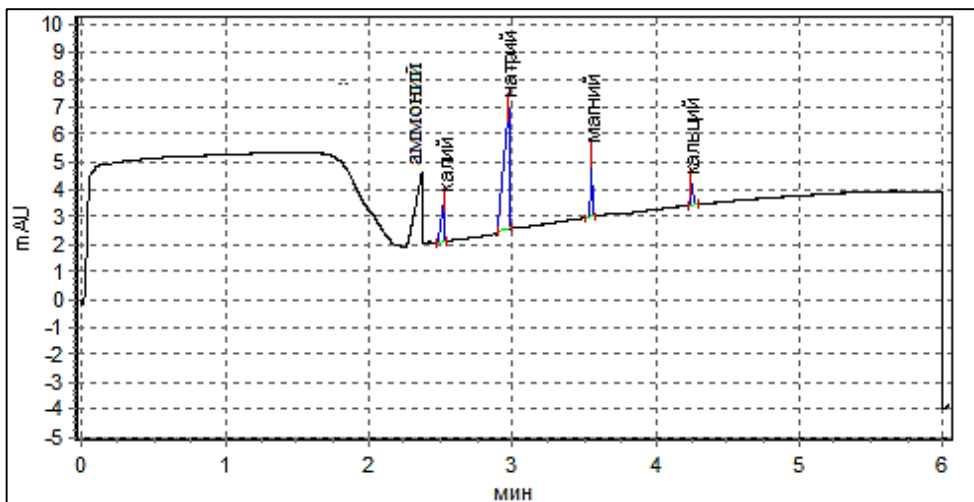


Рисунок 4.4 – Хроматограмма ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе ЗК

Ионные связи преимущественно формируются между функциональными группами ГК зоокомпоста и катионами щелочноземельных металлов. Функциональные группы, содержащие свободные электронные пары, способны выступать донорами при связывании с металлами, что позволяет им служить моно-, би- или полидентатными лигандами. С целью выявления роли ионного обмена в процессе сорбции проводили анализ катионного состава водных вытяжек зоокомпоста (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Катионный состав водных вытяжек ЗК

Среда анализа	Катион, ммоль-экв/дм <sup>3</sup>						
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> O	1,449	4,821	0,308	0,154	-	-	-
Р-р, содержащий [Cu <sup>2+</sup> ] = 0,79 ммоль-экв/дм <sup>3</sup>	1,521	5,300	0,339	0,168	0,071	-	-
Р-р, содержащий [Zn <sup>2+</sup> ] = 0,76 ммоль-экв/дм <sup>3</sup>	1,497	5,133	0,335	0,164	-	0,114	-
Р-р, содержащий [Cd <sup>2+</sup> ] = 0,45 ммоль-экв/дм <sup>3</sup>	1,481	4,991	0,319	0,159	-	-	0,081

По полученным данным основных катионов (кальций (Ca<sup>2+</sup>), магний (Mg<sup>2+</sup>), калий (K<sup>+</sup>) и натрий (Na<sup>+</sup>)) в водных вытяжках можно сделать вывод о протекании процессов ионного обмена и возможности зоокомпоста положительно влиять на основные характеристики почвы. Калий (51,64 мг/л) – ключевой элемент для роста растений, влияет на фотосинтез и транспортировку питательных веществ. Натрий (100,95 мг/л) может вызывать засоление, но в небольших количествах необходим для жизнедеятельности растений. Магний (6,43 мг/л) участвует в фотосинтезе и обменных процессах растений. Кальций (5,62 мг/л) важен для структуры почвы и водоудерживающих свойств.

При контакте ЗК с растворами, содержащими Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> или Cd<sup>2+</sup>, наблюдается увеличение концентраций основных катионов (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) в вытяжке по сравнению с контролем (H<sub>2</sub>O). Это свидетельствует о частичном замещении катионов обменного комплекса ЗК на добавленные ИТМ. Количество сорбированных ионов тяжелых металлов

(0,37 – 0,72 ммоль- экв/дм<sup>3</sup>) во всех случаях превышает эквивалентное количество вытесненных в раствор катионов ( $\Delta\Sigma \approx 0,22 - 0,60$  ммоль-экв/дм<sup>3</sup>). Это доказывает, что значительная часть фиксации  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  обусловлена специфическим координационным связыванием с функциональными группами ЗК – образованием хелатных комплексов.

Емкость катионного обмена, рассчитанная как сумма обменных Са, Mg, Na и К указывает на среднее значение (ЕКО=15-30 ммоль-экв/100 г). Рассчитанное значение ЕКО свидетельствует о высоком содержании органических веществ в зоокомпосте и сопоставима с ЕКО черноземным типом почв [119]. Полученные данные указывают на возможность использования зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львинка» в качестве органического удобрения и для ремедиации почв, загрязненных ионами ТМ.

## **4.2 Исследование процессов сорбции ионов $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+}$**

### **зоокомпостом**

Механизмы взаимодействия гуминовых кислот зоокомпоста с ионами тяжелых металлов играют ключевую роль в процессах сорбции, что напрямую отражается на форме и параметрах изотерм сорбции [120]. Ионные связи преимущественно формируются между функциональными группами ГК зоокомпоста и катионами щелочных, щелочноземельных металлов. Функциональные группы, содержащие свободные электронные пары, способны выступать донорами при связывании с металлами, что позволяет им служить моно-, би- или полидентатными лигандами. Предполагаемое образование хелатного комплекса ИТМ с группами гуминовых кислот (рисунок 4.5) происходит за счёт координационного взаимодействия функциональных групп ГК с катионом металла.

В щелочной или нейтральной среде ( $\text{pH} > 5$ ) карбоксильные группы ( $-\text{COOH}$ ) ГК теряют протоны, превращаясь в депротонированные карбоксилаты ( $-\text{COO}^-$ ), которые выступают основными центрами связывания. Отрицательно заряженный кислород карбоксильных групп притягивает положительно заряженный ион  $\text{Me}^{2+}$ , образуя ионные и координационные связи. Одновременно фенольные гидроксильные группы ( $-\text{OH}$ ), входящие в состав ароматических фрагментов ( $\text{Ar}$ ) ГК, также депротонируются до  $-\text{O}^-$ , участвуя в хелатировании.

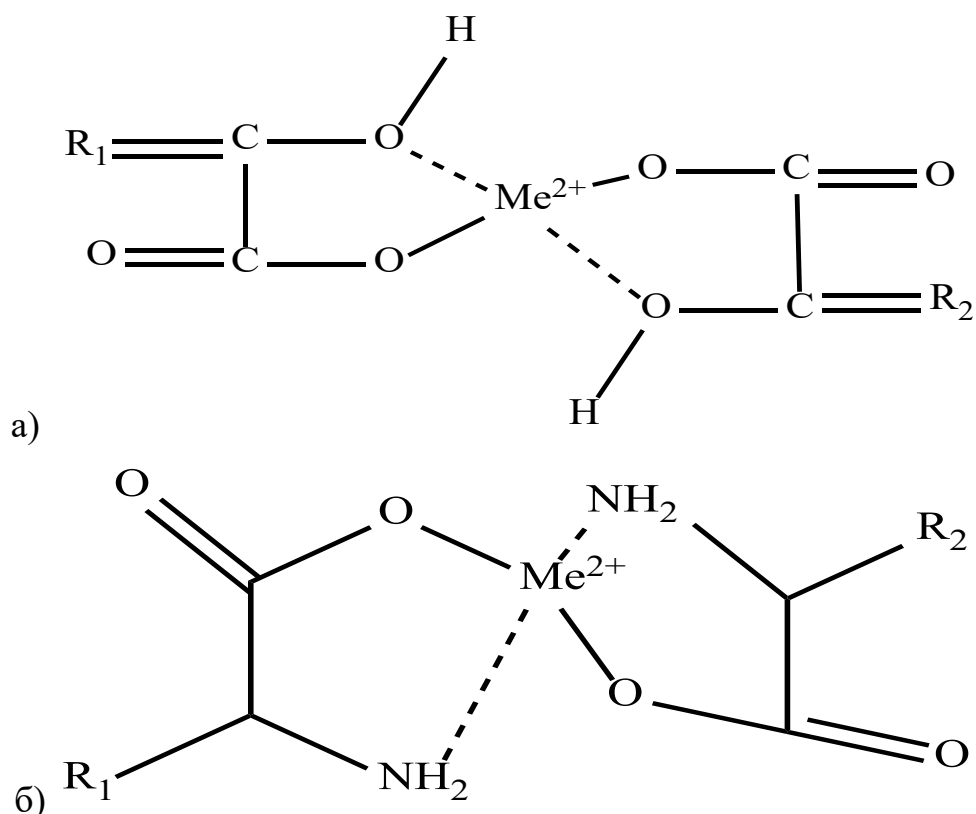


Рисунок 4.5 – Образование хелатных комплексов  $\text{Me}^{2+}$ : *a* – с карбоксильной, и *б* – аминогруппой ГК, где  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  – алифатические или ароматические углеводородные цепи

Эта многодентатность объясняет высокую сорбционную емкость ЗК, которая количественно оценивается через максимальное значение адсорбции ( $q_{\text{max}}$ ) в уравнении Ленгмюра. Построение изотерм сорбции для зоокомпоста позволяет выявить вклад разных типов связей. Обработка данных с применением моделей Фрейндлиха или Ленгмюра помогает разделить вклад

гетерогенности поверхности (параметр  $1/n$  Фрейндлиха) и энергетической однородности активных центров (константа связывания Ленгмюра) [121, 122].

Практическое применение зоокомпоста для иммобилизации ТМ в почвах требует учета этих закономерностей. Анализ изотерм позволяет прогнозировать эффективность связывания металлов в зависимости от pH, ионной силы и состава ЗК. Например, при высоком содержании гуминовых кислот с серосодержащими группами усиливается хелатирование, что повышает устойчивость комплексов к вымыванию. Таким образом, обработка изотерм сорбции не только раскрывает механизмы взаимодействия, но и служит основой для оптимизации состава зоокомпоста в целях экологической ремедиации.

#### 4.2.1 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $\text{Cd}^{2+}$ зоокомпостом

С целью описания механизма взаимодействия адсорбата с адсорбентом, строилась изотерма адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на поверхности частиц ЗК (рисунок 4.6). Растворы, содержащие ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в необходимых концентрациях, готовились согласно пункту 2.5. Адсорбционные свойства зоокомпоста исследовались в статическом режиме.

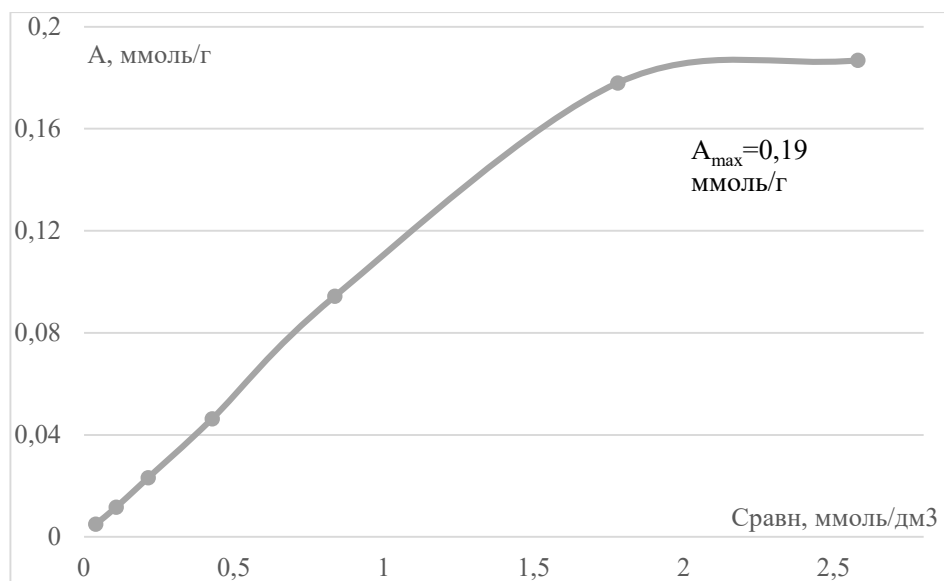


Рисунок 4.6 – Изотерма адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  ЗК

Максимальная сорбционная емкость ЗК по ионам  $\text{Cd}^{2+}$  составляет 0,19 ммоль/г. Для описания механизма адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  на поверхности частиц зоокомпоста полученная изотерма адсорбции обрабатывалась в рамках моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича методом нелинейной регрессии с помощью программного обеспечения MATLAB [122] (рисунки 4.7 – 4.9).

Согласно теории Ленгмюра [123], адсорбция происходит на поверхности твердого тела, которое состоит из элементарных участков, каждый из которых может адсорбировать только одну молекулу сорбата. Количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества и способно присоединять сорбат, независимо от того, заняты соседние участки или нет. В уравнении модели Ленгмюра (4.1):

$$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p), \quad (4.1)$$

где  $A$  – сорбционная емкость, ммоль/г;  $A_{\infty}$  – предельное количество сорбционного вещества (емкость монослоя), ммоль/г;  $K_L$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ;  $C_p$  – равновесная концентрация сорбата,  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ . Для хороших адсорбентов наблюдается высокое значение  $A_{\infty}$  и низкое  $K_L$ .

Сродство между адсорбатом и адсорбентом оценивалось с использованием параметра уравнения Ленгмюра ( $K_L$ ) по величине безразмерного коэффициента  $R_L$  (4.2):

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_n), \quad (4.2)$$

где  $C_n$  – начальная концентрация адсорбата,  $\text{ммоль}/\text{дм}^3$ . В зависимости от коэффициента  $R_L$  можно оценить процесс адсорбции следующим образом: если  $R_L = 1$ , то наблюдается линейная зависимость, при значениях  $0 < R_L < 1$  условия для сорбции благоприятны, а при  $R_L = 0$  процесс сорбции считается

необратимым. Для изотермы адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  ( $R_L=0,260$ ), что указывает на благоприятные условия сорбции.

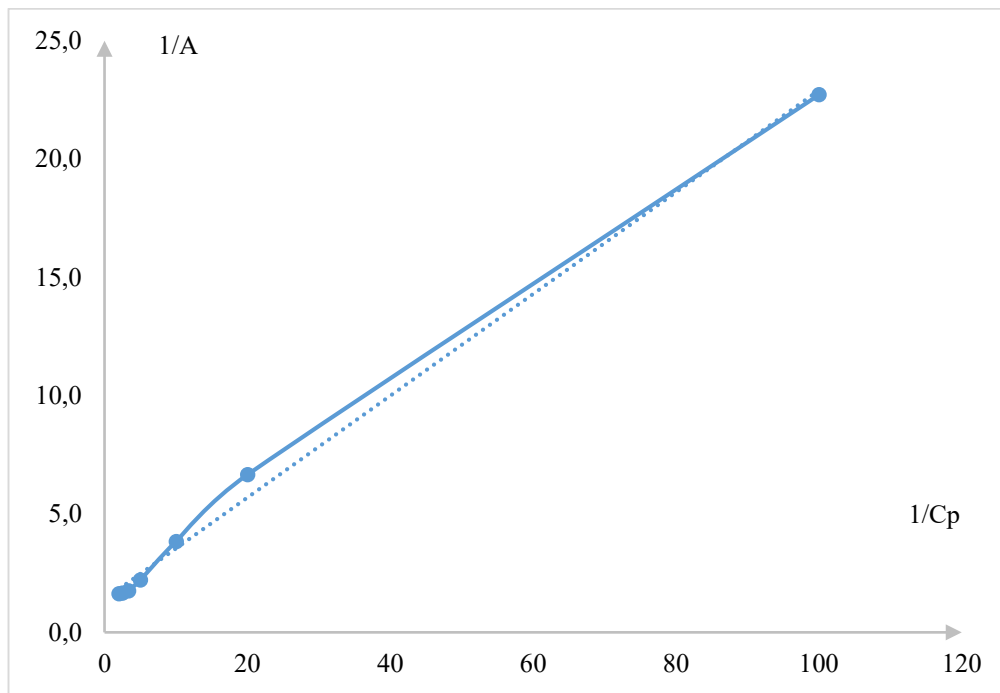


Рисунок 4.7 – Зависимость  $1/A = f(1/C_p)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cd}^{2+}$  зоокомпостом

Модель Фрейндлиха описывает адсорбцию на гетерогенной поверхности. В этом случае сорбционные центры обладают различными величинами энергии, в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных положений с максимальной энергией [124].

Уравнение Фрейндлиха используется в виде (4.3):

$$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p, \quad (4.3)$$

где  $K_F$  – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции,  $\text{дм}^3/\text{ммоль}$ ;  $n$  – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Константа  $K_F$  отражает относительную сорбционную емкость,  $n$  – характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров. При  $n < 1$  энергия связей возрастает, при  $n > 1$  энергия связей сорбент-сорбат уменьшается по мере заполнения поверхности, в случае  $n=1$

все сорбционные центры эквивалентны. В нашем случае  $K_F = 1,204$ ;  $n = 1,428$ . Поэтому следует считать, что энергия связей сорбент-сорбат уменьшается по мере заполнения поверхности.

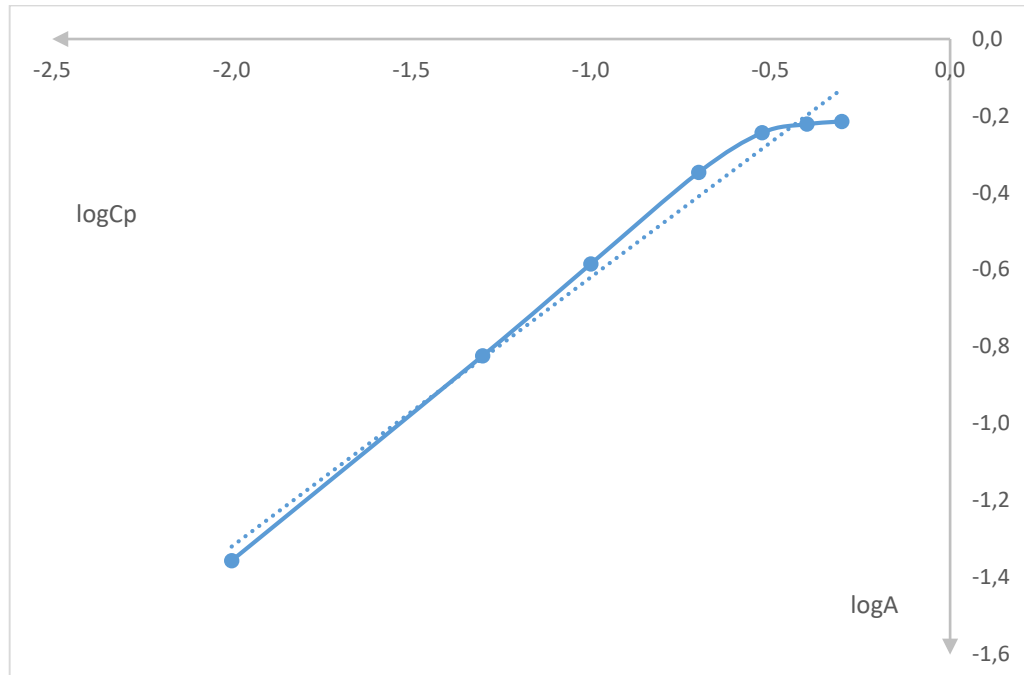


Рисунок 4.8 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$  процесса адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  зоокомпостом

Изотерма Дубинина–Радущкевича [122] описывает процессы адсорбции на твердых пористых адсорбентах и выражается уравнением (4.4):

$$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T / E)^2 \cdot (\ln(C_{исх} / C_p))^2, \quad (4.4)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 кДж/моль·К);  $E$  – характеристическая энергия сорбции;  $n$  – коэффициент, показывающий, во сколько раз адсорбционный потенциал, соответствующий среднему объёму пор адсорбента, больше адсорбционного потенциала поверхности сорбента;  $T$  – абсолютная температура в Кельвинах.

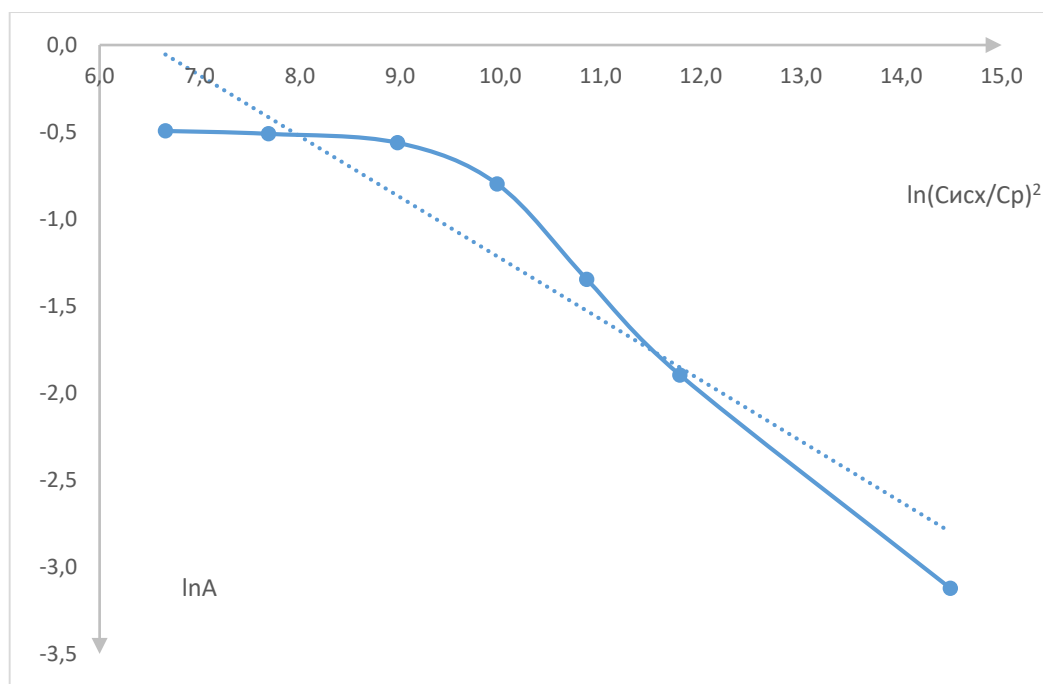


Рисунок 4.9 – Зависимость  $\ln A = f(\ln(C_{исх}/C_p))$  процесса адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  зоокомпостом

По численному значению энергии сорбции ( $E$ ) можно судить о природе взаимодействия между сорбатом и активными центрами поверхности. При значении  $E < 8$  кДж/моль имеет место физическая адсорбция; при  $E$  от 8 до 16 кДж/моль – специфическая сорбция, если  $E > 16$  – имеет место хемосорбция [125]. В нашем случае значение энергии сорбции составило  $E = 4,184$  кДж/моль.

Уравнения регрессии для полученных моделей и некоторые константы представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Уравнения регрессии и константы

Уравнения модели	Модель	Уравнение регрессии	$R^2$
$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$	Ленгмюра	$y = 1,3987 + 0,2152x;$ $K_L=6,501$	0,9853
$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$	Фрейндлиха	$y = 0,0805 + 0,7002x;$ $K_F=1,204; n=1,428$	0,9962
$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T/E)^2 \times (\ln(C_{исх}/C_p))^2$	Дубинина– Радушкевича	$y = 2,2811 - 0,3507x;$ $A_{\infty}=9,787;$ $E=4183,834$ Дж/моль	0,8940

В таблице 4.2 указаны значения коэффициента аппроксимации  $R^2$ , который показывает степень соответствия регрессионной модели экспериментальным данным. Чем ближе  $R^2$  к 1, тем точнее модель описывает имеющиеся данные. Анализ математической обработки изотермы адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  зоокомпостом показал, что наилучшее соответствие экспериментальным данным демонстрирует модель Фрейндлиха, о чем свидетельствует самое высокое значение коэффициента детерминации  $Cd^{2+}$  ( $R^2 = 0,9962$ ). Это указывает на гетерогенность поверхности сорбента.

На основании константы Ленгмюра  $K_L$  нами была рассчитана энергия Гиббса  $\Delta G^0$  для данного процесса (4.5):

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_L \quad (4.5)$$

где  $\Delta G^0$  – энергия Гиббса, кДж/моль;  $R$ ,  $T$ ,  $K_L$  – параметры, описанные ранее. Определено, что  $\Delta G^0 = -4,62$  кДж/моль, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса [126].

#### **4.2.2 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $Zn^{2+}$ зоокомпостом**

Адсорбцию ионов  $Zn^{2+}$  зоокомпостом исследовали статическим способом согласно методике из пункта 2.5. Концентрацию ионов  $Zn^{2+}$  в исходном и очищенном растворах определяли фотоколориметрическим методом. По полученным данным строили изотерму адсорбции (рисунок 4.10).

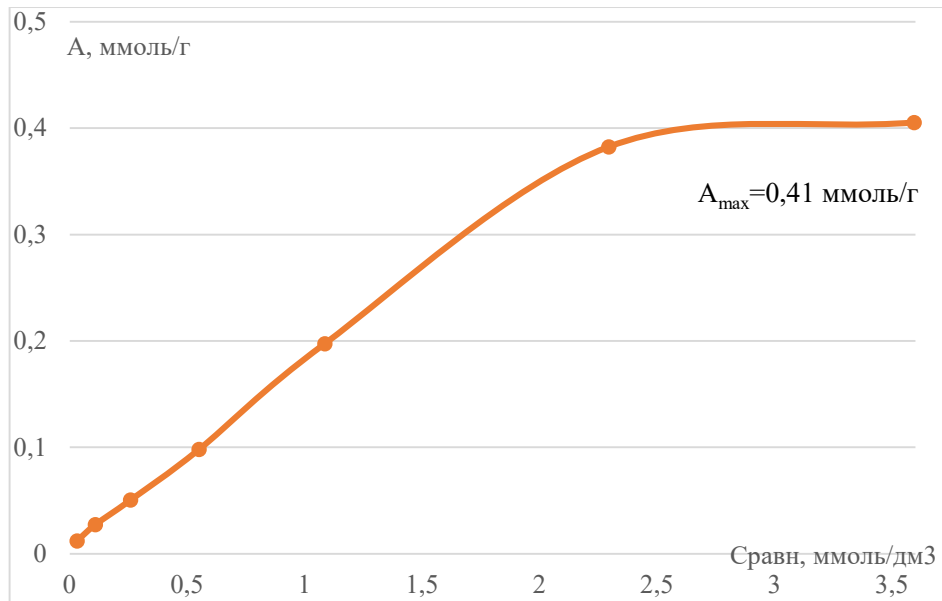


Рисунок 4.10 – Изотерма адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  ЗК

Максимальное значение сорбционной емкости в этом случае равно 0,41 ммоль/г. Для определения механизма адсорбции полученная изотерма обрабатывалась с помощью моделей адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Результаты обработки изотермы в рамках перечисленных моделей приведены на рисунках 4.11 – 4.13. Константы Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича даны в таблице 4.3.

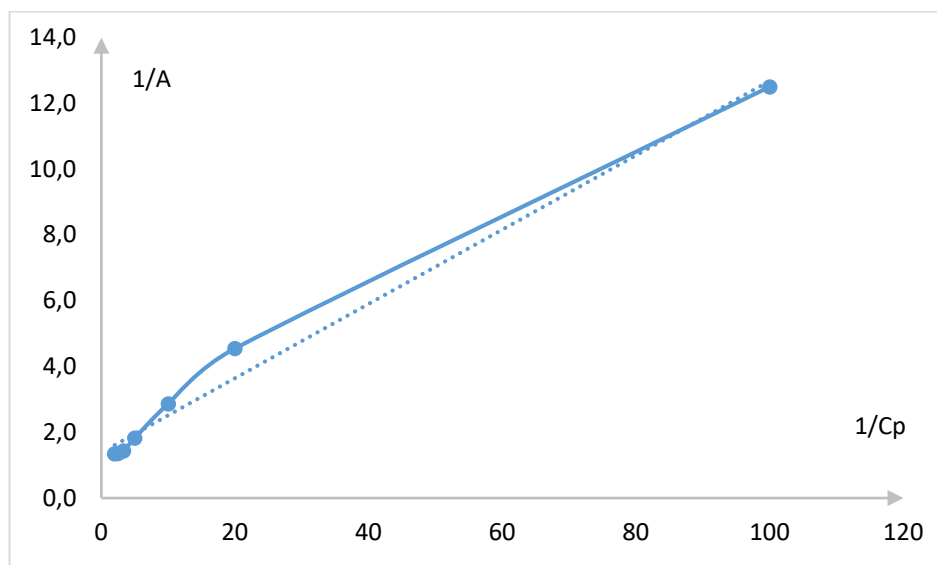


Рисунок 4.11 – Зависимость  $1/A = f(1/C_p)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  зоокомпостом

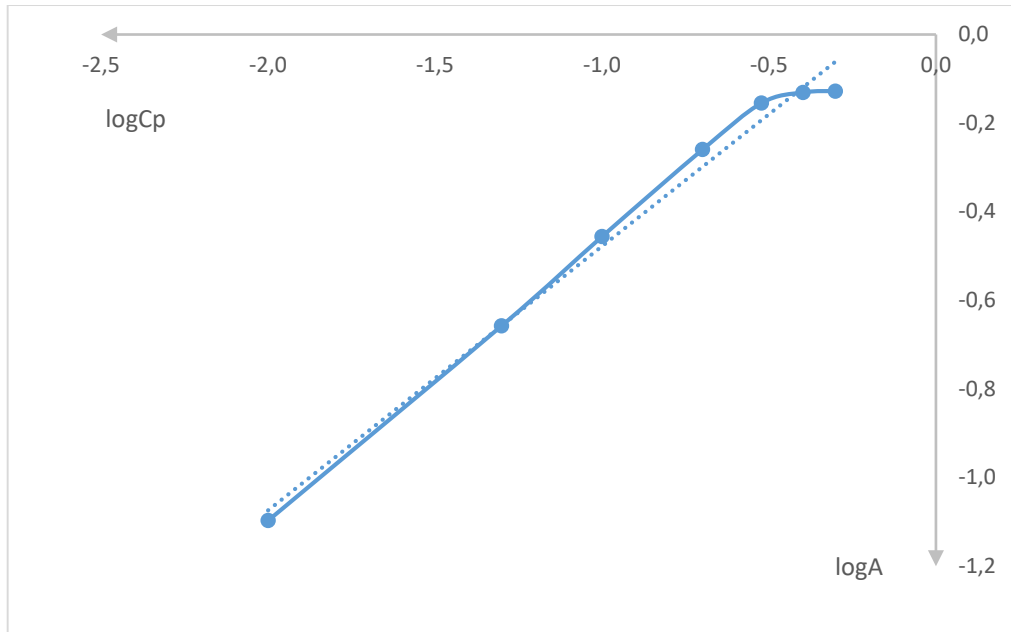


Рисунок 4.12 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  зоокомпостом

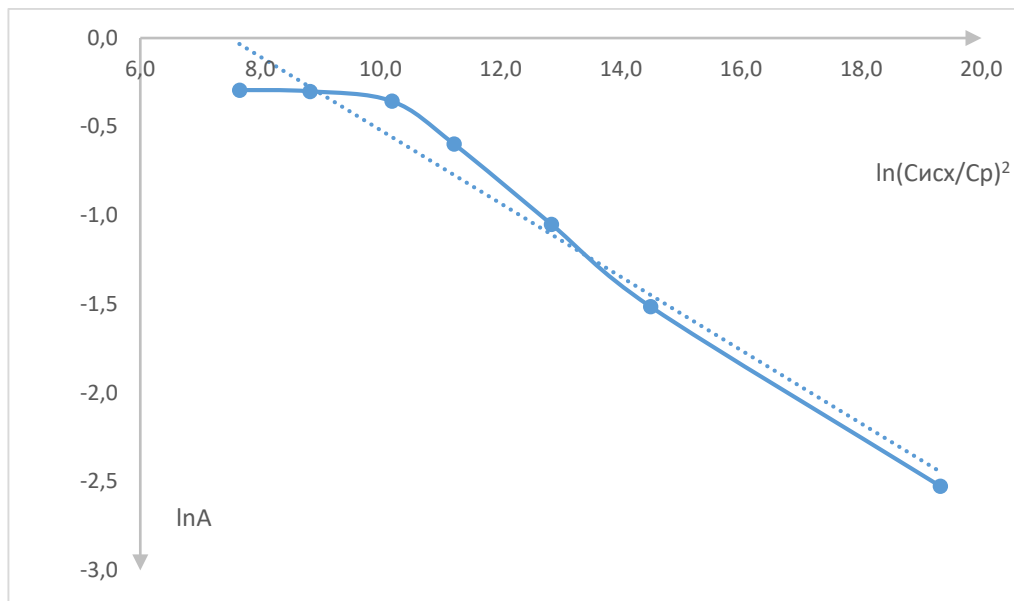


Рисунок 4.13 – Зависимость  $\ln A = f(\ln(C_{исх}/C_p))$  процесса адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  зоокомпостом

Из проведенных расчетов следует, что процесс адсорбции наиболее адекватно описывается изотермой Фрейндлиха ( $R^2 = 0,9890$ ). При этом значения коэффициента детерминации  $R^2$  для моделей Фрейндлиха и Ленгмюра ( $R^2 = 0,9872$ ) весьма близки. Высокое значение  $R^2$  для изотермы

Фрейндлиха указывает на гетерогенность поверхности сорбента и многослойный характер сорбции. Энергия сорбции, определенная с помощью уравнения Дубинина–Радускевича ( $E$ , Дж/моль), равна 5499,0 Дж/моль или 5,499 кДж/моль.

Таблица 4.3 – Уравнения регрессии и константы

Уравнения модели	Модель	Уравнение регрессии	$R^2$
$Zn^{2+}$			
$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$	Ленгмюра	$y = 1,387 + 0,113x$ ; $K_L=12,279$	0,9872
$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$	Фрейндлиха	$y = 0,1178 + 0,596x$ ; $K_F=1,312$ ; $n=1,678$	0,9890
$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T/E) 2 \times (\ln(C_{исх}/C_p))^2$	Дубинина–Радускевича	$y = 1,5482 - 0,2068x$ ; $A_{\infty}=4,703$ ; $E=5499,026$ Дж/моль	0,9629

С помощью константы Ленгмюра ( $K_L$ ) была определена энергия Гиббса  $\Delta G_0 = -6,20$  кДж/моль. Отрицательное значение  $\Delta G_0$  свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса. Значение коэффициента  $R_L$  для изотермы  $Zn^{2+}$  ( $R_L=0,096$ ) свидетельствует об эффективных условиях сорбции и практически необратимом процессе [122, 123].

#### 4.2.3 Построение и обработка изотермы сорбции ионов $Cu^{2+}$ зоокомпостом

Исследовали возможность использования зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львинка» в качестве сорбента для снижения подвижности ионов  $Cu^{2+}$ . Из изотермы адсорбции ионов  $Cu^{2+}$  зоокомпостом (рисунок 4.14) следует, что сорбционная емкость зоокомпоста по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  составляет 0,50 ммоль/г.

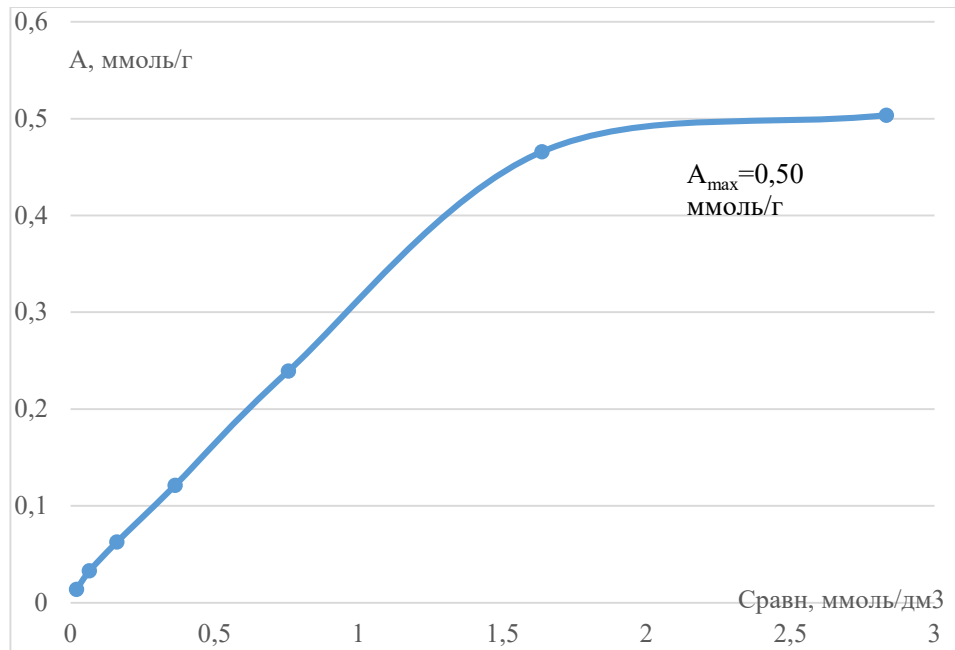


Рисунок 4.14 – Изотерма адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ЗК

Процесс адсорбции может быть описан с помощью различных моделей сорбции. С этой целью изотерма адсорбции обработана с применением двухпараметрических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича [122] (рисунки 4.15-4.17).

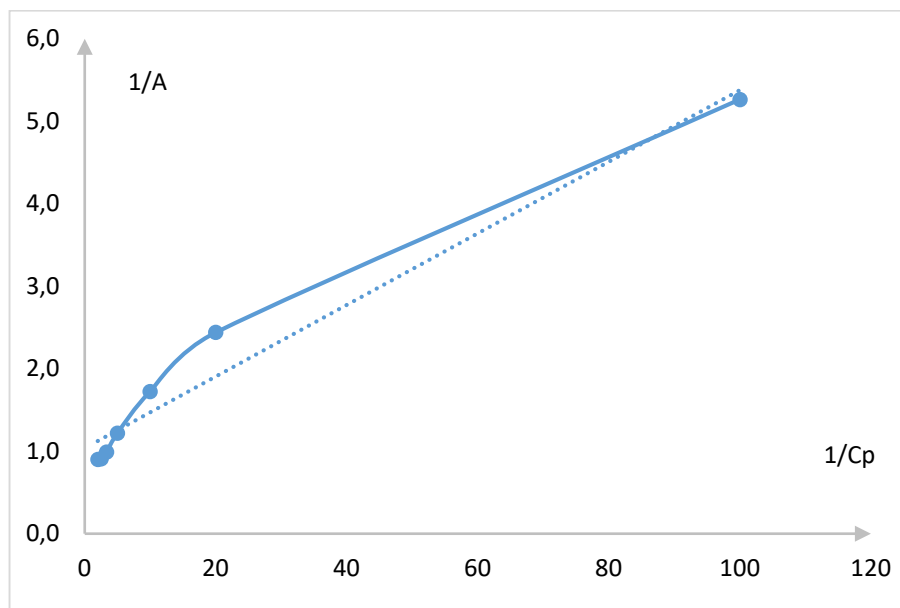


Рисунок 4.15 – Зависимость  $1/A = f(1/C_p)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  зоокомпостом

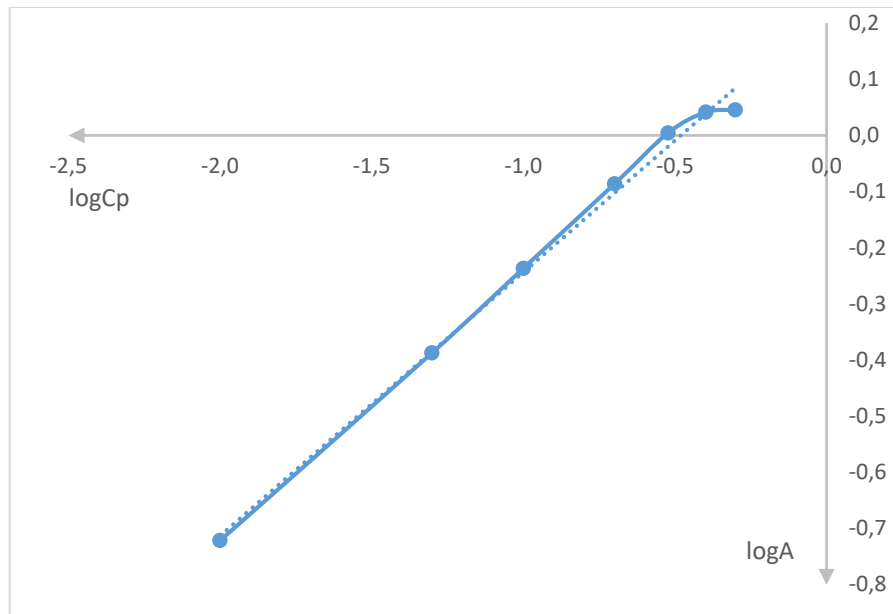


Рисунок 4.16 – Зависимость  $\log A = f(\log C_p)$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  зоокомпостом

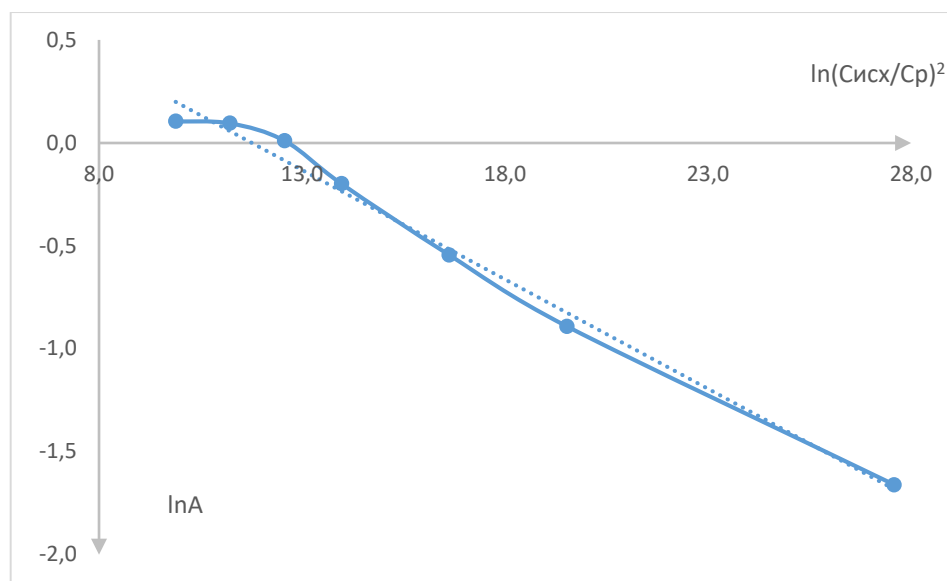


Рисунок 4.17 – Зависимость  $\ln A = f(\ln(C_{\text{исх}}/C_p))$  процесса адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  зоокомпостом

Сродство между адсорбатом и адсорбентом оценивалось с использованием параметра уравнения Ленгмюра  $K_L$  по величине безразмерного коэффициента  $R_L$  (таблица 4.4). В данном случае  $R_L = 0,051$ , что указывает на благоприятные условия для сорбции.

Таблица 4.4 – Уравнения регрессии и константы

Уравнения модели	Модель	Уравнение регрессии	R <sup>2</sup>
$1/A = 1/A_{\infty} + 1/(K_L A_{\infty} C_p)$	Ленгмюра	$y = 1,0347 + 0,0434x;$ $K_L = 23,824$	0,9661
$\log A = \log K_F + 1/n \log C_p$	Фрейндлиха	$y = 0,2255 + 0,4691x;$ $K_F = 1,681; n = 2,132$	0,9948
$\ln A = \ln A_{\infty} - (R \cdot T/E)2 \times$ $(\ln(C_{исх}/C_p))^2$	Дубинина– Радушкевича	$y = 1,2511 - 0,1063x;$ $A_{\infty} = 3,494;$ $E = 7598,597 \text{ Дж/моль}$	0,9895

Из результатов расчетов (таблица 4.4) следует, что процесс сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9948$ ) ЗК лучше всего описывает модель Фрейндлиха. Значение  $\Delta G_0(\text{Cu}^{2+}) = -7,84 \text{ кДж/моль}$  свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса сорбции. Энергия сорбции, определенная с помощью уравнения Дубинина–Радушкевича,  $E = 7,599 \text{ Дж/моль}$ .

Параметр  $n$  модели Фрейндлиха (таблице 4.4), свидетельствует об ослабевании энергии связи «сорбент-сорбат» по мере заполнения поверхности. Значение параметра  $n$  свидетельствует о благоприятных условиях процесса сорбции [122, 124].

### 4.3 Рациональные параметры процесса извлечения ионов $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+}$ зоокомпостом

Исследование сорбционных свойств ЗК проводили на модельных растворах, содержащих ионы  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с исходной концентрацией  $50 \text{ мг/дм}^3$ , приготовленных растворением навесок солей этих металлов в дистиллированной воде согласно пункту 2.5. После перемешивания модельных растворов ТМ с ЗК содержимое реакционных колб фильтровали, в фильтратах определяли концентрации ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  после очистки фотоколориметрическим методом [86, 87].

Как видно из рисунка 4.18, с увеличением количества добавляемого ЗК, повышается эффективность очистки ИТМ. Наибольшая эффективность очистки достигается при дозе сорбционного материала в  $25 \text{ г/дм}^3$ .

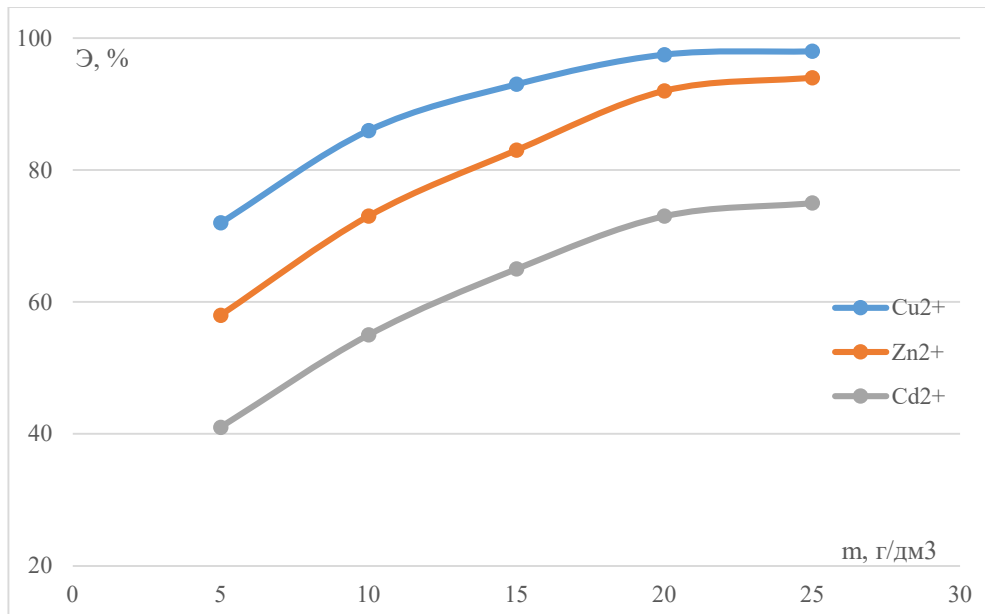


Рисунок 4.18 – Зависимость эффективности очистки ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе от дозы добавки ЗК

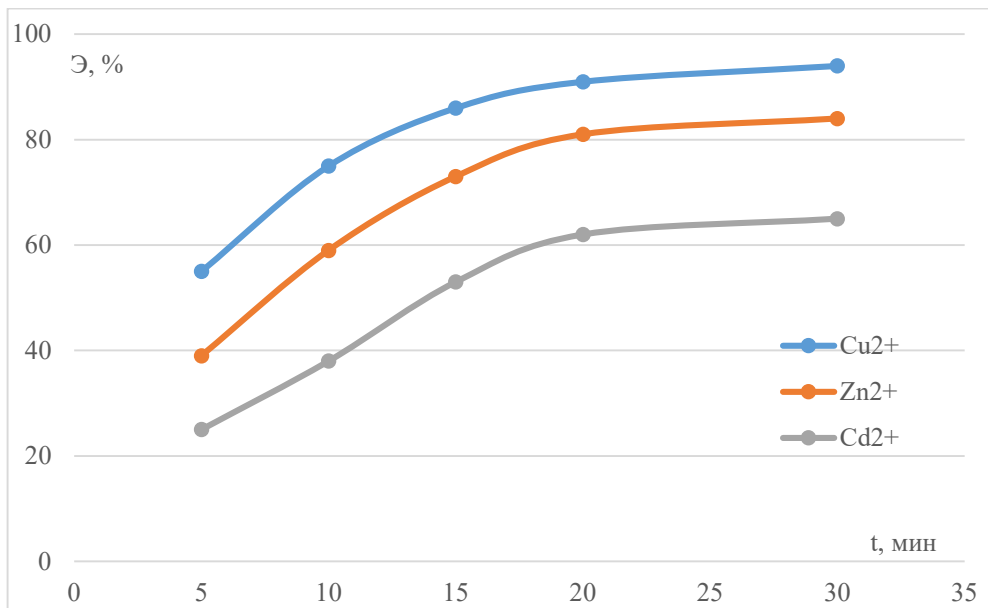


Рисунок 4.19 – Зависимость эффективности очистки ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе от времени взаимодействия с ЗК

В первые 10 мин после начала эксперимента (рисунок 4.19) концентрация ИТМ значительно снижается, а через 30 мин достигается максимальная эффективность очистки 94% ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 84 % ( $\text{Zn}^{2+}$ ) и 65 % ( $\text{Cd}^{2+}$ ) от начальной концентрации.

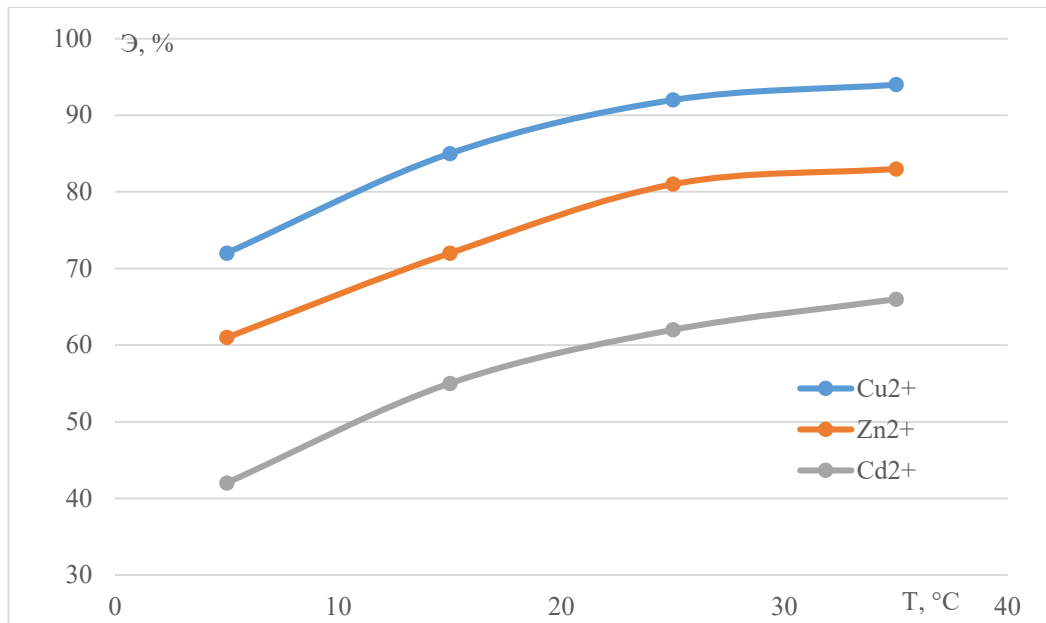


Рисунок 4.20 – Зависимость эффективности очистки ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в растворе от температуры

Для всех трех металлов наблюдается положительная корреляция между температурой и эффективностью сорбции. Так, для ионов меди эффективность очистки возрастает с 72% при 5 °C до 94% при 35 °C, а равновесная концентрация в растворе снижается более, чем в 4 раза. Аналогичная тенденция, хотя и с меньшей амплитудой, характерна для ионов цинка (рост эффективности с 61 до 83%) и кадмия (с 42 до 66%).

#### 4.4 Исследование комплексного влияния факторов на сорбцию ионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cd}^{2+}$ зоокомпостом

Математическое планирование эксперимента и построение регрессионной модели для процесса очистки ионов тяжёлых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) с помощью зоокомпоста (ЗК) проводилось с целью систематического и эффективного изучения сложного многофакторного процесса. Процесс очистки зависит от множества факторов: дозы добавки ЗК, длительности взаимодействия, температуры среды и др. Каждый из указанных параметров имеет определенную корреляционную связь с выходным

параметром – эффективностью очистки. Использование математического планирования эксперимента позволяет адекватно изучить процесс очистки, установить влияние выходных функций варьируемых параметров и диапазонов их рационального варьирования [127].

Используемая модель представляет собой полиномиальное уравнение, которое количественно описывает связь между варьируемыми входными параметрами (факторами) и выходным параметром (откликом) – эффективностью очистки. Конкретно для данной задачи была выбрана модель в виде полного квадратного полинома второго порядка. Это позволяет моделировать не только линейные эффекты каждого фактора в отдельности (члены  $a_1x_1$ ,  $a_2x_2$ ,  $a_3x_3$ ), но и нелинейные эффекты, такие как синергия или антагонизм между парами факторов (члены взаимодействия  $a_4x_1x_2$ ,  $a_5x_1x_3$ ,  $a_6x_2x_3$ ), а также квадратичные эффекты ( $a_7x_1^2$ ,  $a_8x_2^2$ ,  $a_9x_3^2$ ), которые часто указывают на наличие оптимума в процессе [128].

Изучение совокупного влияния переменных параметров на эффективность очистки проводили с использованием метода математического планирования трехфакторного эксперимента:  $\mathcal{E} = F(x_1, x_2, x_3)$  (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Уровни варьирования факторов

№ п/п	Фактор	Кодированные обозначения	Шаг варьирования	Диапазон варьирования		
				-1	0	+1
1	Время взаимодействия, мин	X1	5	5	12,5	20
2	Масса добавки ЗК, (г/дм <sup>3</sup> )	X2	5	5	15	25
3	Температура раствора, С°	X3	10	5	15	25

Итоговая регрессионная модель позволит оценить эффективность очистки при любом сочетании заданных параметров в пределах изученных диапазонов, а также провести оптимизацию процесса – определить такие значения дозы ЗК, времени и температура раствора, при которых

эффективность очистки будет максимальной. Трёхфакторный трёхуровневый план эксперимента для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – 3-факторный 3-уровневый план эксперимента

№ опыта	x1	x2	x3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	-1	1
4	-1	0	-1
5	-1	0	1
6	-1	1	0
7	-1	1	1
8	0	-1	-1
9	0	-1	1
10	0	0	-1
11	0	0	0
12	0	0	1
13	0	1	-1
14	0	1	0
15	1	-1	-1
16	1	-1	1
17	1	0	0
18	1	1	-1
19	1	1	0
20	1	1	1

Для построения регрессионной модели, объясняющей поведение целевой переменной  $y$ , использовалась функция вида:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_1x_2 + a_5x_1x_3 + a_6x_2x_3 + a_7x_1^2 + a_8x_2^2 + a_9x_3^2,$$

в которой:  $a_0$  – независимый коэффициент;  $a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты линейного влияния исходных факторов  $x_1, x_2, x_3$ ;  $a_4, a_5, a_6$  – коэффициенты, показывающие влияние взаимосвязи между факторами  $x_1$  и  $x_2, x_1$  и  $x_3, x_2$  и  $x_3$

соответственно;  $a_7$ ,  $a_8$ ,  $a_9$  – коэффициенты, показывающие нелинейную квадратичную зависимость от факторов  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  соответственно.

Определены параметры сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  из модельных растворов зоокомпостом, а также зависимость эффективности очистки этих растворов от температуры раствора, массы сорбента и времени взаимодействия. В результате статистической компьютерной обработки экспериментальных данных получены уравнения регрессии, адекватно описывающие полученные зависимости:

$$Y(\text{Cu}^{2+}) = 7,222 + 3,2072x_1 + 2,0599x_2 + 0,9088x_3 + 0,0259x_1x_2 + 0,0387x_1x_3 - 0,0003x_2x_3 - 0,0843x_1^2 - 0,0527x_2^2 - 0,0195x_3^2;$$

$$Y(\text{Zn}^{2+}) = 17,588 + 1,9463x_1 - 0,6767x_2 + 0,5520x_3 + 0,0603x_1x_2 + 0,0283x_1x_3 + 0,0178x_2x_3 - 0,0356x_1^2 + 0,0128x_2^2 - 0,0158x_3^2;$$

$$Y(\text{Cd}^{2+}) = -25,001 + 8,6436x_1 + 0,4944x_2 + 0,3239x_3 - 0,0161x_1x_2 + 0,0023x_1x_3 + 0,0029x_2x_3 - 0,2235x_1^2 + 0,0037x_2^2 - 0,0047x_3^2.$$

Построены поверхности отклика, позволяющие проанализировать влияние варьируемых факторов на выходной параметр (рисунки 4.21–4.23). Анализ относительной важности коэффициентов показал, что основное влияние на эффективность очистки оказывают время взаимодействия ( $X_1$ ) и масса добавки ( $X_2$ ). Квадратичные эффекты для этих факторов значимы и отрицательны, свидетельствуют о наличии оптимума – дальнейшее увеличение массы или времени сверх определённого уровня может снижать эффективность очистки.

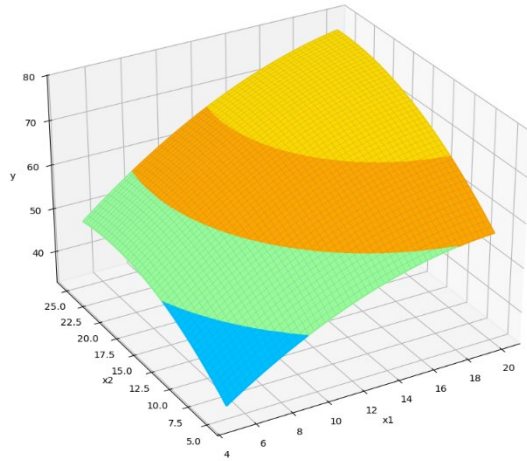
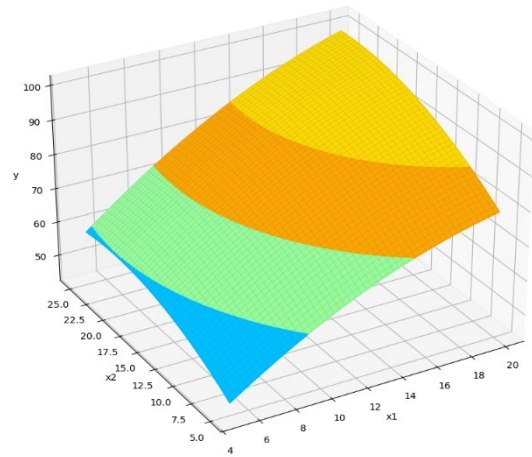
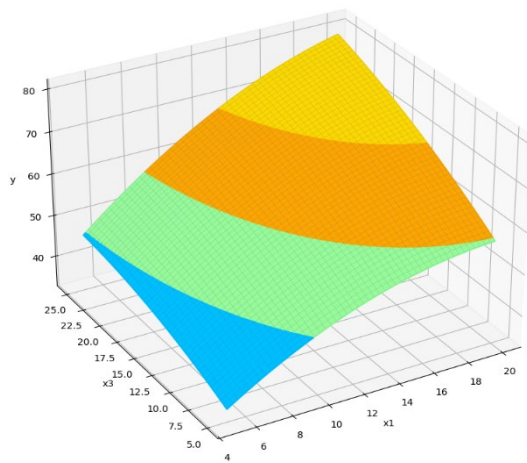
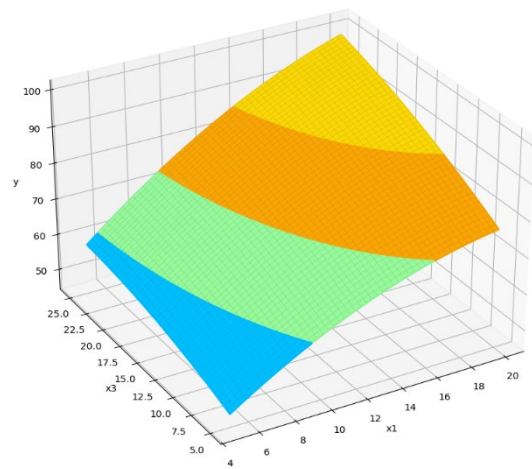
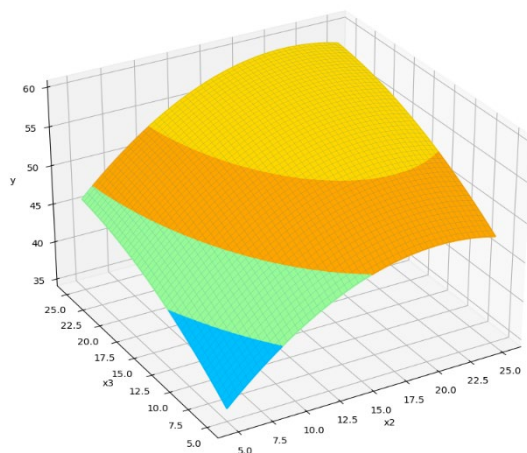
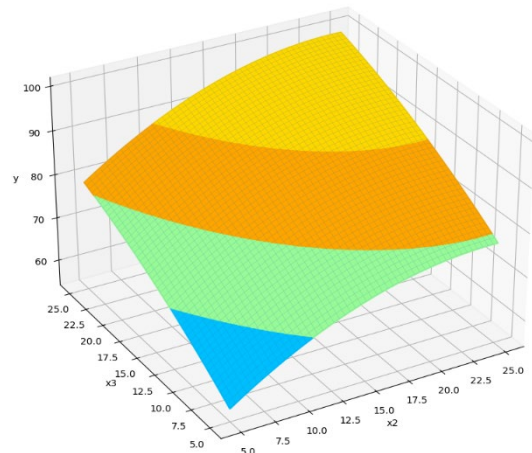
$x_3 = 5$  $x_3 = 25$  $x_2 = 5$  $x_2 = 25$  $x_1 = 5$  $x_1 = 20$ 

Рисунок 4.21 – Поверхности отклика регрессионной модели, показывающие зависимость эффективности очистки ( $Y$ , %)  $\text{Cu}^{2+}$  от времени взаимодействия ( $X_1$ , г/дм<sup>3</sup>), массы ЗК ( $X_2$ , мин) и температуры раствора ( $X_3$ , °C)

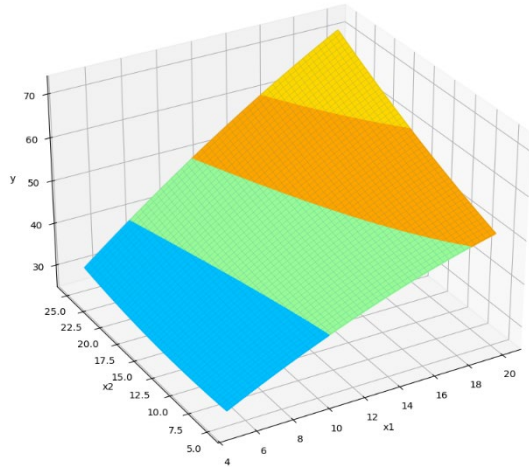
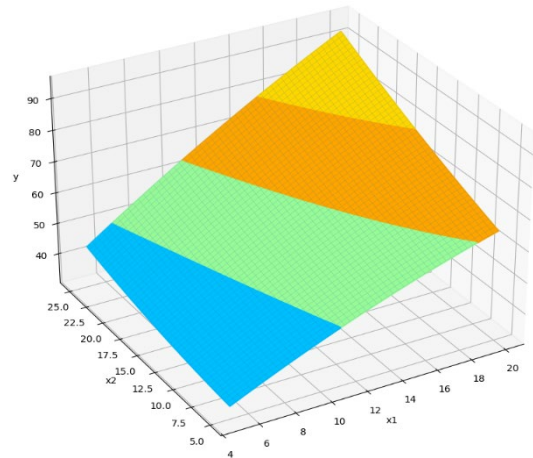
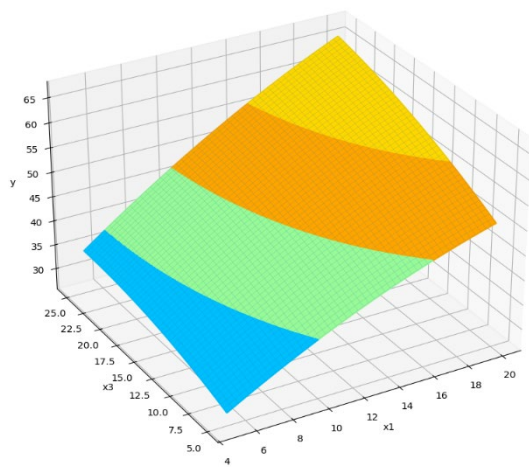
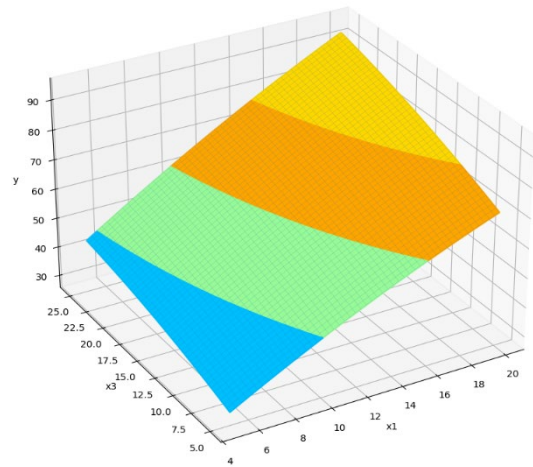
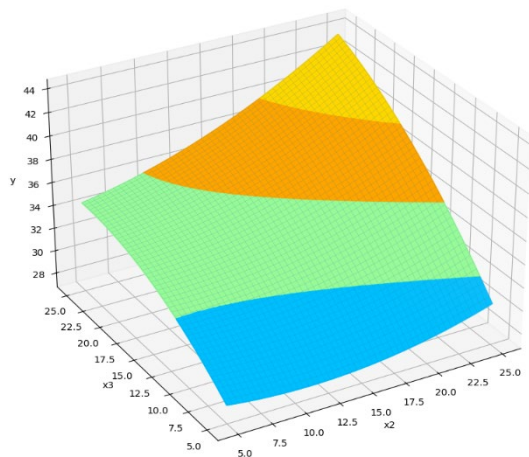
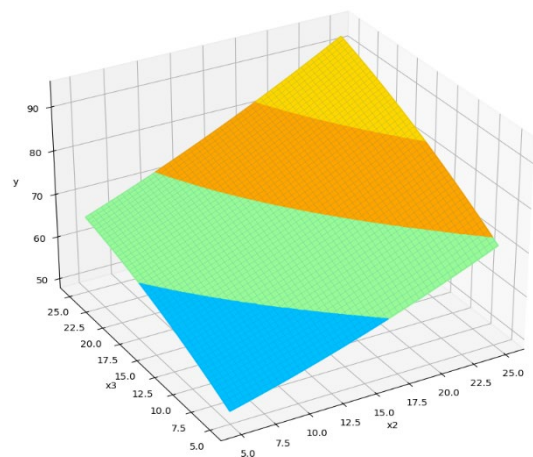
$x_3 = 5$  $x_3 = 25$  $x_2 = 5$  $x_2 = 25$  $x_1 = 5$  $x_1 = 20$ 

Рисунок 4.22 – Поверхности отклика регрессионной модели, показывающие зависимость эффективности очистки ( $Y$ , %)  $Zn^{2+}$  от времени взаимодействия ( $X_1$ , г/дм<sup>3</sup>), массы ЗК ( $X_2$ , мин) и температуры раствора ( $X_3$ , °C)

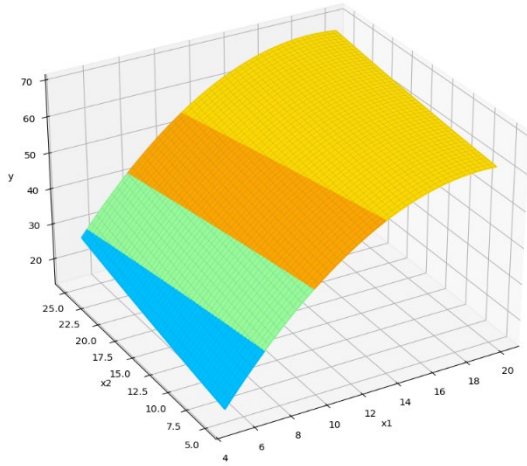
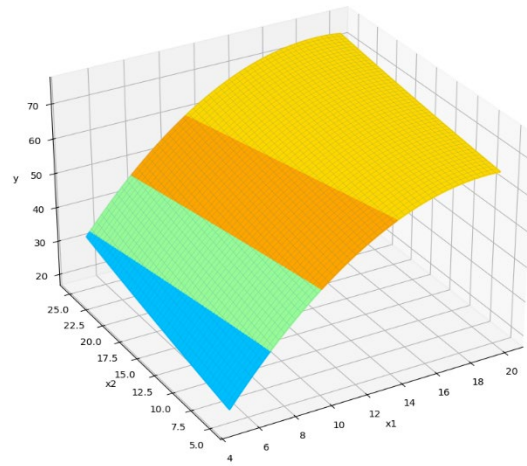
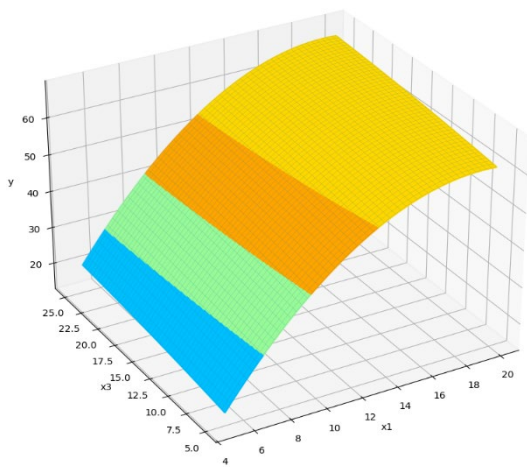
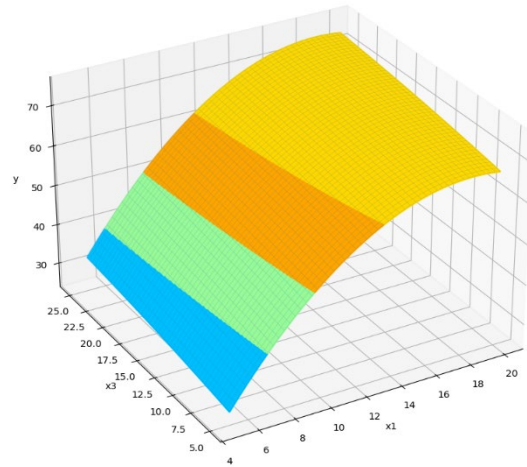
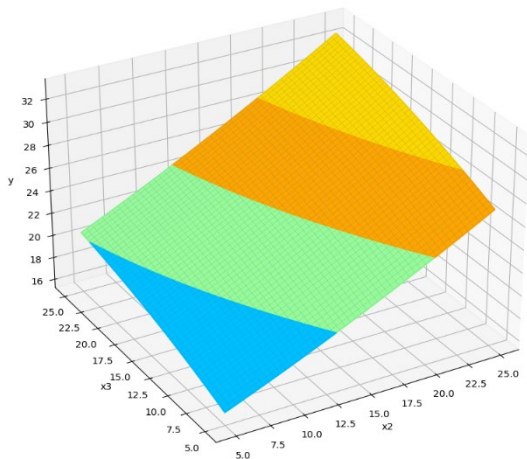
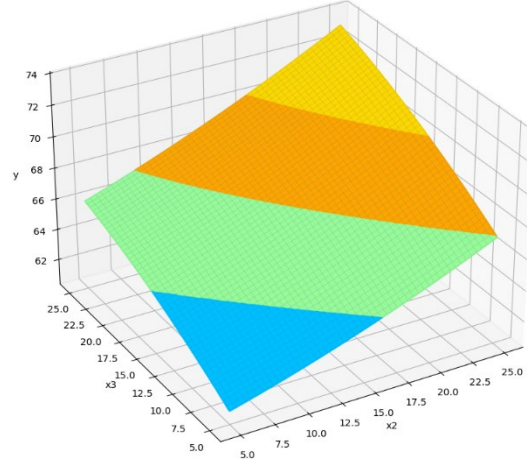
$x_3 = 5$  $x_3 = 25$  $x_2 = 5$  $x_2 = 25$  $x_1 = 5$  $x_1 = 20$ 

Рисунок 4.23 – Поверхности отклика регрессионной модели, показывающие зависимость эффективности очистки ( $Y$ , %)  $Cd^{2+}$  от времени взаимодействия ( $X_1$ , г/дм<sup>3</sup>), массы ЗК ( $X_2$ , мин) и температуры раствора ( $X_3$ , °C)

Проведён анализ полученной регрессионной модели с целью определить её адекватность и соответствие значениям эксперимента. Коэффициент детерминации показывает долю объяснённой дисперсии (изменчивости):  $R^2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) = 0,960466;  $R^2$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) = 0,988567;  $R^2$  ( $\text{Cd}^{2+}$ ) = 0,998968. Коэффициент детерминации близок к 1, а средняя и остаточная стандартная ошибки малы, что показывает, что модель с высокой точностью предсказывает значения целевой переменной.

Таблица 4.7 – Статистические показатели адекватности регрессионных моделей для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$

Показатель	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Среднее значение отклика в центре плана, $\bar{y}$	65,63	52,36	48,81
Средняя ошибка между экспериментальными и модельными значениями	$\Delta = 10^{-6}$	$\Delta = 10^{-6}$	$\Delta = 10^{-6}$
Остаточная стандартная ошибка	$S_{\text{ост}} = 1,365$	$S_{\text{ост}} = 0,763$	$S_{\text{ост}} = 0,252$
Критерий t-Стьюдента	$9,22 \times 10^{-9}$	$8,80 \times 10^{-9}$	$7,99 \times 10^{-9}$

Исходя из значений t-критерия для коэффициентов регрессии (таблица 4.7, уровни значимости  $p < 10^{-8}$ ) при  $\alpha=0,05$  и числе степеней свободы  $df = N - k = 20 - 10 = 10$  ( $t_{\text{крит}} = 2,228$ ), нулевая гипотеза о незначимости коэффициентов отвергается. Значение F-критерия Фишера составляет 1,041. Для  $\alpha=0,05$  и степеней свободы  $f_1 = 9$ ,  $f_2 = 10$  критическое значение  $F_{\text{крит}} = 2,978$  ( $F < F_{\text{крит}}$ ). По результатам анализа можно сказать, что построенные модели обладают высокой степенью адекватности.

Величина стандартизованных коэффициентов регрессии напрямую отражает важность соответствующего фактора или эффекта для целевой переменной  $y$ . Коэффициенты, значения которых близки к нулю, указывают на факторы, оказывающие несущественное, пренебрежимо малое влияние на результат. Чем дальше абсолютное значение коэффициента от нуля (чем

больше его модуль), тем сильнее влияние данного фактора на целевую переменную  $y$ .

Знак коэффициента определяет характер зависимости: положительный коэффициент означает наличие прямой связи между фактором и  $y$  – увеличение значения этого фактора приводит к повышению значения целевой переменной  $y$ . И наоборот, отрицательный коэффициент свидетельствует об обратной зависимости – увеличение значения фактора вызывает уменьшение значения целевой переменной  $y$ .

Исходя из данных таблицы 4.8, основное влияние на целевую переменную  $y$  оказывают фактор  $X_1$  (демонстрирующий сильнейший положительный линейный эффект и наибольший отрицательный квадратический эффект) и фактор  $X_2$  (со значительным положительным линейным эффектом и участием во взаимодействии). Влияние фактора  $X_3$  (отрицательное линейное) является наименьшим среди основных рассматриваемых эффектов модели.

Таблица 4.8 – Важность факторов и их влияние на регрессионную модель  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$

$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
$x_1 a_1 = 19,356$	$x_1 a_1 = 11,746$	$x_1 a_1 = 52,165$
$x_2 a_2 = 17,234$	$x_2 a_2 = -5,662$	$x_2 a_2 = 4,136$
$x_3 a_3 = 7,604$	$x_3 a_3 = 4,618$	$x_3 a_3 = 2,710$
$x_1 x_2 a_4 = 4,071$	$x_1 x_2 a_4 = 9,493$	$x_1 x_2 a_4 = -2,528$
$x_1 x_3 a_5 = 5,491$	$x_1 x_3 a_5 = 4,012$	$x_1 x_3 a_5 = 0,326$
$x_2 x_3 a_6 = -0,058$	$x_2 x_3 a_6 = 3,251$	$x_2 x_3 a_6 = 0,527$
$x_1^2 a_7 = -12,812$	$x_1^2 a_7 = -5,414$	$x_1^2 a_7 = -33,982$
$x_2^2 a_8 = -13,438$	$x_2^2 a_8 = 3,269$	$x_2^2 a_8 = 0,944$
$x_3^2 a_9 = -4,963$	$x_3^2 a_9 = -4,027$	$x_3^2 a_9 = -1,193$

Анализ относительной значимости коэффициентов регрессии (таблица 4.8) выявил, что доминирующее влияние на эффективность очистки оказывают два фактора: время взаимодействия ( $X_1$ ) и масса зоокомпоста ( $X_2$ ). Для обоих факторов статистически значимыми оказались отрицательные квадратичные эффекты, что указывает на наличие оптимального диапазона

значений – превышение определённого порога по массе сорбента или продолжительности процесса приводит не к увеличению, а к снижению эффективности.

Фактор температуры раствора ( $X_3$ ) продемонстрировал слабый отрицательный линейный эффект, в то время как его квадратичный вклад и эффекты парных взаимодействий с другими переменными оказались статистически менее значимым, что позволяет отнести этот параметр к второстепенным. На основе проведенного анализа были установлены оптимальные условия процесса сорбции: масса добавки зоокомпоста – 15 г/дм<sup>3</sup>, время контакта – 20 мин, температура раствора 25 °С.

#### **4.5 Определение лимитирующей стадии кинетики адсорбции ионов $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cd}^{2+}$**

Исследование кинетики адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  ЗК проводилось с целью установления лимитирующей стадии процесса, что является важным для прогнозирования эффективности сорбента и оптимизации условий его применения. Определение параметров кинетики сорбции позволяет выявить факторы, контролирующие общую скорость процесса такие как диффузия через пограничный слой жидкости, диффузия внутри пор сорбента или химическое взаимодействие на активных центрах [129].

Исследование кинетики адсорбции на примере ионов  $\text{Cu}^{2+}$  включало построение и сравнение четырёх кинетических моделей: внешнедиффузионной, внутридиффузионной, псевдопервого и псевдовторого порядка (рисунки 4.24–4.33).

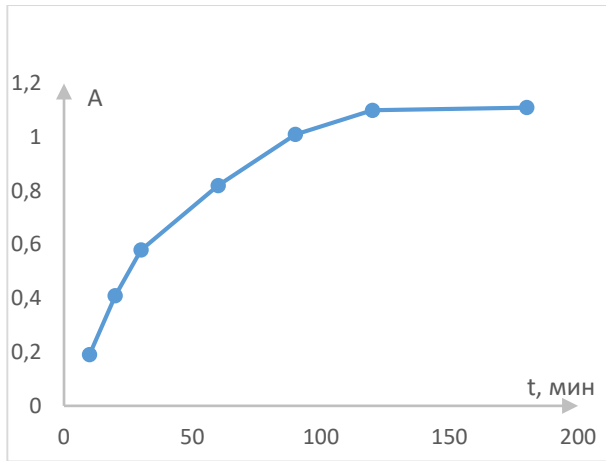


Рисунок 4.24 – Кинетическая кривая процесса сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$

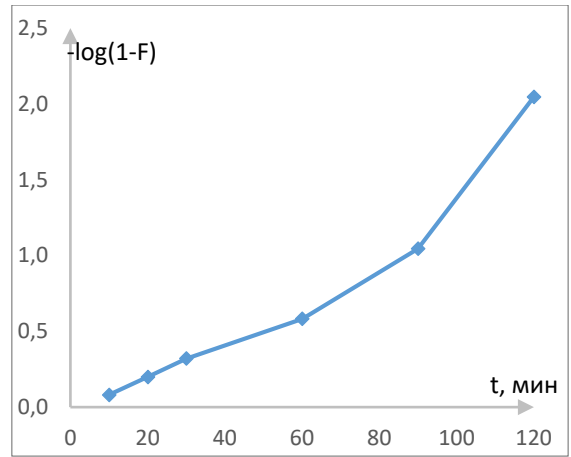


Рисунок 4.25 – График зависимости  $-\log(1-F) = f(t)$

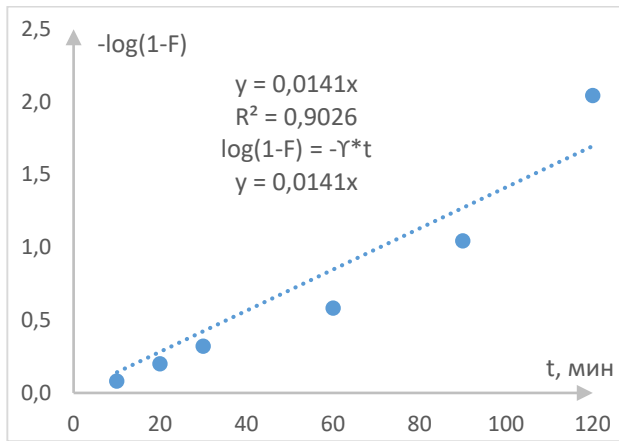


Рисунок 4.26 – Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$

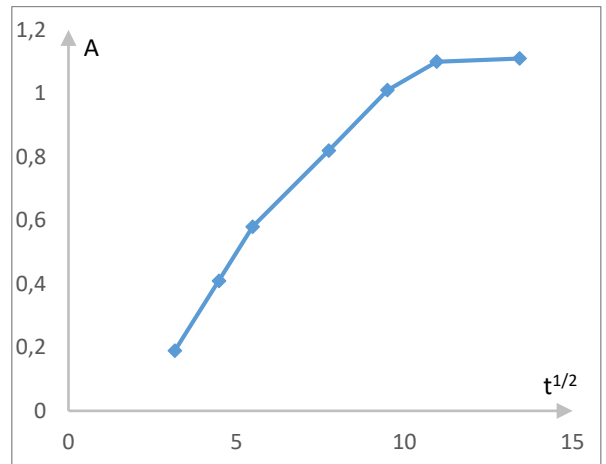


Рисунок 4.27 – График зависимости  $A = f(t^{1/2})$

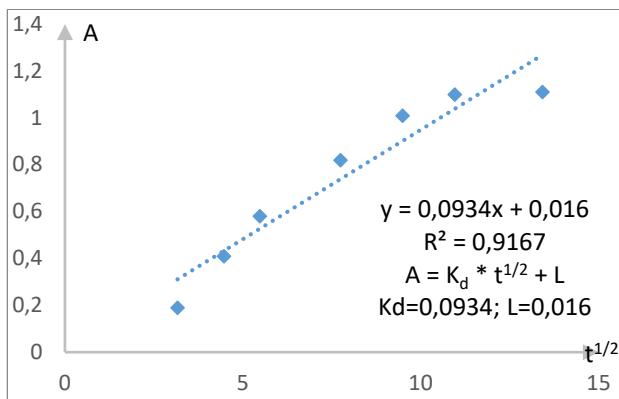


Рисунок 4.28 – Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$

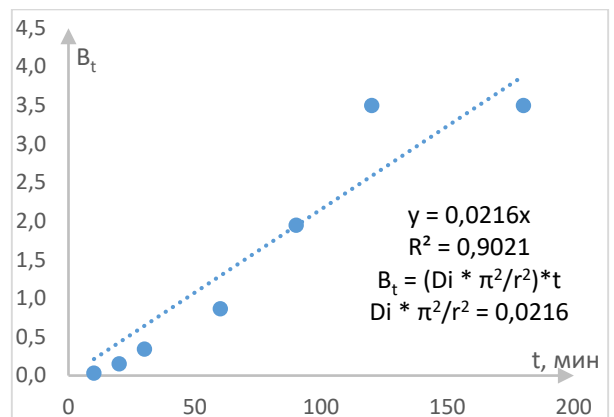


Рисунок 4.29 – График зависимости  $B_t = f(t)$

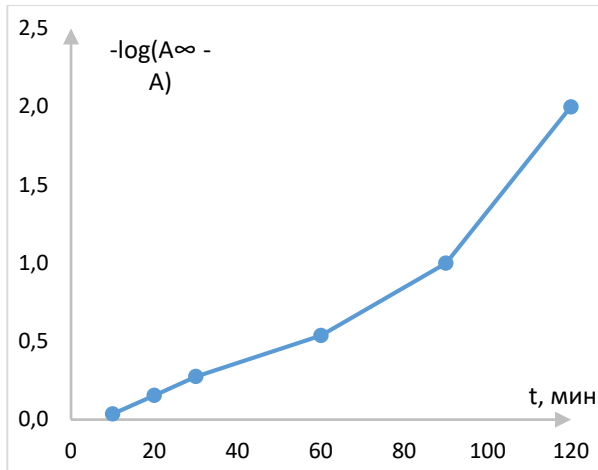


Рисунок 4.30 – График зависимости  $\log(A_{\infty}-A) = f(t)$

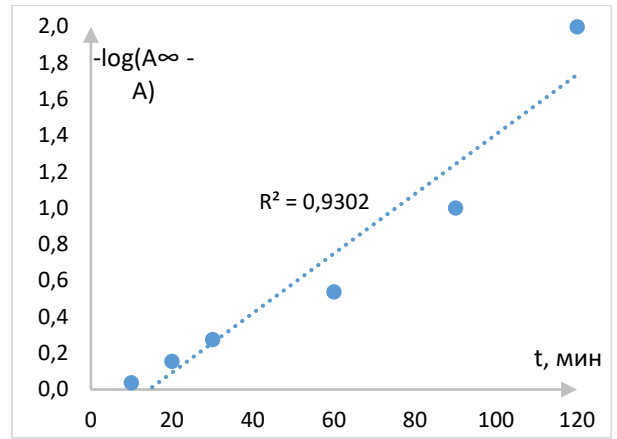


Рисунок 4.31 – Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка для  $\text{Cu}^{2+}$

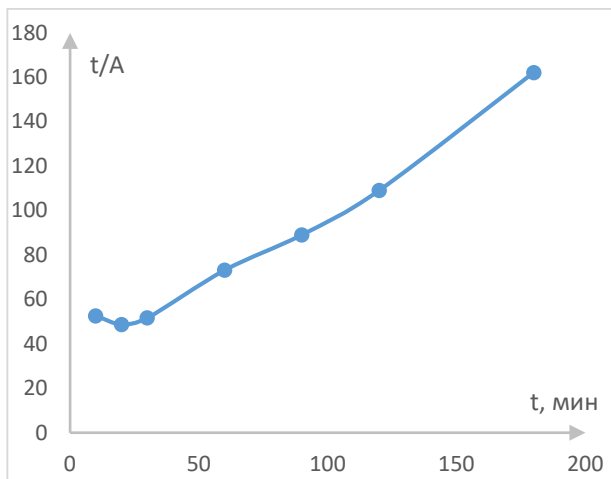


Рисунок 4.32 – График зависимости  $t/A = f(t)$

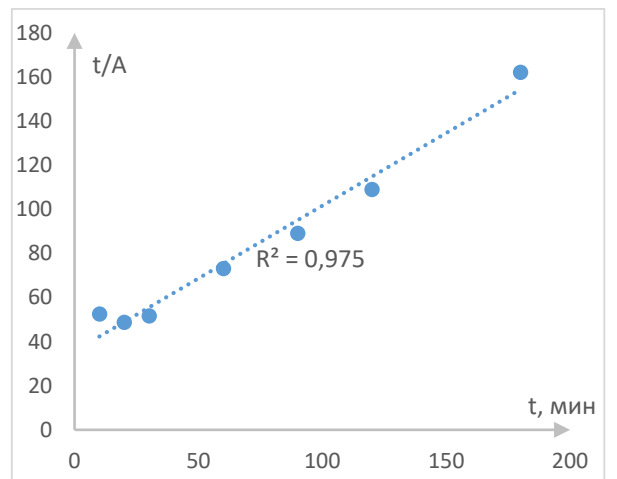


Рисунок 4.33 – Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка для  $\text{Cu}^{2+}$

Кинетическая кривая процесса сорбции (рисунок 4.24) отображает изменение количества поглощённых ионов  $\text{Cu}^{2+}$  во времени. График зависимости  $-\log(1-F)$  от времени (рисунок 4.25) применялся для первичной оценки кинетического поведения. Анализ соответствия экспериментальных данных моделям внешнедиффузионного (рисунок 4.26) и внутридиффузионного (рисунок 4.28) контроля проводился путём построения графиков зависимости  $A = f(t^{1/2})$  (рисунок 4.27) и  $V_t = f(t)$  (рисунок 4.29) соответственно. Линеаризация кинетических данных в координатах  $\log(A_{\infty}-A)$

от времени (рисунок 4.30) использовалась для проверки применимости модели псевдопервого порядка (рисунок 4.31), в то время как график зависимости  $t/A$  от времени (рисунок 4.32) и соответствие модели псевдвторого порядка (рисунок 4.33) позволяли оценить вклад химической стадии. Исследование кинетики адсорбции ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  зоокомпостом проводили аналогичным образом, результаты представлены в таблица 4.9.

Таблица 4.9 – Уравнения регрессии и константы кинетики сорбции

Параметр	Уравнение регрессии и константы	$R^2$
$Zn^{2+}$		
Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции	$\log(1-F) = -Y \cdot t; y = 0,0152x; Y = 0,0152$	0,9046
Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции	$A = K_d \times t^{1/2} + L; y = 0,0692x - 0,0574; K_d = 0,0692; L = -0,0574$	0,9055
Кинетическая кривая зависимости $Bt = f(t)$	$B_t = (D_i \cdot \pi^2/r^2) \cdot t; y = 0,0221x; D_i \cdot \pi^2/r^2 = 0,0221$	0,8913
Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка	-	0,9498
Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка	-	0,8238
$Cd^{2+}$		
Внешнедиффузионная кинетическая модель сорбции	$\log(1-F) = -Y \cdot t; y = 0,0133x; Y = 0,0133$	0,9424
Внутридиффузионная кинетическая модель сорбции	$A = K_d \times t^{1/2} + L; y = 0,0596x - 0,0823; K_d = 0,0596; L = -0,0823$	0,9063
Кинетическая кривая зависимости $Bt = f(t)$	$B_t = (D_i \cdot \pi^2/r^2) \cdot t; y = 0,0219x; D_i \cdot \pi^2/r^2 = 0,0219$	0,8907
Кинетическая модель сорбции псевдопервого порядка	-	0,9821
Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка	-	0,4386

Сравнительный анализ кинетических параметров адсорбции ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  выявил универсальность диффузионного механизма лимитирования процесса. Для всех трёх металлов наилучшее соответствие экспериментальных данных демонстрирует модель псевдопервого порядка, о чём свидетельствуют максимальные значения коэффициента детерминации  $R^2$  ( $Cu^{2+}$ : 0,9498;  $Zn^{2+}$ : 0,9498;  $Cd^{2+}$ : 0,9821). Это указывает на преобладание диффузионных стадий над химическим взаимодействием, что дополнительно подтверждается низкой адекватностью модели псевдвторого порядка ( $R^2$  для

$Zn^{2+}$ : 0,8238;  $Cd^{2+}$ : 0,4386). Анализ внутридиффузионных моделей также подтверждает значимость внутреннего массопереноса: для  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  получены близкие и статистически значимые значения  $R^2$  (0,9055, 0,9055 и 0,9063 соответственно), превосходящие таковые для внешнедиффузионной модели (0,9046 для  $Zn^{2+}$ , 0,9424 для  $Cd^{2+}$ ).

Для количественной оценки соотношения скоростей внешней и внутренней диффузии был рассчитан безразмерный критерий Био ( $Bi$ ) по формуле 4.6.

$$Bi = \frac{D_{вн} \cdot r}{D_i \times \delta \cdot K_p} \quad (4.6)$$

где  $D_{вн}$  – коэффициент внешней диффузии ( $4,1736 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с);  $D_i$  – коэффициент внутренней диффузии ( $1,40066 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с);  $r$  – радиус частиц сорбента ( $8 \cdot 10^{-5}$  м);  $\delta$  – толщина плёнки раствора вокруг гранул ( $5 \cdot 10^{-5}$  м);  $K_p$  – коэффициент распределения (2,22).

Таблица 4.10 – Коэффициент Био ( $Bi$ ) и параметры для его расчёта

Параметр	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$
Радиус частиц сорбента $r$ , м	0,00008	0,00008	0,00008
Толщина плёнки раствора вокруг гранул сорбента $\delta$ , см	0,005	0,005	0,005
Коэффициент распределения $K_p$	2,22	1,49	1,22
Коэффициент внешней диффузии $D_{вн}$	$4,17 \times 10^{-9}$	$3,02 \times 10^{-9}$	$2,16 \times 10^{-9}$
Коэффициент внутренней диффузии $D_i$	$1,40 \times 10^{-11}$	$1,43 \times 10^{-11}$	$1,42 \times 10^{-11}$
Коэффициент Био $Bi$	2,15	2,26	2,00

Все модели продемонстрировали высокие коэффициенты аппроксимации ( $R^2 > 0,9$ ), что указывает на их статистическую значимость. Расчёт коэффициента Био (таблица 4.10) для  $Cu^{2+}$  ( $Bi \approx 2,15$ ) выявил смешанный диффузионный контроль с несколько большим вкладом внутреннего сопротивления, что согласуется с более низким коэффициентом

внутренней диффузии ( $D_i = 1,40066 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ) по сравнению с внешним ( $D_{\text{вн}} = 4,1736 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Аналогичный механизм предполагается для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ , учитывая сопоставимые параметры в уравнениях регрессии и идентичные тренды в описании моделями. Кинетика сорбции изученных тяжёлых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) единообразно лимитируется диффузией в порах сорбента при заметном влиянии внешнедиффузионного барьера.

#### 4.6 Исследование механизмов сорбции методом ИК-спектроскопии

В составе ЗК содержатся гуминовые кислоты (гумус 31,50 %), которые, как известно, способны связывать ионы ТМ в хелатные комплексы. Гуминовые кислоты представляют собой сложные полимеры с разнообразными функциональными группами, участвующими в процессах адсорбции, ионного обмена и комплексообразования. Для определения типа и концентрации функциональных групп, а также оценки их взаимодействия с ИТМ был применен метод ИК-спектроскопии [130].

Анализ ИК-спектров зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* до ( $\text{ЗК}_{\text{исх}}$ ) и после очистки от ионов  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  позволяет выявить ключевые особенности их структурных изменений (рисунки 4.34 – 4.36). В исходном образце ( $\text{ЗК}_{\text{исх}}$ ) доминируют пики, характерные для органических компонентов: широкая полоса в области  $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям групп О-Н и N-Н, что указывает на наличие гуминовых веществ, белков и аминокислот. Пик в районе  $1650 \text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями карбонильных групп (C=O) пептидов и амидов, а полосы  $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$  – с деформационными колебаниями C-O и C-N, типичными для углеводов и полисахаридов [130, 131].

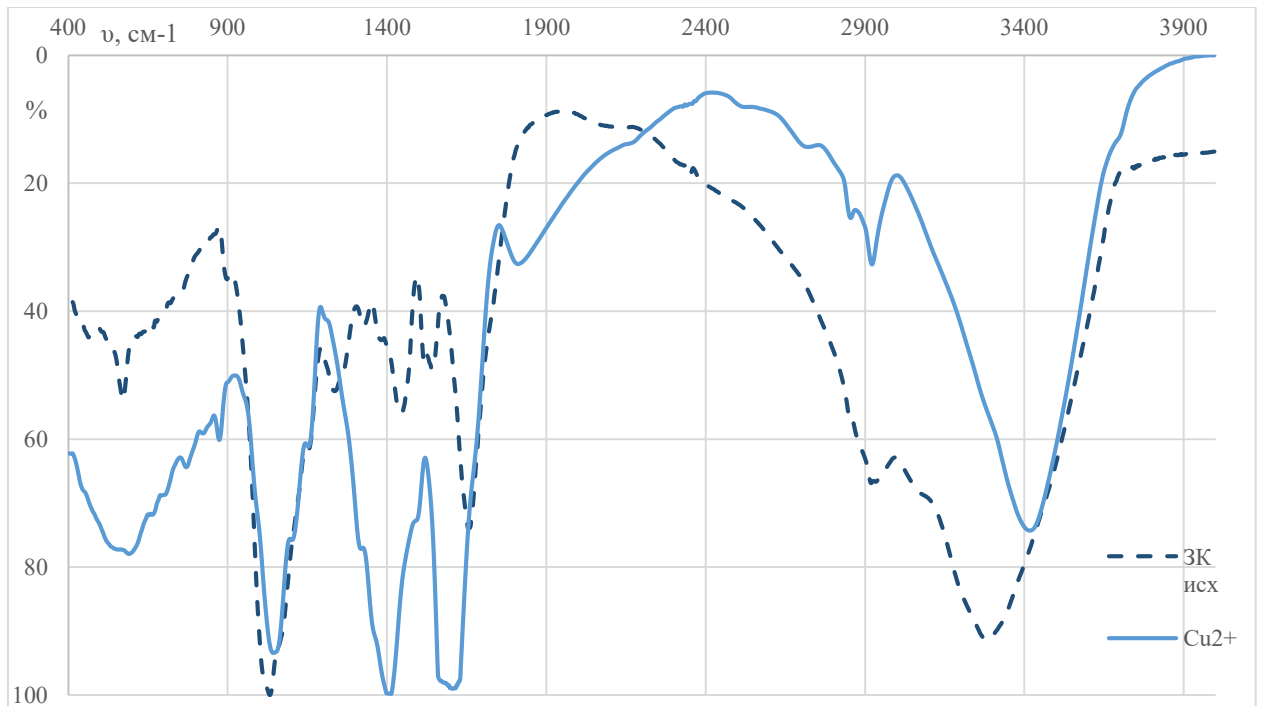


Рисунок 4.34 – ИК-спектр зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* до (ЗК<sub>исх</sub>) и после очистки ионов  $\text{Cu}^{2+}$

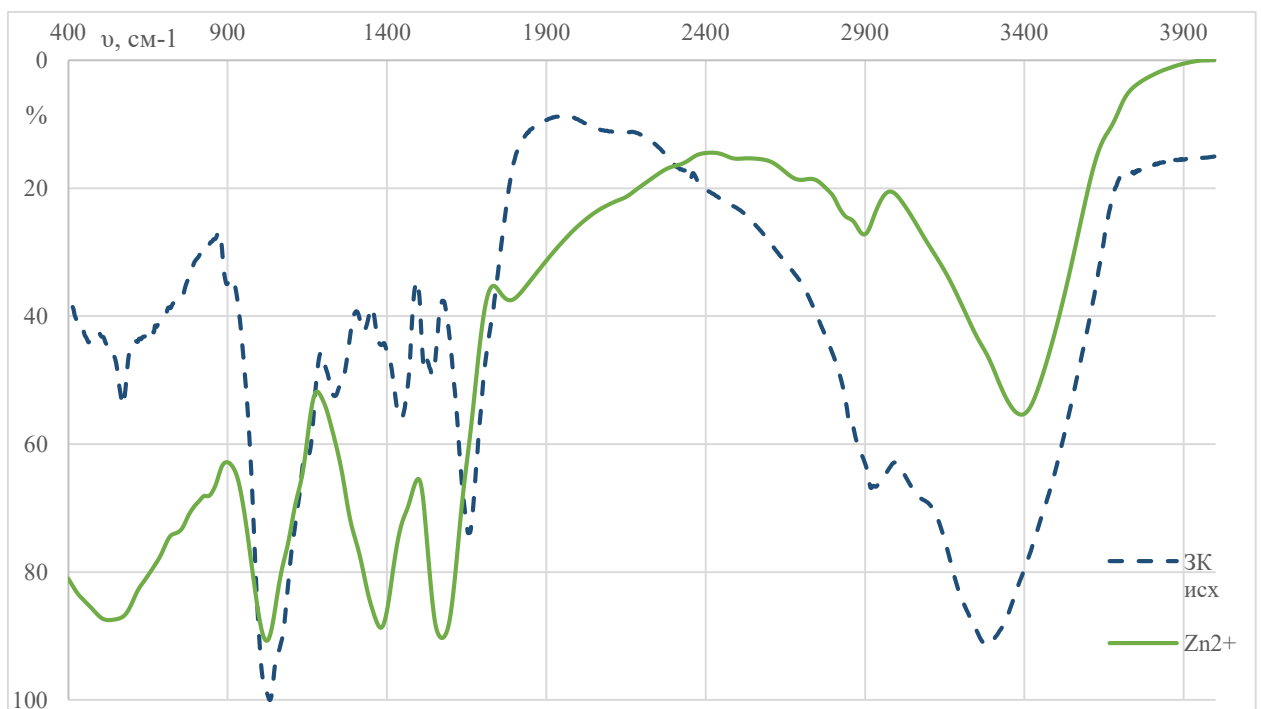


Рисунок 4.35 – ИК-спектр зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* до (ЗК<sub>исх</sub>) и после очистки ионов  $\text{Cd}^{2+}$

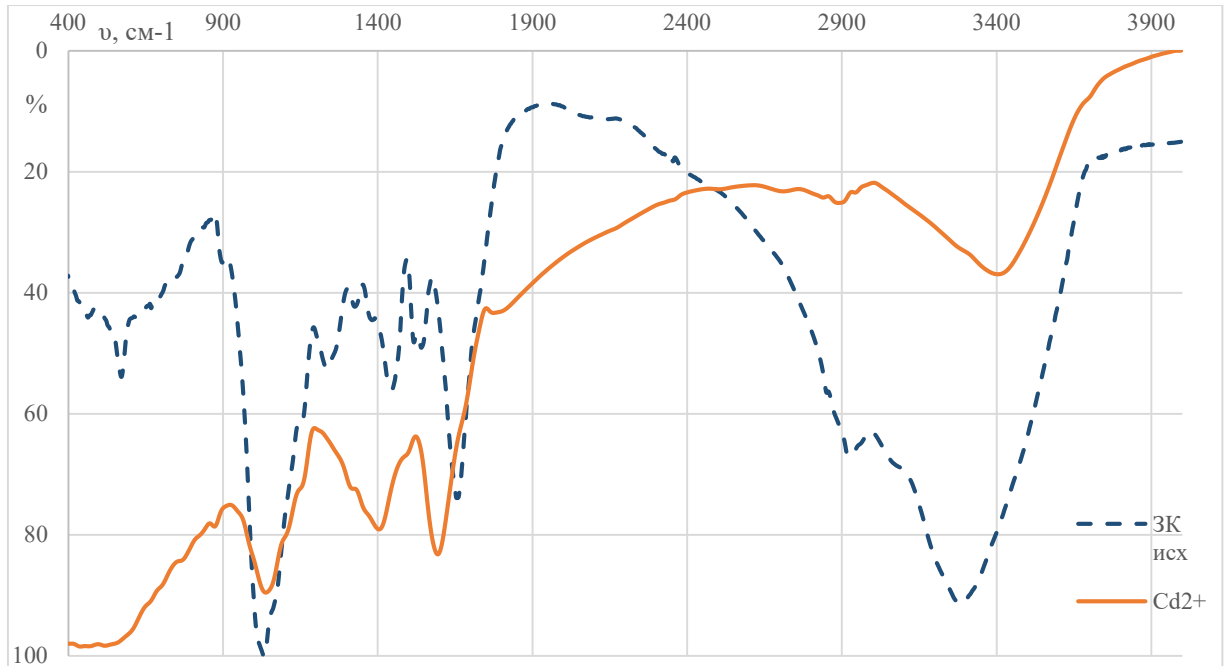


Рисунок 4.36 – ИК-спектр зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* до ( $ZK_{исх}$ ) и после очистки ионов  $Zn^{2+}$

После очистки от тяжелых металлов наблюдается снижение интенсивности или исчезновение некоторых полос. Например, уменьшение пика в области  $1650\text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о разрушении или модификации амидных связей, которые могли участвовать в хелатировании ионов металлов. В области  $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями карбоксильных групп ( $-\text{COOH}$ ), также возможны изменения, что указывает на их участие в связывании  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Однако основные пики такие как полоса  $\text{O-H/N-H}$  и  $\text{C-O}$  сохраняются, демонстрируя, что структурная основа органической матрицы остается стабильной [130, 131].

Сходство спектров проявляется в сохранении ключевых функциональных групп, ответственных за органическую матрицу зоокомпоста. Это подтверждает, что процесс очистки не приводит к полному разрушению структуры, а затрагивает преимущественно компоненты, связанные с металлами. Уменьшение интенсивности определенных полос после очистки указывает на эффективное удаление ионов, через адсорбцию или комплексообразование.

## Выводы

Установлено, что эффективность извлечения ионов тяжелых металлов возрастает с увеличением дозы сорбента, достигая максимальных значений при дозе 25 г/дм. В первые 10 мин происходит интенсивное снижение концентрации ионов металлов в растворе, а к 30-й минуте эффективность извлечения достигает 94 % для меди, 84 % для цинка и 65 % для кадмия. Положительная корреляция между температурой и степенью очистки (рост эффективности от 5 до 35 °С: для меди – с 72 до 94 %, цинка – с 61 до 83 %, кадмия – с 42 до 66 %) указывает на эндотермический характер процесса сорбции и вероятное участие хемосорбционных механизмов.

Анализ относительной важности коэффициентов показал, что основное влияние на эффективность очистки оказывают время взаимодействия ( $X_1$ ) и дозы добавки ЗК ( $X_2$ ). Квадратичные эффекты для этих факторов значимы и отрицательны, свидетельствуют о наличии оптимума – дальнейшее увеличение массы или времени сверх определённого уровня может снижать эффективность очистки. Температура раствора ( $X_3$ ) имеет слабое отрицательное линейное влияние, а его квадратичный эффект и эффекты взаимодействий с другими факторами пренебрежимо малы, что позволяет считать этот фактор менее значимым. В качестве оптимальных параметров процесса сорбции приняты: масса добавки ЗК – 15 г/дм<sup>3</sup>, время взаимодействия – 20 мин, температура раствора 25 °С.

Максимальная сорбционная емкость ЗК по ионам  $\text{Cu}^{2+}$  составляет 0,504 ммоль/г, для ионов  $\text{Zn}^{2+}$  – 0,405 ммоль/г, для ионов  $\text{Cd}^{2+}$  – 0,187 ммоль/г. Обработка экспериментальных данных с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича позволила вычислить коэффициенты, характеризующие параметры сорбции. Анализ математической обработки изотерм указывает на заметную гетерогенность сорбционных центров, о чем свидетельствуют самые высокие коэффициенты детерминации модели Фрейндлиха  $\text{Cu}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9948$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9890$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $R^2 = 0,9962$ ). Значения

константы интенсивности сорбции ( $n$ ) в модели Фрейндлиха больше 1 для всех ионов ( $\text{Cu}^{2+}$ –2,132,  $\text{Zn}^{2+}$ –1,678,  $\text{Cd}^{2+}$ –1,428), что указывает на благоприятные условия процесса сорбции.

Сравнительный анализ кинетики адсорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  показал универсальность диффузионного механизма, лимитирующего процесс, что подтверждается высокими коэффициентами детерминации ( $R^2 > 0,9$ ) для всех моделей. Расчёт коэффициента Био для меди ( $Bi \approx 2,15$ ) свидетельствует о смешанном диффузионном контроле с преобладанием внутреннего сопротивления, что согласуется с более низким коэффициентом внутренней диффузии ( $1,40066 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ ) по сравнению с внешним ( $4,1736 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ). Схожие параметры в уравнениях регрессии для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  позволяют предположить для них аналогичный механизм, кинетика сорбции изученных металлов единообразно определяется диффузией в порах сорбента при значительном влиянии внешнедиффузионного барьера.

Основными участниками комплексообразования с тяжелыми металлами являются карбоксильные и гидроксильные группы гуминовых кислот ЗК. Полученные данные подтверждают эффективность зоокомпоста в связывании тяжелых металлов за счет разнообразия функциональных групп в составе гуминовых кислот. Таким образом, зоокомпост *Hermetia illucens* демонстрирует способность связывать тяжелые металлы, но при этом сохраняет устойчивость органической основы, что делает его перспективным материалом для биоремедиации.

## ГЛАВА 5 ПОЧВОСМЕСИ НА ОСНОВЕ ЗООКОМПОСТА: ДЕТОКСИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ, ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ, ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ И ПРЕДОТВРАЩЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ УЩЕРБ

### 5.1 Детоксицирующая способность зоокомпоста по отношению к почвам, загрязненным ионами $\text{Cu}^{2+}$

Загрязнение почв ионами меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) представляет серьезную экологическую проблему, обусловленную промышленной деятельностью, использованием медьсодержащих пестицидов и минеральных удобрений. Избыток меди в почвах приводит к токсическим эффектам: подавлению роста корневой системы, нарушению фотосинтеза и снижению урожайности сельскохозяйственных культур. Кроме того, высокая концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  в почве негативно влияет на почвенную микробиоту и биоразнообразие, нарушая естественные биохимические циклы [132, 133].

Зоокомпост, богатый гуминовыми веществами, представляет особый интерес, так как его органические компоненты способны образовывать стабильные комплексы с металлами, минимизируя их негативное воздействие. Исследование процессов модификации почвенных коллоидных систем под воздействием зоокомпоста проводили на примере модельных почв, содержащих ионы  $\text{Cu}^{2+}$ . Полученные результаты показывают, что содержание меди в зеленой массе растений при внесении 10% ЗК снизилось с  $1921 \pm 385$  мкг/кг до  $208 \pm 52$  мкг/кг, что составляет 89,17%, при добавке 2,5% ЗК снижение составило 82,87% (таблица 5.1). Данный эффект объясняется образованием прочных металл-органических комплексов между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и функциональными группами гуминовых веществ зоокомпоста.

Таблица 5.1 – Содержание меди в зеленой массе при различной дозе ЗК

Содержание ЗК в почве, %	10%	5%	2,5%	0%
$\text{Cu}^{2+}$ , мкг/кг	$208 \pm 52$	$263 \pm 62$	$329 \pm 82$	$1921 \pm 385$

Влияние ЗК на биологические объекты оценивалось с использованием тест-культуры *Avena sativa* (рисунок 5.1) [134]. Эксперименты показали (рисунок 5.2), что при содержании 10% ЗК наблюдается значительное увеличение энергии прорастания семян по сравнению с контролем: на 7 сутки всхожесть составила 64% (против 8% в контроле), на 14 сутки - 67% (против 10%). Улучшение агрохимических показателей почвы (повышение содержания калия, кальция, магния и гумуса) дополнительно способствует снижению экотоксичности среды [133].

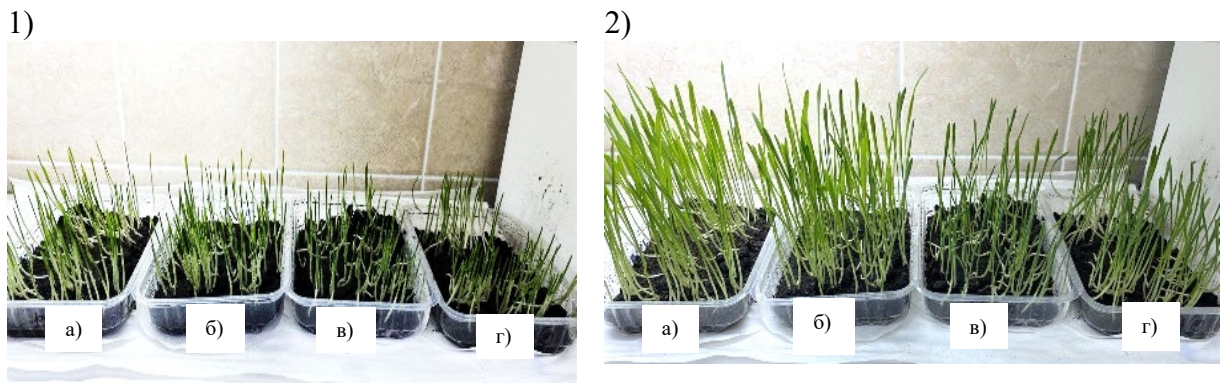


Рисунок 5.1 – Всхожесть семян *Avena sativa* через 7 (1) и 14 (2) сут на почвах загрязненных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии различных дозировок ЗК:

а – 10%, б – 5 %, в – 2,5%, г – 0%

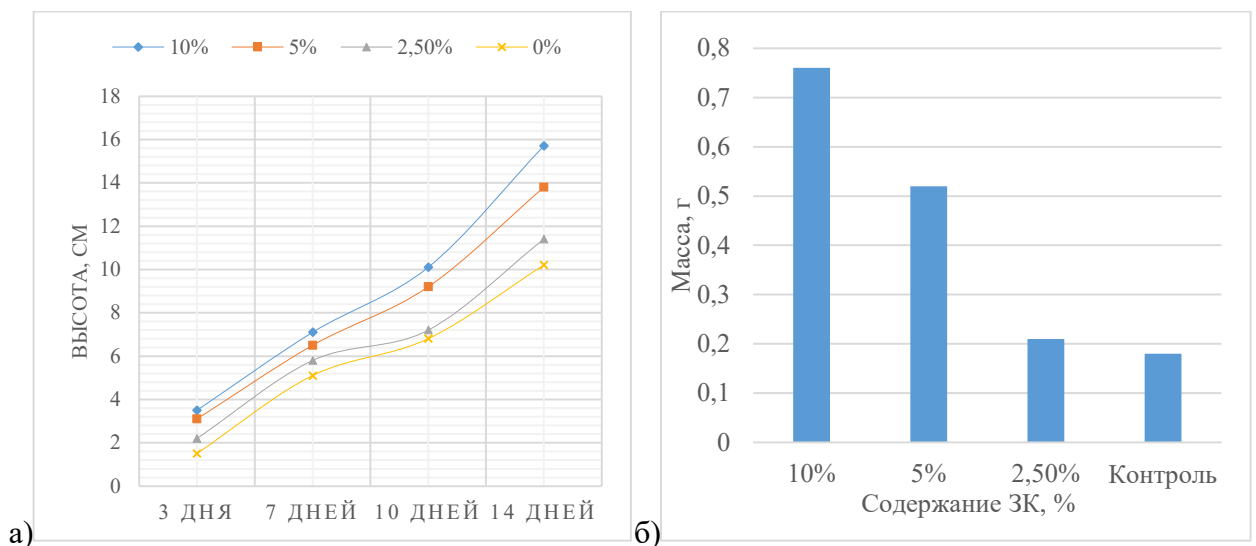


Рисунок 5.2 – Зависимость высоты а и зеленой массы б *Avena sativa* от дозы добавки ЗК

Исследования показали, что внесение зоокомпоста в почву, загрязненную ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , приводит к значительному снижению содержания меди в зеленой массе растений. При добавлении 10% ЗК валовая концентрация меди снизилась на 89,17%, что связано с образованием устойчивых металлоорганических комплексов между  $\text{Cu}^{2+}$  и функциональными группами гуминовых веществ. Это подтверждается не только химическими анализами, но и биологическими тестами: всхожесть семян *Avena sativa* в присутствии 10% ЗК увеличилась с 8 до 64% через 7 сут, а рост растений (высота и биомасса) превысил контрольные показатели в 2–3 раза.

Эффективность зоокомпоста в отношении иммобилизации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  согласуется с данными, полученными для других элементов. В ранее проведенных исследованиях [77] на модельных почвах, загрязненных ионами  $\text{Cd}^{2+}$ , было показано, что внесение зоокомпоста в дозировке 1,25 мас. % обеспечивает снижение подвижности кадмия на 41 %, а при дозировке 2,0 мас. % — на 46 %.

Результаты указывают на перспективность использования зоокомпоста для ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами, благодаря его способности модифицировать коллоидные системы и блокировать токсическое действие ТМ. Полученные данные подтверждают гипотезу о ключевой роли органического вещества ЗК в детоксикации, что открывает возможности для разработки экологически безопасных технологий восстановления почвенного плодородия.

## **5.2 Прочность связывания ионов $\text{Cu}^{2+}$ зоокомпостом и влияние на буферную емкость почвы**

Для оценки прочности связывания ионов меди с активными центрами зоокомпоста, а также для определения степени обратимости процесса была построена изотерма десорбции (рисунок 5.3). Анализ полученной изотермы

десорбции, отражающей зависимость количества высвобожденных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от их равновесной концентрации в растворе, позволяет сделать ключевые выводы о характере взаимодействия в исследуемой системе.

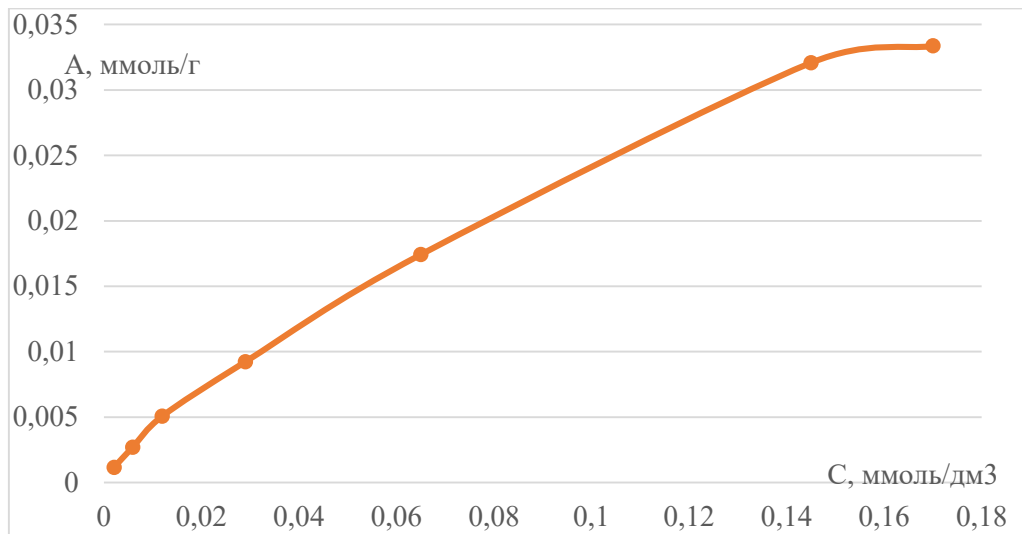


Рисунок 5.3 – Изотерма десорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из зоокомпоста

В ходе эксперимента было установлено, что максимальное количество десорбированных ионов меди с поверхности предварительно насыщенного сорбента достигает 0,03336 ммоль/г (при pH 7,5). Сопоставление этой величины с ранее определенной максимальной сорбционной емкостью зоокомпоста, составляющей 0,5035 ммоль/г, показывает, что доля десорбированных ионов составляет лишь около 6,6% от общего количества, связанного сорбентом в состоянии насыщения. Низкий процент десорбции свидетельствует о высокой прочности иммобилизации ионов меди на поверхности зоокомпоста и преимущественно необратимом характере адсорбционного процесса.

Полученные данные указывают не только на высокую эффективность извлечения тяжелых металлов, но и на надежность их иммобилизации. С практической точки зрения это означает низкий риск вторичного загрязнения окружающей среды за счет обратного вымывания ионов меди, что делает зоокомпост культивирования личинок *Hermetia illucens* перспективным материалом для использования в технологиях ремедиации.

Одним из ключевых аспектов при оценке долгосрочной эффективности ремедиации является риск вторичного загрязнения, обусловленный возможной десорбцией иммобилизованных поллютантов под воздействием внешних факторов, в частности осадков. Для оценки влияния кислотности среды на обратимость связывания  $\text{Cu}^{2+}$  зоокомпостом был поставлен модельный опыт по десорбции меди при различных значениях pH из предварительно насыщенного сорбента.

Навески зоокомпоста насыщались ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в модельном растворе с исходной концентрацией  $500 \text{ мг/дм}^3$ , при этом общее количество поглощенного металла составило  $341 \text{ мг/дм}^3$ . Затем образцы зоокомпоста с иммобилизованной медью помещались в водные среды с различной кислотностью. В качестве контроля использовалась дистиллированная вода с pH, для имитации воздействия кислотных осадков среда последовательно подкислялась соляной кислотой до значений pH 6,0, 5,0 и 4,0.

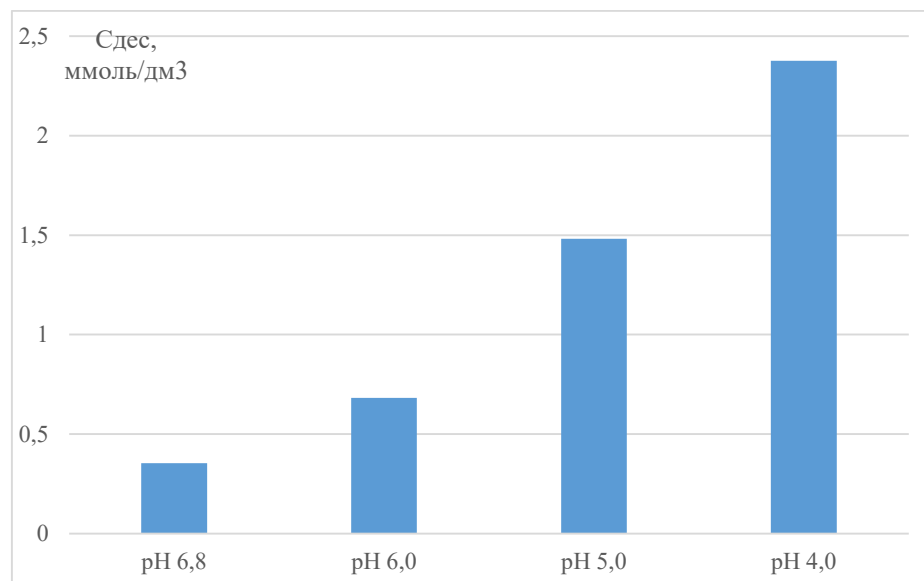


Рисунок 5.4 – Количество десорбированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в зависимости от pH водной среды

Анализ полученных данных (рисунок 5.4) выявил четкую и закономерную зависимость: по мере увеличения кислотности среды (снижения pH) доля десорбированной меди значительно возрастала. Так, при

pH 6,0 концентрация меди в растворе увеличилась почти вдвое и достигла 43,3 мг/дм<sup>3</sup> (12,7% десорбции). При pH 5,0, характерном для кислотных дождей, было зафиксировано высвобождение 94,12 мг/дм<sup>3</sup> меди, что составляет уже 27,6% от исходно сорбированного количества. Дальнейшее закисление среды до pH 4,0 привело к десорбции 151 мг/дм<sup>3</sup> (44,3%).

Данная тенденция объясняется механизмом конкурентного вытеснения: ионы водорода (H<sup>+</sup>), концентрация которых возрастает при снижении pH, начинают активно конкурировать с катионами Cu<sup>2+</sup> за активные центры связывания на поверхности зоокомпоста, что приводит к разрушению части хемосорбционных комплексов и переходу металла обратно в раствор.

Однако в почвенной среде кислотное воздействие осадков в значительной степени нейтрализуется, а высвобождаемая медь дополнительно перехватывается почвенным поглощающим комплексом и минерально-органическими компонентами. Ключевым фактором, нивелирующим риск вторичного загрязнения, является буферная емкость почвы – способность противостоять изменениям pH при поступлении кислотных дождей.

Определение буферной емкости почвы проводили согласно методике указанной в пункте 2.5, метод основан на контроле изменения pH водной вытяжки в зависимости от количества добавляемой 0,1 н. раствор HCl. Буферная емкость почвы позволит количественно оценить защитный эффект зоокомпоста против закисления, выявить оптимальную дозу для достижения этого эффекта, подтвердить ведущую роль органического вещества в механизме буферизации и оценить положительное влияние ЗК на устойчивость и плодородие почвы.

Величину буферной ёмкости почвенной суспензии по кислоте вычисляли по формуле:

$$B = \frac{N \cdot V \cdot 100}{C}, \quad (5.1)$$

где  $B$  – буферная ёмкость по кислоте, ммоль-экв/100 г почвы;  $N$  – нормальность кислоты (0,1);  $V$  – количество кислоты, пошедшее на изменение

pH на единицу, мл;  $C$  – масса навески, г; 100 – коэффициент пересчёта на 100 г почвы.

$$V(\text{контроль}) = \frac{0,1 \cdot 17,41 \cdot 100}{10} = 17,41 \text{ мэкв/100 г почвы}$$

$$V(\text{добавка ЗК } 10 \text{ г/дм}^3) = \frac{0,1 \cdot 19,56 \cdot 100}{10} = 19,56 \text{ мэкв/100 г почвы}$$

$$V(\text{добавка ЗК } 15 \text{ г/дм}^3) = \frac{0,1 \cdot 22,17 \cdot 100}{10} = 22,17 \text{ мэкв/100 г почвы}$$

$$V(\text{добавка ЗК } 20 \text{ г/дм}^3) = \frac{0,1 \cdot 23,48 \cdot 100}{10} = 23,48 \text{ мэкв/100 г почвы}$$

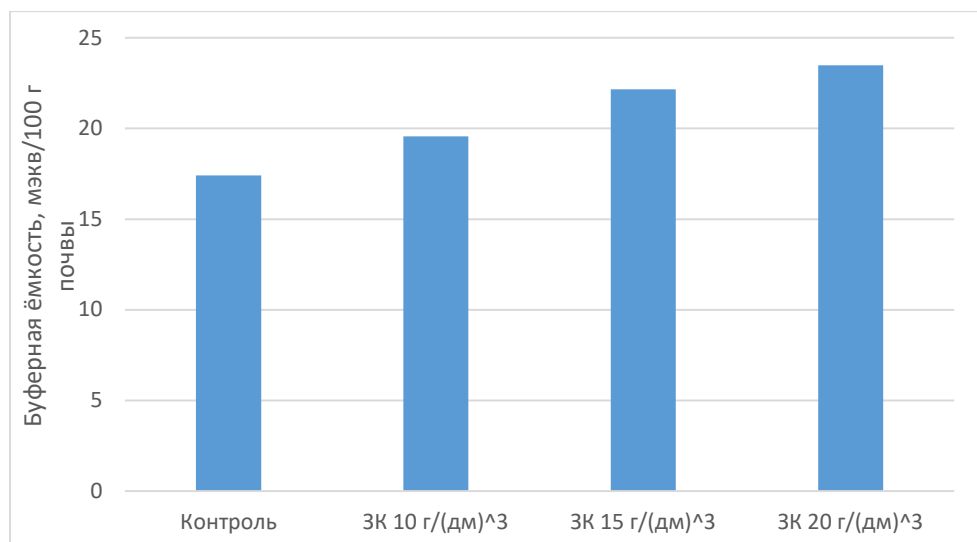


Рисунок 5.5 – Зависимость величины буферной ёмкости почвенной суспензии по кислоте

Определение буферной ёмкости чернозема после внесения зоокомпоста (ЗК) подтвердило его значительное положительное влияние на способность почвы противостоять закислению (рисунок 5.5). Исходная буферная ёмкость контрольного образца без добавок составила 17,41 ммоль-экв/100 г почвы. Внесение зоокомпоста в дозах 10, 15 и 20 г/дм³ привело к последовательному росту этого показателя: до 19,56, 22,17 и 23,48 ммоль-экв/100 г почвы соответственно. Наибольший абсолютный и относительный прирост буферной ёмкости (+4,76 ммоль-экв/100 г или +27,3%) был достигнут при внесении 15 г ЗК/дм³, что указывает на эту дозу как наиболее эффективную. Дальнейшее увеличение дозы до 20 г/дм³ дало меньший прирост

(+1,31 ммоль- экв/100 г), свидетельствуя о возможном насыщении системы или действии лимитирующих факторов.

Ключевой механизм повышения буферной емкости напрямую связан с увеличением содержания органического вещества (ОВ), вносимого с зоокомпостом [135]. ОВ, особенно гуминовые кислоты, содержит большое количество функциональных групп (карбоксильные -COOH, фенольные -OH), которые выступают природными буферными агентами. Эти группы обратимо связывают ионы водорода ( $H^+$ ) при подкислении (протонируются) и отдают  $H^+$  при подщелачивании (депротонируются), нейтрализуя изменения pH [136]. Одновременно ОВ зоокомпоста увеличивает емкость катионного обмена (ЕКО) почвы. Отрицательно заряженные участки молекул гумуса связывают основные катионы ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ). При добавлении кислоты ионы  $H^+$  вытесняют эти катионы с обменных позиций, что замедляет снижение pH. Чем выше ЕКО, тем больше кислоты требуется для протонирования доступных обменных мест.

Важную опосредованную роль играет способность органического вещества зоокомпоста улучшать почвенную структуру. ОВ способствует образованию водопрочных агрегатов за счет действия гуминовых веществ и стимуляции деятельности почвообразующих организмов. Увеличение реакционной поверхности агрегатов означает больше доступных для ионного обмена и буферных реакций участков гумуса и глинистых минералов. Улучшение аэрации и влагоудержания создает оптимальные условия для почвенных микроорганизмов. Кроме того, водопрочные агрегаты физически защищают органическое вещество внутри себя от быстрой минерализации, способствуя накоплению долговременного буферного потенциала. Таким образом, почва, обогащенная зоокомпостом, способна эффективно нейтрализовать кислотность, привносимую атмосферными осадками, поддерживая значения pH в диапазоне, при котором связь ионов меди с сорбентом остается стабильной.

### 5.3 Выделение гуминовых кислот из зоокомпоста личинок мухи

#### *Hermetia illucens*

Гуминовые кислоты (ГК) – это сложные, гетерогенные органические макромолекулы, являющиеся продуктами разложения органических остатков и микробиологической трансформации в почве. ГК обладают способностью взаимодействовать с различными компонентами почвенной среды, оказывая влияние на ее физические, химические и биологические свойства, а также на рост и развитие растений [137]. Гуминовые кислоты играют ключевую роль в растениеводстве и рекультивации загрязненных почв, имеют высокий потенциал применения в качестве фитостимуляторов и мелиорантов.

ГК обладают способностью взаимодействовать с различными компонентами почвенной среды, оказывая влияние на ее физические, химические и биологические свойства, а также на рост и развитие растений. В растениеводстве ГК вносят существенный вклад в улучшение структуры почвы, способствуя образованию почвенных агрегатов, что оптимизирует пористость и аэрацию, обеспечивая оптимальный доступ кислорода к корням [138]. Исследования показывают [139], что применение ГК также увеличивает водопроницаемость почвы, снижая тем самым риск переувлажнения и пересыхания. Более того, ГК играют важную роль в повышении плодородия почвы, обладая способностью связывать катионы, предотвращая их вымывание и увеличивая их доступность для растений [140]. Также ГК содействуют мобилизации фосфора, особенно в щелочных почвах, и стимулируют активность азотфиксирующих микроорганизмов, повышая доступность азота для растений.

Влияние ГК на стимуляцию роста растений проявляется в положительном воздействии на развитие корневой системы, увеличении ее объема и разветвленности, что приводит к повышению способности растений поглощать воду и питательные вещества [141]. Метаболическая активность растений также усиливается под влиянием ГК, что способствует синтезу

белков, углеводов и других биологически важных соединений, и повышению устойчивости растений к различным стрессовым факторам.

Проблема выделения гуминовых кислот (ГК) и использования гуминовых препаратов (ГП) заключается в ряде сложностей, связанных с их неоднородной природой, технологиями экстракции, качеством конечного продукта, а также с вопросами эффективности и стандартизации. Эти сложности проявляются в первую очередь на этапе выделения и очистки ГК, которые представляют собой сложные полимеры, образованные различными органическими соединениями, что затрудняет их точную идентификацию и разделение на отдельные фракции, приводя к тому, что выделенные препараты часто содержат смесь различных гуминовых веществ [142]. Неоднородность источников таких как сапропели, торф, компост также влияет на состав и свойства ГК, а процесс экстракции, часто включающий химические реагенты, что может оказывать негативное влияние на конечный продукт, не говоря уже о проблемах в очистке от примесей, таких как фульвокислоты, минеральные соли и другие органические вещества.

В работе мы исследуем возможность выделения гуминовых кислот (ГК) из зоокомпоста – отхода промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* [143]. Высушенную до постоянной массы навеску ЗК 1,0 г поместили в коническую колбу на 250 см<sup>3</sup>, прилили 100 см<sup>3</sup> 3%-го раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение 2 ч на лабораторном шейкере. Затем фильтрованием отделили нерастворившийся осадок, гуминовые кислоты, перешедшие в раствор, осаждали при значениях рН 1±2 раствором соляной кислоты. При таком значении рН гуминовые кислоты количественно переходят в осадок. Отделение ГК от маточного раствора проводили центрифугированием 4000 об/мин в течение 20 мин.

Полученный осадок гуминовых кислот поместили во взвешенную керамическую чашу и высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре ±90 °С. Высушенный и взвешенный осадок поместили в

муфельную печь и озоляли при  $600 \pm 20$  °С в течение 1 ч. Охлажденную в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе чашу взвесили на лабораторных весах марки CAS CAUX-220 с точностью до 0,0001 г. Общую массовую долю выхода гуминовых кислот, в пересчете на сухое состояние в процентах вычислили по формуле 5.2:

$$\text{ГК} = \frac{100 \cdot V \cdot (m_1 - m_2)}{V_1 \cdot m}, \quad (5.2)$$

где  $m_1$  – масса гуминовых кислот, г;  $m_2$  – масса золы гуминовых кислот, г;  $V$  – общий объем щелочного раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса навески зоокомпоста, г;  $V_1$  – объем аликвоты щелочного раствора, взятой для осаждения гуминовых кислот, см<sup>3</sup>.

Для установления условий наиболее полного извлечения гуминовых кислот из зоокомпоста провели ряд экспериментов с разными факторами. Концентрация щелочи варьировалась от 1 до 3%, продолжительность контакта 2 до 6 ч, температура от 25 до 70 °С (рисунок 5.6).

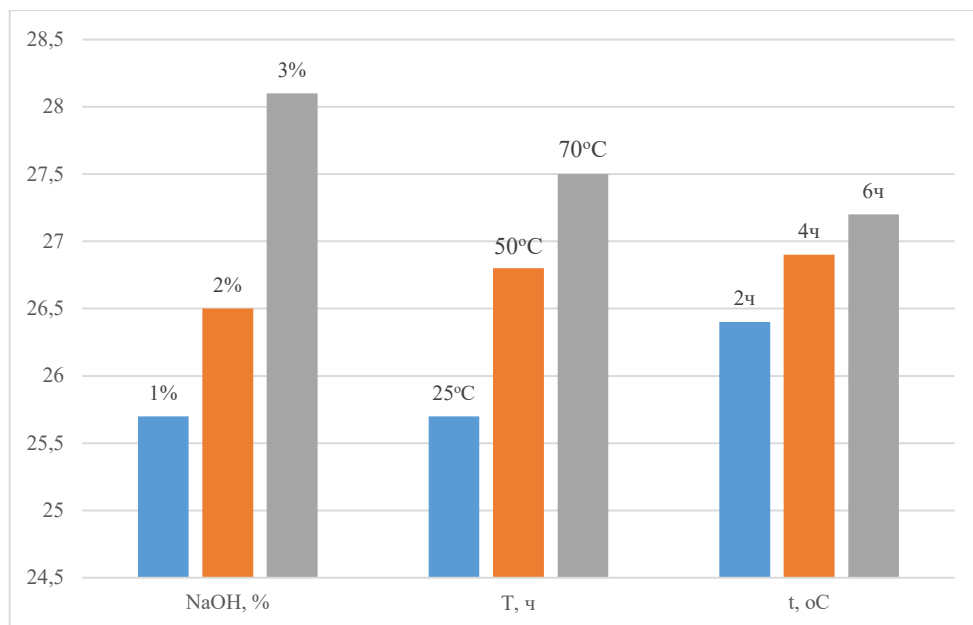


Рисунок 5.6 – Зависимость массовой доли выхода гуминовых кислот из ЗК при различных факторах (концентрация NaOH, время взаимодействия и температура)

Полученные данные массовой доли выхода ГК из зоокомпоста свидетельствуют о том, что наибольшее влияние на выделение гуминовых кислот оказывает концентрация щелочи, меньшее – температура и время взаимодействия. Так при концентрации щелочи 3% выход ГК составляет 28,1%, что на 11,39% больше начального значения, с увеличением температуры и времени взаимодействия выход ГК увеличивается на 7,94% и 6,55% соответственно. Полученные зависимости можно использовать в дальнейшем при выборе условий выделения гуминовых кислот из ЗК.

По своей химической природе ГК представляют собой рандомизированные полимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот. В структуре гуминовых кислот имеет место ароматический каркас и углеводно-пептидная периферия, богатая функциональными группами, что может быть подтверждено методом ИК-спектроскопии. Авторы [144, 145] в качестве материала для извлечения гуминовых кислот использовали сапропеля (оз. Пучай Омской области, Западно-Сибирский ФО РФ). ИК-спектр гуминовых кислот, выделенных из сапропеля, представлен на рисунке 5.7.

ИК-спектр гуминовых кислот (рисунок 5.8), выделенных из зоокомпоста, получили на Фурье-ИК спектрометре марки Bruker Vertex 70. Образец ГК смешали с бромидом калия (KBr), спрессовали в тонкую таблетку, задали параметры измерения (диапазон волновых чисел, разрешение, количество сканов) и запустили снятие спектра. После измерения данные обработали (вычитание фона, сглаживание, анализ пиков) с использованием программного обеспечения LabPlot2.

Оба спектра демонстрируют широкий пик в области  $3400-3500\text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие гидроксильных групп (-OH), характерное для всех гуминовых кислот. Также присутствуют пики в области  $2900-2800\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям метильных и метиленовых групп (C-H), а также пики в области  $1600-1700\text{ см}^{-1}$ , связанные с колебаниями карбонильных групп (C=O). Пики в области  $1400-1500\text{ см}^{-1}$  могут быть связаны с

деформационными колебаниями метильных и метиленовых групп. Общий вид спектров показывает, что гуминовые кислоты имеют сложную структуру с множеством функциональных групп, что делает их уникальными соединениями с широким спектром применения [146].

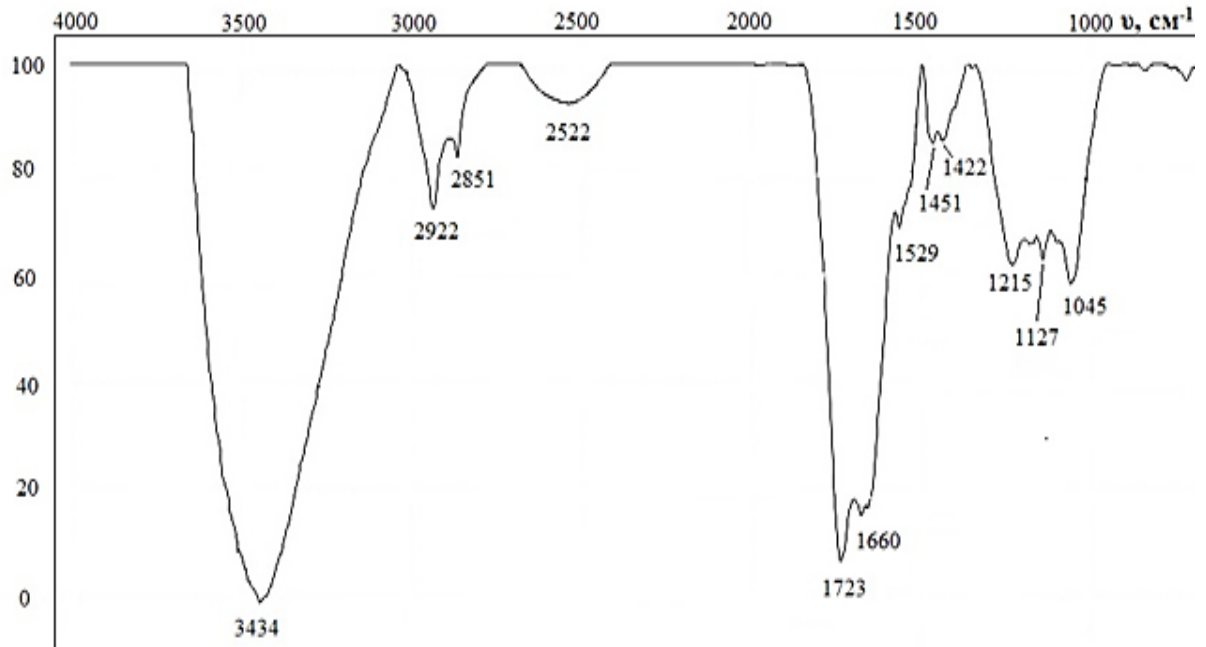


Рисунок 5.7 – ИК-спектр гуминовых кислот, выделенных из сапропеля [145]

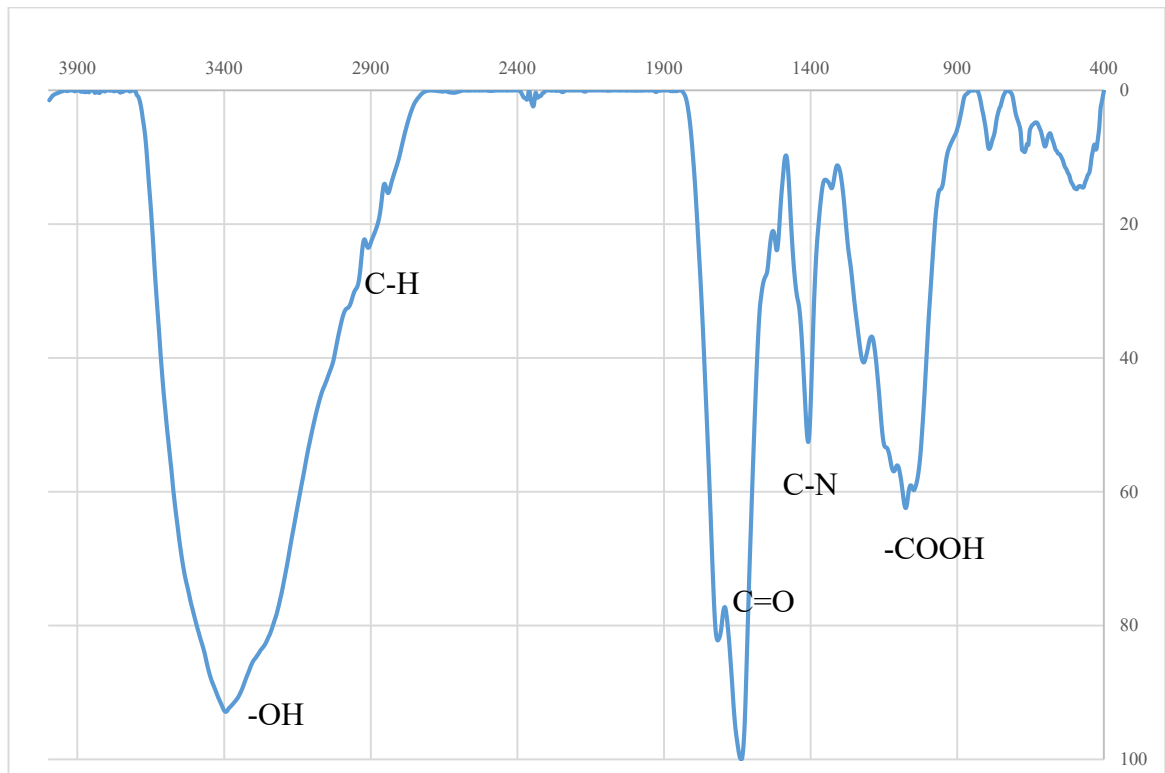


Рисунок 5.8 – ИК-спектр гуминовых кислот, выделенных из зоокомпоста

Доказательство наличия гуминовых кислот в зоокомпосте (ЗК) открывает перспективы для решения экологических проблем за счет обоснования возможности утилизации органических отходов и предотвращения загрязнения окружающей среды. Подтверждено, что зоокомпост, полученный при культивировании личинок мухи «Черная львинка», является богатым источником гуминовых кислот благодаря высокому содержанию в нем органических веществ. В ходе экспериментального выделения установлено, что наибольшее влияние на извлечение ГК оказывает концентрация щелочи (8,54%), меньшее – температура (6,55%) и продолжительность процесса (2,94%). Свойства выделенных гуминовых кислот подтверждают их высокую биологическую активность и потенциальную пригодность для улучшения плодородия почв, стимуляции роста растений и снижения токсичности загрязненных почв. Таким образом, наличие гуминовых кислот в составе зоокомпоста доказано, что обосновывает его ценность как перспективного компонента для современных агрономических и экологических технологий.

#### **5.4 Эколого-токсикологическая оценка зоокомпоста личинок мухи**

##### ***Hermetia illucens* по отношению к *Triticum aestivum* L.**

Прорастание семян и формирование всходов озимой пшеницы находятся в прямой зависимости от биохимических и физиологических процессов, активирующихся в почвенной среде. Различия в типах грунтов и применяемых агрохимикатах существенно влияют на динамику прорастания [147]. В классических агротехнологиях для сохранения плодородия грунта широко применяют органику – навозные удобрения и растительные компосты [148]. Однако современная практика характеризуется нерациональным внесением синтетических минеральных составов, что

провоцирует не только истощение ресурсов, но и накопление загрязнителей в экосистемах.

Альтернативным решением выступает внедрение органических модификаторов почвы, способных увеличивать содержание биогенного углерода через стабилизацию гумусовых структур посредством формирования органоминеральных комплексов. Особый интерес представляет зоокомпост, образующийся при культивации личинок *Hermetia illucens*. Данный субстрат включает фрагменты неусвоенного корма, метаболические продукты насекомых и хитиновые оболочки, остающиеся после метаморфоза. Экспериментально подтверждена эффективность этого биоматериала в качестве стимулятора онтогенеза растений [149].

Внесение зоокомпоста в почвенный матрикс модифицирует микробиоту благодаря присутствию биоактивных компонентов, продуцируемых личинками *Hermetia illucens*. Данные компоненты демонстрируют антимикробную активность против фитопатогенов. В частности, экскременты личинок содержат соединения двух типов: прямые ингибиторы роста патогенных микроорганизмов и элиситоры, активирующие системную резистентность растений к заболеваниям [150].

В эксперименте использовались семена озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Белгородская-16. Технология приготовления водной вытяжки из зоокомпоста включала следующие этапы: 1 г субстрата растворяли в 100 мл дехлорированной воды с последующей гомогенизацией на ротационном шейкере в течение 24 ч. Полученную суспензию фильтровали через бумажный фильтр и доводили до требуемых концентраций.

Для анализа воздействия вытяжки на физиологию проростков фиксировали параметры: динамику гидратации семян (по приросту сырой массы за 24 ч), процент всхожести на 6-е сутки, длину coleoptилей на 7-й и 14-й день вегетации [151].

Таблица 5.2 – Скорость набухания зерен пшеницы

Время, ч	Образец						
	Контроль	ВВ неразб.	ВВ 1/2	ВВ 1/4	ВВ 1/8	ВВ 1/16	ВВ 1/32
4	20	16	19	21	20	21	21
8	28	25	28	29	29	28	27
12	39	34	41	41	39	41	40
16	43	40	43	44	43	43	43
20	45	43	46	46	45	46	45
24	47	45	48	47	48	47	47

Результаты (таблица 5.2) выявили минимальные межгрупповые различия в скорости набухания семян. Наиболее существенное отклонение от контрольной группы наблюдалось у образцов, обработанных концентрированной водной вытяжкой (ВВ), что свидетельствует о дозозависимом эффекте биостимулятора.

Оценка всхожести семян (рисунок 5.9) показала, что неразбавленная водная вытяжка не оказывает угнетающего действия: наблюдалось незначительное (на 6%) отставание по всхожести относительно контроля, что, вероятно, связано с высокой концентрацией веществ в растворе. В то же время вытяжка, разбавленная в 2, 4 и 8 раз, способствовала небольшому возрастанию (на 2%) этого показателя, что подтверждает стимулирующий эффект препарата.

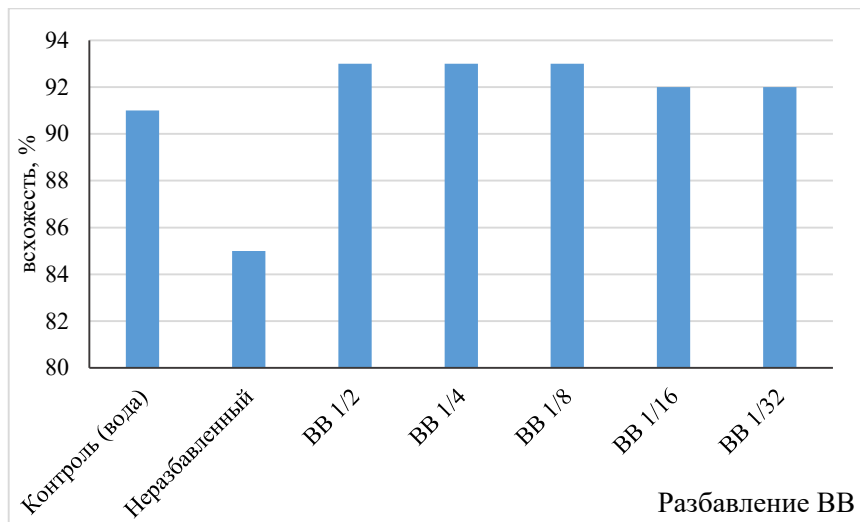


Рисунок 5.9 – Всхожесть зерен пшеницы при различном разбавлении водной вытяжки зоокомпоста

На рисунке 5.10 видны ростки на 3-й день образцов одной из серии опытов, полученных на ВВ с различным разбавлением. Видно, что ростки развиваются равномерно, нет признаков угнетения и значительной разницы в темпах роста.

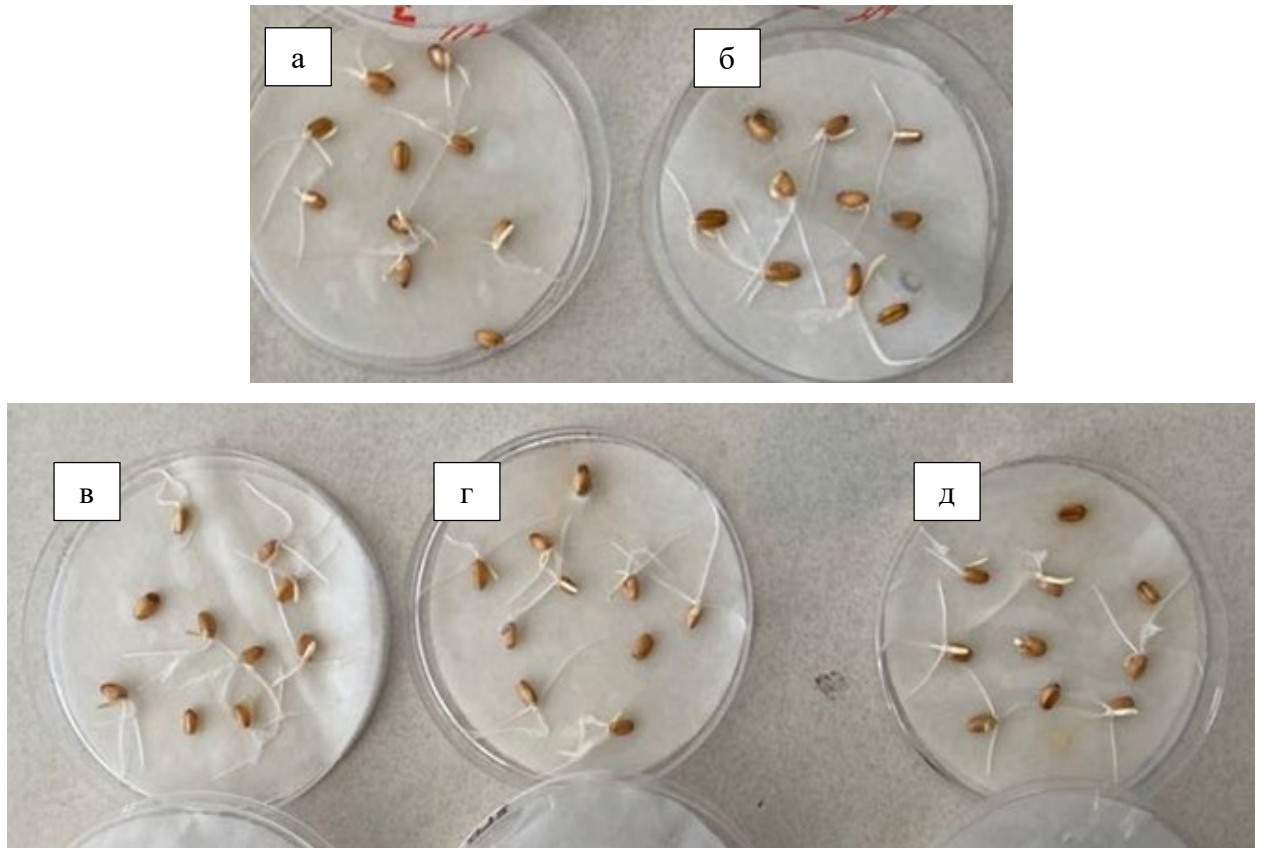


Рисунок 5.10 – Проростки пшеницы, выращенной с использованием ВВ с разбавлением: *а* – неразбавленная; *б* – ВВ 1/2, *в* – ВВ 1/4, *г* – ВВ 1/8, *д* – ВВ 1/16

Длина проростков служит интегральным индикатором интенсивности физиолого-биохимических процессов, происходящих в растительных организмах на ранних стадиях онтогенеза. Результаты измерений средней длины ростков на 7-е и 14-е сутки эксперимента, представленные в таблице 5.3, демонстрируют выраженное стимулирующее влияние водной вытяжки (ВВ) на линейный рост озимой пшеницы. Применение неразбавленного экстракта вызвало незначительное увеличение длины проростков по сравнению с контролем (в среднем +0,5 см к 7-му дню), однако к 14-му дню различия между этими группами практически нивелировались. Динамика

роста радикально менялась при использовании разбавленных растворов: в вариантах с 8- и 16-кратным разведением к финалу эксперимента длина проростков превышала контрольные значения на 1,9 см и 3,6 см соответственно.

Таблица 5.3 – Средняя длина ростков на 7 и 14 сутки эксперимента

День эксперимента	Образец						
	Контроль	ВВ неразб.	ВВ 1/2	ВВ 1/4	ВВ 1/8	ВВ 1/16	ВВ 1/32
7	6,0	6,55	6,6	6,9	7,5	7,4	7,1
14	12,3	12,4	12,7	12,9	14,2	15,9	14,3

На рисунке 5.11 представлены образцы ростков на 7-й день проращивания.



Рисунок 5.11 – Образцы ростков на 7-й сутки проращивания: *а* – ВВ неразбавленная, *б* – разбавленная в 2, *в* – в 8 раз

Полученные данные позволяют заключить, что водный экстракт зоокомпоста личинок *H. illucens* обладает выраженным биостимулирующим действием на проращивание семян пшеницы. Максимальная эффективность наблюдалась при применении растворов с 8- и 16-кратным разведением, тогда как неразбавленная вытяжка, вероятно, создавала субоптимальные условия для развития *Triticum aestivum* L. из-за превышения пороговой концентрации биологически активных веществ.

Проведённые эксперименты подтвердили отсутствие фитотоксического действия компонентов зоокомпоста на пшеницу, а также выявили дозозависимый характер стимуляции роста. Для валидации результатов и оценки агрономической ценности предложенного биопрепарата требуются дополнительные исследования в условиях открытого грунта с анализом влияния зоокомпоста на морфофизиологические параметры растений на разных стадиях вегетации.

### **5.5 Исследование отсутствия токсического действия зоокомпоста культивирования мухи *Hermetia illucens* на *Daphnia magna***

В ходе исследования в качестве биоиндикатора была выбрана *Daphnia magna* – представитель планктонных ракообразных из семейства дафниевых. Оценку острой токсичности проводили в соответствии с методикой, регламентированной нормативным документом ПНД [152], включающей следующие этапы:

Приготовление водной вытяжки зоокомпоста осуществляли смешиванием 50 г сухого субстрата с 500 мл дехлорированной воды. Полученный концентрат последовательно разбавляли для создания серии растворов с коэффициентами разведения: 1 (исходный раствор), 1:1, 1:10 и 1:100. Контрольная группа содержала чистую водопроводную воду без добавления биоматериала.

Трансфер дафний из культивационной среды в экспериментальные условия выполняли стеклянной канюлей, помещая ракообразных в стеклянные ёмкости объёмом 100 мл с 50 мл тестируемого раствора. Переселение особей осуществляли по принципу постепенной адаптации – от максимально разбавленных растворов к менее разбавленным. Избыток жидкости, образовавшийся при переносе организмов, аккуратно удаляли пастеровской пипеткой для минимизации механического стресса. В каждую экспозиционную ёмкость помещали по 10 односуточных особей, после чего

сосуды инкубировали в климатической камере с освещённостью 1200 лк, циклическим фотопериодом 12/12 ч и температурным режимом 22°C. В течение всего периода краткосрочного биотестирования кормление ракообразных не проводили.

Критерием жизнеспособности дафний считали сохранение двигательной активности: свободное перемещение в толще воды или всплытие со дна в течение 10–15 с после лёгкого встряхивания сосуда. Эксперимент немедленно прекращали при достижении 50%-й смертности в любой из опытных групп. Для количественной оценки токсикологического эффекта рассчитывали индекс летальности (А) по формуле (5.3):

$$A = \frac{(X_k - X_t)}{X_k} \cdot 100\%, \quad (5.3)$$

где  $X_k$  – среднее количество выживших особей в контрольной группе;  $X_t$  – среднее количество выживших в тестируемом растворе. Пороговым значением для констатации острого токсического воздействия считали  $A \geq 50\%$ , при  $A < 50\%$  образец признавали нетоксичным.

Токсикологический мониторинг проводили через 1, 24 и 48 ч после начала экспозиции. Для обеспечения статистической достоверности эксперименты выполняли в трёх параллельных повторностях. Полученные данные систематизированы в таблицах 5.4 – 5.6, отражающих динамику выживаемости дафний в зависимости от концентрации вытяжки [153].

Таблица 5.4 – Среднее количество и процент гибели *Daphnia magna* через 1 ч при разных концентрациях вытяжки зоокомпоста

Концентрация зоокомпоста	вытяжки	Кол-во выживших дафний, (среднее значение)	Процент гибели, %
	К	10	-
	1:100	9,67	3,3
	1:10	8,67	13,3
	1:1	7,67	23,3
	1	6,67	33,3

Таблица 5.5 – Среднее количество и процент гибели *Daphnia magna* через 24 ч при разных концентрациях вытяжки зоокомпоста

Концентрация вытяжки зоокомпоста	Кол-во выживших дафний, (среднее значение)	Процент гибели, %
К	9,33	-
1:100	8,0	14,26
1:10	7,33	21,44
1:1	6,0	35,69
1	4,67	49,95

Таблица 5.6 – Среднее количество и процент гибели *Daphnia magna* через 48 ч при разных концентрациях вытяжки зоокомпоста

Концентрация вытяжки зоокомпоста	Кол-во выживших дафний, (среднее значение)	Процент гибели, %
К	8,67	-
1:100	7,33	15,46
1:10	6,0	30,80
1:1	5,0	42,33
1	4,33	50,06

Результаты проведенного эксперимента свидетельствуют об отсутствии острого токсического эффекта водного экстракта зоокомпоста на организм *Daphnia magna* при его разведении в пропорциях 1:100, 1:10 и 1:1. Однако в неразбавленном варианте вытяжки после 48-часовой экспозиции наблюдалось превышение установленного порога токсичности: показатель гибели ракообразных достиг 50,06% при допустимом значении 50%.

Эти данные позволяют заключить, что разбавленные формы биокомпоста, полученного в процессе культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* («Черная львинка»), не обладают угнетающим действием на гидробионтов и могут рассматриваться как экологически безопасный компонент для агротехнологий. Его целесообразно применять в качестве жидкого удобрения для корневых подкормок или вводить в состав почвенных субстратов для оптимизации их биохимических характеристик. Напротив, использование концентрированной вытяжки требует

дополнительных исследований для уточнения допустимых норм внесения, исключаящих риски фитотоксичности.

### **5.6 Предотвращенный эколого-экономический ущерб от загрязнения земель**

Расчет предотвращенного экологического ущерба выполнен в соответствии с «Временной методикой определения предотвращенного экологического ущерба», утвержденной Госкомэкологией РФ [154].

Под экологическим ущербом подразумеваются финансовые потери, которые несет общество из-за ухудшения состояния окружающей среды. Эти потери могут выражаться как в прямых затратах на ликвидацию последствий загрязнения, так и в упущенных экономических выгодах. Важно отметить, что природные системы обладают ограниченной способностью к самовосстановлению: при умеренном уровне загрязнения происходит естественная регенерация, но превышение критических значений приводит к необратимой деградации экосистем [155].

Особенно значительный урон наносится почвам, что напрямую влияет на сельское хозяйство, биоразнообразие и здоровье населения [156]. Для расчета применяются два подхода:

Аналитический метод – предполагает детальный учет конкретных видов загрязнений и их последствий для различных секторов экономики. Этот подход обеспечивает высокую точность, так как учитывает специфику предприятия, типы загрязнителей и масштабы их воздействия.

Укрупненный метод – базируется на обобщенных коэффициентах и статистических данных. Хотя он менее точен, его использование оправдано при отсутствии детальной информации.

Аналитический метод позволяет выявить наиболее проблемные участки предприятия, что помогает оптимизировать природоохранные мероприятия и распределить финансирование в рамках текущих и долгосрочных планов.

Ключевыми параметрами, определяющими эффективность экологической политики, являются:

- 1) утилизация и переработка отходов, минимизация их захоронения;
- 2) снижение площадей, занятых несанкционированными свалками;
- 3) восстановление земель, загрязненных химическими веществами;
- 4) уменьшение деградации почв и сохранение плодородия.

Реализация указанных мер не только снижает прямые экономические потери, но и способствует устойчивому развитию регионов. Комплексный подход к оценке и предотвращению экологического ущерба позволяет минимизировать негативное воздействие на окружающую среду и оптимизировать использование природных ресурсов [157].

Применение зоокомпоста, полученного при промышленном культивировании личинок *Hermetia illucens*, позволяет предотвратить значительный экологический ущерб для 1 га земель ( $S_i$ ), подверженных загрязнению ионами  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и захламлению органическими отходами. Расчет предотвращенного экологического ущерба от ухудшения и разрушения почв и земель под воздействием антропогенных нагрузок в виде отхода промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* – зоокомпоста, выражается в деградации почв и земель при их складировании.

Для черноземов Белгородской области (IV зона) норматив стоимости земель ( $H_a$ ) составляет 221 тыс. руб./га (черноземы всех подтипов маломощные малогумусные) при деградации, загрязнении и захламлении. Учитывая коэффициент экологической значимости территории ( $K_e = 2,0$ ) и отсутствие статуса особо охраняемой зоны ( $K_n = 1,0$ ). Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от деградации 1 га почв и земель производится по следующей формуле (5.4):

$$Y_{\text{прл}} = H_a \times S_i \times K_3 \times K_n; \quad (5.4)$$

$$Y_{\text{прл}} = 221\,000 \times 1 \times 2 \times 1 = 442\,000 \text{ руб./га}$$

Оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от загрязнения земель ионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  проводится по следующей формуле (5.5):

$$Y_{\text{прх}} = \sum (H_c \times S_i \times K_3 \times K_n) \times K_{\text{хп}}; \quad (5.5)$$

$$Y_{\text{прх}} = (221\,000 \times 1 \times 2 \times 1) \times 1,4 = 618\,800 \text{ руб./га}$$

Загрязнение ионами тяжелых металлов, благодаря сорбционной способности зоокомпоста, снижает их подвижность и биоаккумуляцию в почве. Применение повышающего коэффициента  $K_{\text{хп}} = 1,4 (1 + 0,2) \cdot (n - 1)$  для  $n = 3$  загрязнителей) увеличивает предотвращенный ущерб до 618,8 тыс. руб./га.

Захламление отходами, традиционно требующее затратных методов утилизации на полигонах ТБО, при использовании зоокомпоста как вторичного ресурса минимизирует экологические риски, оценка величины предотвращенного в результате природоохранной деятельности ущерба от захламления земель (где  $S_{\text{зк}}$  – размер площадки размещения ЗК) рассчитывается по формуле (5.6):

$$Y_{\text{прс}} = \sum (H_c \times S_{\text{зк}} \times K_3 \times K_n); \quad (5.6)$$

$$Y_{\text{прс}} = 221\,000 \times 0,01 \times 2 \times 1 = 4420 \text{ руб.}$$

Общая величина предотвращенного экологического ущерба ( $Y_{\text{общ}}$ ) почвам и земельным ресурсам по всем направлениям природоохранной деятельности в рассматриваемом регионе в течение отчетного периода времени определяется суммированием всех видов предотвращенных экологических ущербов по формуле (5.7):

$$Y_{\text{общ}} = Y_{\text{прл}} + Y_{\text{прх}} + Y_{\text{прс}}; \quad (5.7)$$

$$Y_{\text{общ}} = 442000 + 618800 + 4420 = 1\,065\,220 \text{ руб.}$$

Суммарный экономический эффект от всех направлений природоохранной деятельности достигает 1 065 220 руб. Эти расчеты демонстрируют, что зоокомпост не только нейтрализует токсичное воздействие металлов за счет коллоидно-химических механизмов (хелатирование, агрегация частиц), но и трансформирует органические отходы в ценный ресурс, исключая необходимость их захоронения. Предложенный подход сочетает экологическую безопасность с экономической эффективностью, обеспечивая окупаемость инвестиций в технологии ремедиации и создавая прецедент для масштабирования подобных решений в регионах с интенсивной антропогенной нагрузкой.

### **5.7 Принципиальная технологическая схема процесса подготовки и внесения зоокомпоста в почву**

Интенсивное сельскохозяйственное использование земель Белгородской области привело к критической деградации почвенного покрова. За последние десятилетия содержание гумуса сократилось на 30–40% [158], а более 65% пахотных земель региона имеют кислотность ниже pH 5,5, что негативно сказывается на урожайности культур и устойчивости растений к заболеваниям [159]. Традиционные методы мелиорации такие как известкование или внесение минеральных удобрений, оказались недостаточно эффективными и экологически рискованными из-за высокой стоимости, вторичного засоления почв и увеличения углеродного следа.

Актуальность внедрения технологии зоокомпостирования на основе личинок *Hermetia illucens* обусловлена необходимостью комплексного решения экологических и агроэкономических задач. Зоокомпост содержит до

15% карбонатов, микроэлементы (кальций, калий) и гуминовые вещества, нейтрализующие кислотность и улучшающие структуру грунта. Экономическая выгода технологии проявляется в снижении себестоимости производства по сравнению с минеральными удобрениями и повышении урожайности культур на 15–25% [160, 161]. Кроме того, процесс соответствует принципам циркулярной экономики, сокращая выбросы CO<sub>2</sub> и формируя замкнутый цикл переработки отходов.

С этой целью была разработана принципиальная технологическая схема процесса подготовки и внесения зоокомпоста промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* в загрязненные почвы (рисунок 5.12). На первом этапе личинки отделяются от субстрата с помощью двухступенчатого вибросита 1 с ячейками 3–5 мм, что позволяет достичь 95% сепарации. Отделенные личинки транспортируются ленточным конвейером 7 на линию переработки белка, а оставшийся отход производства – зоокомпост, накапливается в бункере 2. Далее ЗК проходит сушку в барабанной сушилке 3 при температуре 80–90°C, что снижает его влажность до 10–15%, исключая комкование и рост патогенов. Измельчение в молотковой дробилке 4 до фракции 2–4 мм обеспечивает равномерное распределение компоста в почве.

Для точного дозирования и подачи материала используется бункер со шнековым транспортером 5, который позволяет добавлять мелассу (3–5%) для улучшения адгезии частиц. Подготовленный зоокомпост поступает в разбрасыватель кузовного типа 6, оснащенный GPS-модулем, что обеспечивает равномерное внесение удобрения с нормой 2–4 т/га на глубину 10–15 см [162]. Нагрев теплоносителя для барабанной сушилки 3 осуществляется калорифером 9, а циркуляцию воздуха в системе обеспечивает вентилятор 10.

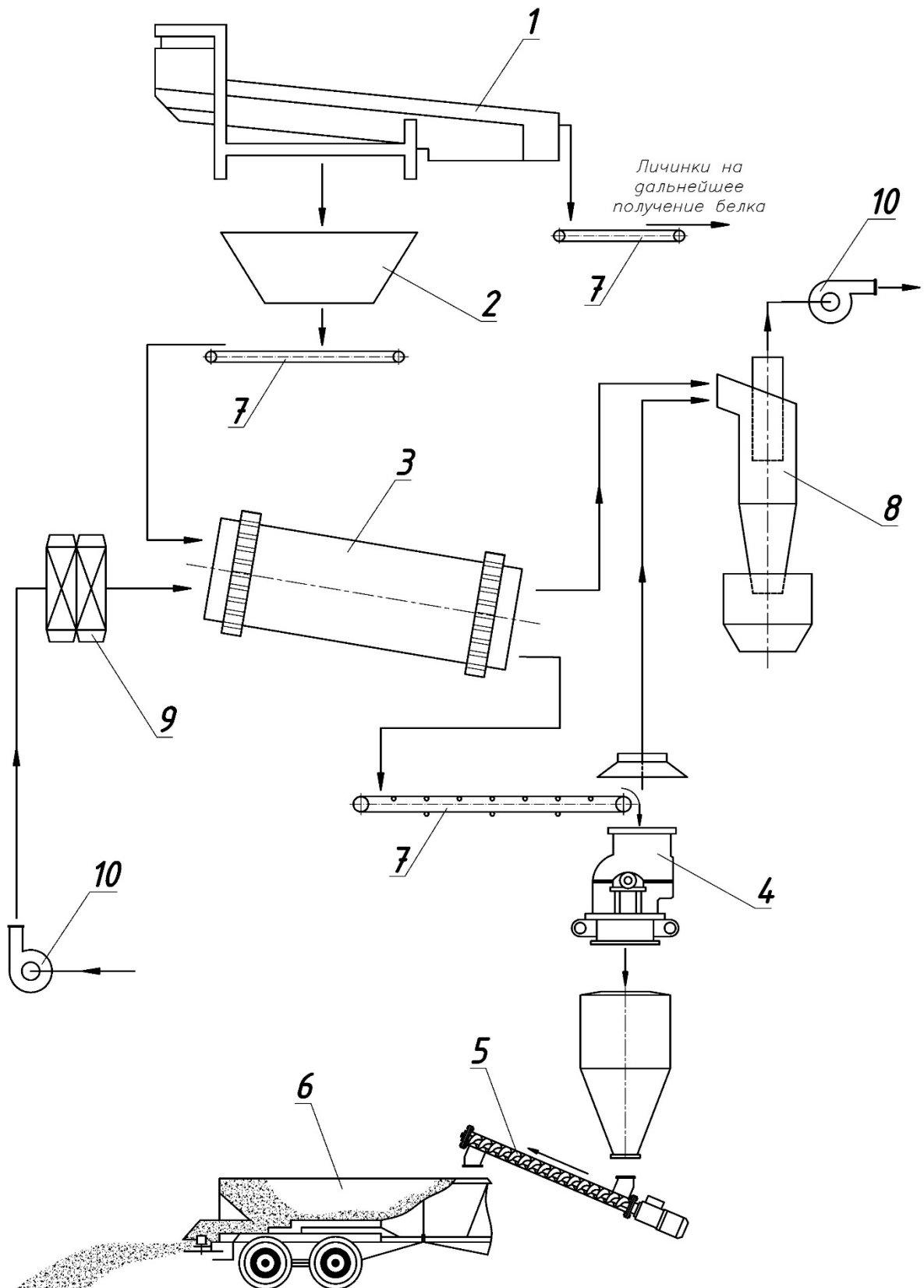


Рисунок 5.12 – Принципиальная технологическая схема процесса подготовки и внесения зоокомпоста культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* в загрязненные почвы

Важным элементом схемы является система контроля пылеобразования: приточно-вытяжная вентиляция улавливает частицы на этапах сушки и измельчения, а циклон  $\delta$  минимизирует выбросы в атмосферу, гарантируя безопасность труда и экологичность процесса [163, 164]. На основании представленной технологии была разработана искусственная почвосмесь из зоокомпоста, получен патент РФ № 2733662 на изобретение (приложение А).

Для апробации и внедрения результатов работы проведены полупромышленные испытания на площадках ООО «БИ-ОРЕСУРС» и ООО «ЮЮБА»; результаты подтверждены актами о принятии к внедрению (приложение Б) и о результатах полупромышленных испытаний (приложение В). По итогам испытаний выявлено, что зоокомпост промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* является эффективным материалом для ремедиации загрязненных почв и перспективным материалом для использования в качестве фитостимулятора.

Теоретические и экспериментальные результаты исследований внедрены в учебный процесс кафедры промышленной экологии БГТУ им. В.Г. Шухова при изучении таких дисциплин, как Мелиорация, рекультивация и охрана земель, Научно-исследовательская работа в семестре, при подготовке дипломных работ по направлениям 20.03.01, 20.03.02, 20.04.02 (приложение Г).

## Выводы

Исследование детоксицирующей способности зоокомпоста (ЗК) в отношении почв, загрязненных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , подтвердило его высокую эффективность. При внесении 10% ЗК валовое содержание меди в зеленой массе растений снизилось на 89,17%, что обусловлено образованием стабильных металл-органических комплексов между  $\text{Cu}^{2+}$  и функциональными группами гуминовых веществ. Биологические тесты с *Avena sativa* продемонстрировали значительное улучшение всхожести семян

(до 64% на 7-е сутки) и увеличение биомассы растений, что подтверждает восстановление экотоксикологических свойств почвы.

Установлено, что максимальное количество десорбированных ионов меди с поверхности предварительно насыщенного сорбента достигает 0,03336 ммоль/г. Сопоставление этой величины с ранее определенной максимальной сорбционной емкостью зоокомпоста, составляющей 0,5035 ммоль/г, показывает, что доля десорбированных ионов составляет лишь около 6,6% от общего количества, связанного сорбентом в состоянии насыщения. Внесение зоокомпоста повышает буферную емкость чернозема, доза 15 г/дм<sup>3</sup> обеспечивает максимальный прирост (+4,76 ммоль-экв/100 г или +27,3% к контролю), что связано с эффективным использованием функциональных групп органического вещества для буферизации, тогда как дальнейшее увеличение дозы до 20 г/дм<sup>3</sup> даёт лишь незначительное дополнительное усиление буферности (+0,81 ммоль-экв/100г), свидетельствуя о достижении предела насыщения почвенного комплекса и подтверждая экономическую целесообразность внесения зоокомпоста в дозе 15 г/дм<sup>3</sup> для устойчивого повышения кислотно-нейтрализующей способности почвы.

Эксперименты по выделению гуминовых кислот (ГК) из зоокомпоста выявили оптимальные условия экстракции: концентрация NaOH 3%, время взаимодействия 2 часа и температура 25°C. Максимальный выход ГК составил 28,1%, что связано с высокой сорбционной способностью органических компонентов ЗК. ИК-спектры выделенных ГК подтвердили наличие функциональных групп, характерных для гуминовых кислот, что делает их перспективными для использования в качестве мелиорантов и фитостимуляторов.

Эколого-токсикологическая оценка водных вытяжек ЗК на *Triticum aestivum* L. показала, что разбавленные растворы (1:8–1:16) стимулируют рост растений, увеличивая длину проростков на 14-е сутки до 15,9 см (на 3,6 см выше контроля). Неразбавленная вытяжка незначительно угнетает начальные

этапы развития, но не проявляет токсичности, что подтверждает безопасность ЗК при соблюдении рекомендуемых концентраций.

Исследование острого токсического действия ЗК на *Daphnia magna* выявило отсутствие негативного воздействия при разбавлении вытяжки 1:1 и ниже. Лишь неразбавленный экстракт через 48 ч вызывал гибель 50,06 % организмов, что близко к пороговому значению. Это позволяет рекомендовать ЗК для применения в растениеводстве при условии предварительного разбавления.

Расчет предотвращенного экологического ущерба показал, что применение зоокомпоста позволяет минимизировать экономические потери, связанные с деградацией и загрязнением почв. Для черноземов Белгородской области суммарный предотвращенный ущерб составил 1 065 220 руб./га, включая снижение токсичности тяжелых металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) и устранение затрат на утилизацию органических отходов. Это подтверждает экономическую целесообразность и экологическую безопасность технологии.

Разработанная технологическая схема подготовки и внесения зоокомпоста включает этапы сепарации, сушки, измельчения и точного дозирования, что обеспечивает равномерное распределение в почве. Использование систем контроля пылеобразования повышает экологичность процесса, сокращая выбросы и затраты. Технология соответствует принципам циркулярной экономики, сочетая утилизацию органических отходов с восстановлением плодородия деградированных почв.

Зоокомпост на основе личинок *Hermetia illucens* доказал свою эффективность как многофункциональный мелиорант, обеспечивающий детоксикацию тяжелых металлов, улучшение агрохимических свойств почв и экономическую выгоду. Полученные результаты создают основу для масштабирования технологии в регионах с интенсивной антропогенной нагрузкой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Итоги выполненного исследования.** Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность стабилизации ионов тяжелых металлов отходом промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* – зоокомпостом. Установлено наличие в составе зоокомпоста гидроксильных (–ОН), карбоксильных (–СООН) и аминогрупп, обеспечивающих взаимодействие с ИТМ с образованием прочных хелатных комплексов. Использование зоокомпоста в качестве сорбционного материала позволяет одновременно решать проблему утилизации данного отхода и снижать экотоксичность ионов тяжелых металлов в почвах.

Методом ИК-спектроскопии выявлено содержание в ЗК разнообразных функциональных групп, влияющих на процесс связывания ИТМ в малорастворимые комплексы. Отрицательное значение  $\zeta$ -потенциала ЗК (-28,4 мВ) влияет на его сорбционные и ионообменные свойства. При повышении рН диссоциация карбоксильных (–СООН) и гидроксильных (–ОН) групп усиливает отрицательный заряд поверхности ЗК, тогда как в кислой среде аминогруппы (–NH<sub>2</sub>) протонируются, создавая локальные положительные участки. Повышение концентрации ИТМ в растворе вызывает как сжатие ДЭС за счет роста ионной силы, так и специфическую адсорбцию катионов, приводящую к перезарядке поверхности и смене знака  $\zeta$ -потенциала. Подтверждено, что добавление ионов Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> в концентрациях (30–40 мг/дм<sup>3</sup>) инвертирует  $\zeta$ -потенциал ЗК с отрицательного (-28,4 мВ при рН 8,1) на положительный (7,9 мВ при рН 5,0), что объясняется образованием устойчивых хелатных комплексов.

Определены оптимальные параметры процессов сорбции ТМ из модельных растворов зоокомпостом (масса добавки ЗК – 15 г/дм<sup>3</sup>, время взаимодействия – 20 мин, температура раствора 25 °С), получены уравнения регрессии, адекватно описывающие данные зависимости. При внесении Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> наблюдается снижение концентраций катионов (K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)

в растворе ЗК по сравнению с контролем, количество вытесненных катионов ( $\Sigma \Delta K^+ + Na^+ + Mg^{2+} + Ca^{2+}$ ) значительно меньше количества сорбированных ИТМ, что подтверждает вторичность механизма ионного обмена в процессе извлечения ИТМ.

Максимальная сорбционная емкость ЗК по отношению к ионам  $Cu^{2+}$  составляет 0,504 ммоль/г,  $Zn^{2+}$  – 0,405 ммоль/г и  $Cd^{2+}$  – 0,187 ммоль/г соответственно, удельная поверхность ЗК составляет 152,93 м<sup>2</sup>/г. Обработка экспериментальных данных с помощью уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радускевича позволила вычислить коэффициенты, характеризующие параметры сорбции. Рассчитанные значения энергии Гиббса  $\Delta G_0$  отрицательны, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции. Коэффициент  $R_L$ , рассчитанный с использованием параметра уравнения Ленгмюра  $K_L$  ( $Cu^{2+}=0,051$ ;  $Zn^{2+}=0,096$ ;  $Cd^{2+}=0,260$ ), указывает на благоприятные условия сорбции и практически необратимый процесс.

На модельных почвах, загрязненных ионами меди  $Cu^{2+}$ , изучено влияние ЗК на всхожесть, высоту и массу стеблей *Avena sativ*, а также содержание меди в зеленой массе. Высота зеленой части при добавлении 10% ЗК увеличилась на 35%, зеленая масса – на 76,32%. Полученные результаты атомно-абсорбционной спектроскопии зеленой массы указывают на то, что ЗК не только улучшает прорастание и рост *Avena sativ*, но и способствует снижению содержания меди в зеленой массе на 89,17% при добавке ЗК 10% в почвосмеси.

Анализ изотермы десорбции показал, что с поверхности насыщенного зоокомпоста высвобождается лишь около 6,6% (при pH 7,5) связанных ионов  $Cu^{2+}$  (0,03336 ммоль/г от максимальной сорбционной ёмкости 0,5035 ммоль/г), что свидетельствует о прочном и преимущественно необратимом характере их связывания с сорбентом. Внесение ЗК в дозе 15 г/дм<sup>3</sup> способствует увеличению буферной емкости почвы на 27,3% (с 17,41 до 22,17 ммоль- экв/100 г) по сравнению с контролем.

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть **рекомендованы** для внедрения на сельскохозяйственных предприятиях и для рекультивации загрязненных территорий; в учебном процессе высших учебных заведений при подготовке студентов направлений «Природообустройство и водопользование», «Техносферная безопасность».

**Перспективы дальнейших исследований** целесообразно рассматривать в области коллоидно-химических процессов, связанных с углубленным изучением механизмов взаимодействия ЗК с многокомпонентными загрязнителями, модификацией его структуры, а также анализом долгосрочной стабильности хелатных комплексов в различных почвенно-климатических условиях.

### Список литературы

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 2004. – 464 с.
2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
3. Войткевич Г.В., Воронин А.А. Основы коллоидной химии. – М.: Лань, 2008. – 368 с.
4. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб.: Университет ИТМО, 2019. – 138 с.
5. Малинская В.П., Ахметханов Р.М. Получение и свойства коллоидных растворов. – Уфа: [б.и.], 2011. – 120 с.
6. Карбаинова С.Н. Коллоидная химия: учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 112 с.
7. Шильников И.А., Лебедева-Верба М.П. Физико-химия дисперсных систем. – М.: КолосС, 2007. – 336 с.
8. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физико-химических свойств почв и грунтов: учебное пособие. – 2-е изд. – М.: Высш. школа, 1973. – 399 с.
9. Орлов Д.С. Почвоведение: учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
10. Роде А.А. Основы учения о почвенной влаге. – Л.: Гидрометеиздат, 1965. – 287 с.
11. Ковда В.А. Основы учения о почвах. Т. 1. – М.: Наука, 1973. – 447 с.
12. Зонн С.В. Химия почв. – М.: МГУ, 2010. – 312 с.
13. Горбунов Н.И. Коллоидная химия почв. – М.: Наука, 1974. – 312 с.
14. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Теория устойчивости коллоидов. – М.: Наука, 1986. – 215 с.

15. Гедройц К.К. Учение о поглотительной способности почв. – М.: Сельхозгиз, 1955. – 268 с.
16. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. – М.: МГУ, 1998. – 272 с.
17. Середина В.П., Спирина В.З. Показатели и методы оценки кислотно-основных и катионообменных свойств почв: учебное пособие. – М.: КолосС, 2008. – 120 с.
18. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
19. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 1991. – 148 с.
20. Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Химия почв. – М.: Высшая школа, 2005. – 557 с.
21. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
22. Коллоидные системы [Электронный ресурс] // Учебно-методический комплекс по агропочвоведению. – URL: [http://www.kgau.ru/distance/2013/a2/010/02\\_02.html](http://www.kgau.ru/distance/2013/a2/010/02_02.html) (дата обращения: 24.04.2025).
23. Черных Н.А., Баева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник РУДН. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 1. – С. 125–132.
24. ГОСТ Р 70281-2022. Охрана окружающей среды. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения: утв. 14.10.2022: введ. 01.01.2023. – М.: Стандартинформ, 2022.
25. Алборов И.Д., Мадаева М.З., Сосунова О.Д. Загрязнение почв в районе добычи полиметаллических геоматериалов и их влияние на растительные сообщества // Экология и промышленность России. – 2009. – № 6. – С. 54–56.

26. Безуглова О.С., Орлов Д.С. Биогеохимия. – Ростов н/Д: Феникс, 2000. – 320 с.
27. Селюкова С.В. Тяжелые металлы в агроценозах // Достижения науки и техники АПК. – 2020. – № 8. – С. 50–54.
28. Свергузова С.В. Ремедиация почв, загрязненных ионами  $Cd^{2+}$ , зоокомпостом после культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, Е.А. Пендюрин, Ж.А. Сапронова, **И.В. Бомба** // Chemical Bulletin. – 2021. – Т. 4, № 3. – С. 34–45.
29. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высш. шк., 1999. – 297 с.
30. Нефьодова О.О. Влияние соединений кадмия и свинца на морфогенез внутренних органов в онтогенезе / Нефьодова О.О., Задесенец И.П., Гальперин А.И. // Вестник проблем биологии и медицины. – 2017. – Т. 3, № 4 (141). – С. 61–66.
31. Сладкова Н.А. Распределение цинка и кадмия в системе торфяная почва - растение под влиянием фосфорных и калийных удобрений: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Санкт-Петербург-Пушкин: Агрофиз. науч.-исслед. ин-т, 2016. – 22 с.
32. Федорова Е.А., Маскаева Л.Н., Маркова В.Ф., Бахтеева С.А., Юсупова Р.А. Равновесия в системе  $ZnCl_2-H_2O-NaOH$  по данным потенциометрического титрования и выбор условий гидрохимического синтеза плёнок  $ZnS$  и  $ZnSe$  // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93, № 1. – С. 100–108.
33. Ковальский В.В. Биогеохимия элементов: в 2 т. Т. 2. – М.: Наука, 1974. – 392 с.
34. Будников Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 5. – С. 23–29.

35. Sverguzova S.V. Extraction of  $Zn^{2+}$  Ions from Aqueous Environment with Zoo Compost of Black Soldier Fly / S.V. Sverguzova, **I.V. Bomba**, E.A. Pendyurin // Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 147. – P. 337–43.
36. Гундарева А.Н. Биогенная миграция меди, цинка и марганца в наземных экосистемах Астраханской области: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Астрахань: АГТУ, 2006. – 24 с.
37. Свергузова С.В. Сорбционная активность зоокомпоста по отношению к ионам меди  $Cu(II)$  / С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, Ж.А. Сапронова, **И.В. Бомба**, С.Е. Спесивцева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, № 6. – С. 1051–1059.
38. Касимов Н.С. Технофильность химических элементов в начале XXI века / Касимов Н.С., Власов Д.В. // Вестник Московского университета. Серия 5. География. – 2012. – № 1. – С. 17–24.
39. Лукин С.В. Мониторинг содержания микроэлементов Zn, Cu, Mo, Co, Pb, Cd, As, Hg в пахотных чернозёмах юго-запада Центрально-Чернозёмной зоны // Агрохимия. – 2012. – № 11. – С. 52–59.
40. Лукин С.В. Динамика основных агрохимических показателей плодородия почв Центрально-Чернозёмных областей России // Агрохимия. – 2011. – № 6. – С. 11–18.
41. Хижняк Р.М. Цинк в черноземах Белгородской области // Достижения науки и техники АПК. – 2014. – № 4. – С. 29–32.
42. Бударина, В. А., Игнатенко, И. М., & Косинова, И. И. (2023). Особенности загрязнения почв и грунтов сельских поселений центральной части Белгородской области тяжелыми металлами. Вестник ВГУ. Серия: Геология, (4), 113-121.
43. Четверикова Н.С., Марциневская Л.В. Кадмий в агроландшафтах лесостепной зоны ЦЧО // Достижения науки и техники АПК. – 2013. – № 7. – С. 69–70.

44. Sposito G. The Environmental Chemistry of the Elements. – Academic Press, 1981. – 248 p.
45. Хазиев Ф.Х. Системно-экологический анализ ферментативной активности почв. – М.: Наука, 1982. – 204 с.
46. Корнейко Н.И., Поддубный А.С. Программа известкования кислых почв Белгородской области // Достижения науки и техники АПК. – 2012. – № 12. – С. 17–19.
47. Четверикова Н.С. Динамика плодородия пахотных черноземов лесостепной зоны ЦЧО // Достижения науки и техники АПК. – 2014. – № 2. – С. 18–21.
48. Белгородский научно-исследовательский институт сельского хозяйства. Мониторинг плодородия пахотных черноземов Центрально-Черноземного региона: отчет за 1990–2020 гг. – Белгород: БНИИСХ, 2021. – 134 с.
49. Дедов А.В., Смирнова И.П., Козлов В.М. Влияние кислотности почв на доступность макроэлементов в условиях Белгородской области // Почвоведение и агрохимия. – 2018. – № 4. – С. 45–52.
50. Helyar K.R., Porter W.M. Soil Acidification, its Measurement and the Processes Involved // Soil Acidity and Plant Growth / Ed. by A.D. Robson. – Academic Press, 1989. – P. 61–101.
51. Орлов Д.С. Почвоведение: учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
52. Кухаренко А.А. Основы минералогии и геохимии. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1993. – 288 с.
53. Орлов Д.С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот // Научные доклады высшей школы. Биологические науки. – 1977. – № 9. – С. 5–16.
54. Stevenson F.J. Humic Substances in the Environment. – New York: Marcel Dekker, 1972. – 320 p.

55. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. – М.: Изд-во МГУ, 1990. – 332 с.
56. Заварзина А.Г. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с ионами металлов и минеральными компонентами почв: автореф. дис. канд. биол. наук. – М.: б.и., – 2015. – 24 с.
57. Соколова С.А. Определение концентрационных констант устойчивости комплексов ионов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами / Соколова С.А., Цыплаков С.Е., Котов В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, № 2. – С. 162–172.
58. Schnitzer M. Organic matter-metal interactions in soils // *Geoderma*. – 1982. – Vol. 28, № 1. – P. 1–9.
59. Logan E.M. pH effects on metal-humic complexation / Logan E.M., Traina S.J., Street J.J. // *Environmental Science & Technology*. – 1997. – Vol. 31, № 3. – P. 704–710.
60. Bloom P.R., McBride M.B. The role of iron oxidation in ligand exchange reactions // *Soil Science Society of America Journal*. – 1978. – Vol. 42, № 5. – P. 783–788.
61. McBride M.B. Copper and cadmium interactions with humic acid // *Journal of Environmental Quality*. – 1978. – Vol. 7, № 2. – P. 202–207.
62. Gamble D.S. Manganese(II) binding by fulvic acid // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1976. – Vol. 54, № 8. – P. 1239–1245.
63. Stevenson F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. – 2nd ed. – Wiley, 1994. – 512 p.
64. Портнова А.В. Ремедиация почвы, загрязненной тяжелыми металлами, с помощью мелиорантов-стабилизаторов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2009. – 16 с.
65. Piccolo A., Nardi S., Concheri G. Macromolecular Changes of Humic Substances Induced by Interaction with Organic Acids // *European Journal of Soil Science*. – 1996. – Vol. 47, № 3. – P. 319–328.

66. Свергузова С.В., **Бомба И.В.**, Сапронова Ж.А. Сравнение сорбционных свойств зоокомпоста по отношению к ионам  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  // XXI век. Техносферная безопасность. – 2024. – Т. 9, № 2(34). – С. 152–160.

67. ГОСТ 4212-2016. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. – М.: Стандартинформ, 2017. – 18 с.

68. Ушакова Н.А., Павлов Д.С., Правдин В.Г., Кравцова Л.З., Бастраков А.И., Козлова А.А. Пат. 2576200 Рос. Федерация. Способ получения биологически активной кормовой добавки для сельскохозяйственных животных и птицы с пробиотиком и белком насекомых. – № 2014150425/13; заявл. 12.12.2014; опубл. 27.02.2016.

69. Бабаев Н.А., Соколов И.В., Ильин Д.Ю., Бастраков А.И. Пат. 2688315 Рос. Федерация. Способ получения белково-липидной биомассы путем выращивания личинок *Hermetia illucens* на целлюлозосодержащих отходах. – № 2018127886; заявл. 30.07.2018; опубл. 21.05.2019.

70. Пендюрин Е.А., Святченко А.В., Кирюшина Н.Ю. Применение зоокомпоста личинок мухи черная львинка (*Hermetia illucens*) при выращивании огурцов // Вестник ОрелГАУ. 2022. №3 (96).

71. Кирюшина, Н. Ю. Использование ЗК от культивирования личинок мухи «Черная львинка» для извлечения ионов  $Cu^{2+}$  из водных сред / Н.Ю. Кирюшина, **И.В. Бомба**, С.С. Омельянова // Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции, Белгород, 04–08 октября 2022 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 251-255.

72. **Бомба, И.В.** Очистка маслосодержащих сточных вод производства липидного концентрата из личинок мухи *Hermetia illucens* / **И. В. Бомба**, Е. С. Антюфеева, Е. М. Георгиева // Безопасность, защита и охрана

окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования: Сборник докладов Всероссийской научной конференции, Белгород, 11–15 октября 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 76-82.

73. Пендюрин Е.А., Сапронова Ж.А., Токач Ю.Е. Зоокомпост личинок мухи Черная львинка как влагоудерживающий агент в почвах // Природообустройство. – 2023. – № 3. – С. 59–65.

74. Сапронова Ж.А. Зоокомпост личинок мухи *Hermetia illucens* как перспективный материал для поддержания плодородия в почвах / Ж.А. Сапронова, **И.В. Бомба** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья. – Белгород: БГТУ, 2021. – С. 332–335.

75. Сапронова Ж.А. Влияние водных вытяжек зоокомпоста личинок *Hermetia illucens* на прорастание пшеницы / Ж.А. Сапронова, С.В. Свергузова, И.Г. Шайхиев, **И.В. Бомба** // Sciences of Europe. – 2021. – № 71-1(71). – С. 13–18.

76. **Бомба И.В.** Использование зоокомпоста от культивирования личинок мухи «черная львинка» для извлечения ионов железа из водных сред / **И.В. Бомба**, Е. С. Антюфеева, А. В. Матушкина // Образование. Наука. Производство: XIII Международный молодежный форум, Белгород, 08–09 октября 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 1325-1330.

77. Пендюрин Е.А. Зоокомпост – решение проблемы органических отходов и материал для ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами / Е.А. Пендюрин, Л. М. Смоленская, Ж. А. Сапронова, **И.В. Бомба** // Агрохимия. – 2024. – № 2. – С. 79-83. – DOI 10.31857/80002188124020095. – EDN ZCQPDS.

78. Святченко А.В. Исследование стимулирующего действия зоокомпоста культивирования личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia*

*illucens*) на развитие бобовых на примере сои на черноземных почвах / А.В. Святченко, Ж.А. Сапронова, С.В. Свергузова [и др.] // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья. – Белгород: БГТУ, 2021. – С. 362–366.

79. Пендюрин Е.А. Использование зоокомпоста личинок мухи Черная львинка (*Hermetia illucens*) при выращивании томата сорта Сливка медовая / Пендюрин Е.А., Смоленская Л.М., Василенко М.И. // Аграрная наука. – 2021. – № 1. – С. 147–150.

80. Пат. 2775276 Рос. Федерация. Органоминеральное удобрение на основе зоокомпоста личинки мухи Черной львинки. – № 2021134157; заявл. 23.11.2021; опубл. 29.06.2022.

81. Баштовенко К.А., Лоскутов С.И., Рябухин Д.С. Эффективность применения биогумуса личинок мухи черная львинка (*Hermetia illucens*) при прорастании семян зернобобовых культур // Агрохимия. – 2023. – № 10. – С. 53–60.

82. Патент № 2733662 С1 Российская Федерация, МПК С05F 11/00, С05F 3/00, С05G 3/00. Искусственная почвосмесь на основе биокомпоста Черной Львинки: № 2020113764: заявл. 03.04.2020: опубл. 06.10.2020 / Е.А. Пендюрин, **И.В. Бомба**, М. И. Василенко [и др.]; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова".

83. Пендюрин Е.А. Использование зоокомпоста от культивирования личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia illucens*) в почвосмесях / Е.А. Пендюрин, С.В. Свергузова, А.В. Святченко, И.Г. Шайхиев // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья. – Белгород: БГТУ, 2021. – С. 327–332.

84. **Бомба И.В.** Использование зоокомпоста от культивирования личинок мухи "Черная львинка" для извлечения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из водных сред /

**И. В. Бомба, С. В. Свергузова, Ж. А. Сапронова, И. Г. Шайхиев** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов. Международная научная конференция, Алушта-Белгород, 01–05 июня 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 277-280.

85. ГОСТ 4517-2016. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе. – М.: Стандартинформ, 2017. – 24 с.

86. Герасимова Н. С. Фотоколориметрические методы анализа: методические указания / Н. С. Герасимова // Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана. – Москва: Издательство МГТУ имени Н. Э. Баумана, 2010 – 39 с.

87. Миронов И.В. Оптические методы анализа (лабораторные работы): методическое пособие / И. В. Миронов, Е. А. Притчина, Н. Ф. Бейзель, Е. В. Полякова // Министерство образования и науки Российской Федерации, Новосибирский государственный университет. – Новосибирск: гос. ун-т. Новосибирск, 2013.

88. ГОСТ 28268-89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности и влажности устойчивого завядания растений. – М.: Стандартинформ, 1989. – 12 с.

89. ГОСТ Р ИСО 22309-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. – Введ. 2016-09-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – VI, 32 с.

90. ГОСТ Р 8.763-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств

измерений длины в диапазоне  $1 \cdot 10^{-9} \dots 50$  м и длин волн в диапазоне 0,2 ... 50 мкм. – М.: Стандартиформ, 2012. – 14 с.

91. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. – М.: Стандартиформ, 1985. – 8 с.

92. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава. – М.: Стандартиформ, 2015. – 28 с.

93. ГОСТ 32721-2014. Дороги автомобильные общего пользования. Песок природный и дробленый. Определение насыпной плотности и пустотности. – М.: Стандартиформ, 2015. – 12 с.

94. ГОСТ 23740-2016. Грунты. Методы определения содержания органических веществ. – М.: Стандартиформ, 2017. – 12 с.

95. Евтушенко Ю.М. Методы определения функциональных групп в органических соединениях (функциональный анализ) / Евтушенко Ю.М., Иванов В.М., Зайцев Б.Е. – М.: Химия, 1983. – 240 с.

96. Классен В.К. Обработка рентгеновских спектров в среде Windows XP с помощью программы difwin: метод. указания / сост. В.К. Классен [и др.]. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. – 40 с.

97. Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

98. ГОСТ Р 57941-2017. Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Качественный анализ. – М.: Стандартиформ, 2018. – 20 с.

99. Капиллярный электрофорез в экологическом анализе катионов металлов в природных водах // Вода: химия и экология. – 2019. – № 5. – С. 45–52.

100. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности: утв. 1979; введ. 01.01.1981. – М.: Издательство стандартов, 1979.

101. ГОСТ 32471-2013. Карбамид (мочевина). Потенциометрический метод определения буферной емкости: утв. 2013: введ. 01.01.2015. – М.: Стандартиформ, 2013.
102. ГОСТ 8.653.1-2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения дзета-потенциала. Часть 1. Электрокинетические методы. – М.: Стандартиформ, 2017. – 32 с.
103. РД 52.24.516-2006. Массовая концентрация меди и цинка в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом из одной пробы. – М.: [б.и.], 2006. – 38 с.
104. ГОСТ Р 54276-2010. Вода. Методы определения меди. – М.: Стандартиформ, 2011. – 16 с.
105. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / пер. с англ. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
106. Бобылев А.Е. Синтез, структура и функциональные свойства композиционных сорбентов «катионит КУ-2×8 – MeS (Me-Cu(II), Zn, Pb)»: дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург: УрФУ, 2016. – 145 с.
107. Волков И.В. Комплексообразование гуминовых кислот с микроэлементами: методы и подходы / Волков И.В., Поляков Е.В. // Журнал аналитической химии. – 2023. – Т. 78, № 12. – С. 1064–1095.
108. Шаров А.В. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства поверхности различных типов аминированных углей / Шаров А.В., Бикмухаметова Р.Р., Филистеев О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 2. – С. 243–250.
109. Савченко И.А. Новый подход к решению проблемы стандартизации гуминовых кислот / Савченко И.А., Корнеева И.Н., Плаксин Г.В. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 360.
110. Петрова И.Н. Термическая деструкция гумат-металлических комплексов: взаимосвязь структурной устойчивости и термодинамических

параметров / Петрова И.Н., Гордеев А.С. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 4. – С. 612–625.

111. Калинов И.Д. Комплексообразование гуминовых кислот с ионами тяжелых металлов и их термическая стабильность / Калинов И.Д., Федорова О.В. // Химия растительного сырья. – 2020. – № 3. – С. 145–159.

112. Manohara, B. Evaluation of energy dispersive scanning electron microscopy and X-ray fluorescence techniques for analysis of compost quality / B. Manohara, S. L. Belagali // Analytical Methods. – 2017. – Vol. 9, No. 2. – P. 253–258.

113. Liu X. et al. Thermal behavior of humic acid-metal complexes: TGA-FTIR study // Thermochimica Acta. – 2023. – Vol. 721. – Art. 179418.

114. Хилько С.Л. Антиоксидантные свойства гуминовых кислот из бурого угля / Хилько С.Л., Ефимова И.В., Смирнова О.В. // Химия твердого топлива. – 2011. – № 6. – С. 3–8.

115. Сивакова Л.Г. Электрокинетические свойства гуминовых веществ / Ротова Г.М., Лесникова Н.П., Ким Н.М. // Вестник КузГТУ. – 2009. – № 2. – С. 76–80.

116. Войно Д.А. Процесс очистки природных вод от гуминовых веществ с использованием электроразрядного реактора: дис. ... канд. техн. наук. – М.: [б.и.], 2020. – 126 с.

117. Дмитриева Е.Д. Закономерности связывания и детоксикации гуминовыми кислотами неорганических и органических экотоксикантов: автореф. дис. д-ра хим. наук. – Иваново: ИГХТУ, 2022. – 32 с.

118. Ужахова Л.Я. Определение емкости катионного обмена почвы и оценка их плодородия / Ужахова Л.Я., Арчакова Р.Д., Точиев Д.С. // In The World Of Science and Education. – 2025. – № 31. – С. 12–18.

119. Винокуров М.А. Емкость обмена минерального и органического комплексов // Почвоведение. – 1941. – № 5. – С. 32–44.

120. Свергузова С.В. Адсорбция красителя «Бриллиантовый зеленый» ЗК от культивирования личинок мухи «Черная львинка» (*Hermetia illucens*) / С. В. Свергузова, И. Г. Шайхиев, Р. Р. Гафаров, Е.С. Иевлева, **И.В. Бомба** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология: Сборник докладов. Международная научная конференция, Алушта-Белгород, 01–05 июня 2021 года. – Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 51-56.

121. Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие. – М.: РХТУ, 2015. – 132 с.

122. Галимова Р.З., Шайхиев И.Г., Свергузова С.В. Обработка результатов исследования процессов адсорбции с использованием программного обеспечения Microsoft Excel. – Казань-Белгород: БГТУ, 2017. – 60 с.

123. Михеева Е.В. Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Лэнгмюра: методические указания. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 36 с.

124. Подтероб А.П., Кийко Т.Н. Применение адсорбционной модели Фрейндлиха для оценки накопительных свойств некоторых природных сорбентов // Труды БГТУ. – 2009. – № 3. – С. 67–70.

125. Егорова Е.В., Поленов Ю.В. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие. – Иваново: ИГХТУ, 2008. – 84 с.

126. Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления: учеб. пособие. – СПб.: СПбГЭТУ, 2004. – 28 с.

127. ГОСТ 24026-80 Исследовательские испытания. Планирование эксперимента. Термины и определения. – Введ. 1981-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1980. – 15 с.

128. Лопанов А. Н. Математическое планирование эксперимента учебное пособие для магистрантов направления 20.04.01 - Техносферная безопасность профиля "Безопасность технологических процессов и производств" и аспирантов направлений 20.06.01 - Техносферная безопасность профиля "Охрана труда", 08.06.01 - Техника и технологии строительства профиля "Охрана труда" / А.Н. Лопанов, И.А. Иванченко; Министерство образования и науки Российской Федерации, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. — Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. — 94 с.

129. Алексеева Т.А., Виноградова Т.В., Степановских Е.И., Брусницына Л.А. Термодинамика химических систем: учебник. – Екатеринбург: УрФУ, 2024. – 414 с.

130. Смирнова Н.Н., Чухланов В.Ю. Инфракрасная спектроскопия в химии высокомолекулярных соединений: учеб. пособие. – Владимир: ВлГУ, 2021. – 84 с.

131. Ефимова А.И., Зайцев В.Б., Казанцев Д.В., Болдырев Н.Ю. Современная инфракрасная спектроскопия: основы, методы, приборная база. – СПб.: Лань, 2023. – 356 с.

132. Неаман А., Яньез К. Детерминанты фитотоксичности меди в техногенно загрязненных почвах: результаты многолетних исследований // Почвоведение. – 2022. – № 11. – С. 1461–1470.

133. Коротченко И.С., Кириенко Н.Н. Оценка фитотоксичности чернозема выщелоченного, загрязненного медью // Вестник КрасГАУ. – 2014. – № 4. – С. 67–71.

134. Гончарова Е.Н. Основы токсикологии: учебное пособие. – Белгород: БГТУ, 2012. – 150 с.

135. Гусакова, Н.Н. Физико-химические процессы в почвах: методические указания по выполнению лабораторных работ для студентов

направления подготовки 35.03.04 Агрономия / сост. Н.Н. Гусакова. – Саратов: ФГБОУ ВО «Саратовский ГАУ», 2016. – 65 с.

136. Заварзина А.Г., Данченко Н.Н., Демин В.В. Гуминовые вещества - гипотезы и реальность // Почвоведение. – 2021. – № 12. – С. 1449–1480.

137. Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Попов П.Д. Органическое вещество почв и органические удобрения. – М.: МГУ, 1985. – 99 с.

138. Canellas L.P. et al. Humic Acids Interfere with Nutrient Sensing in Plants Owing to the Differential Expression of TOR // Journal of Plant Growth Regulation. – 2018. – Vol. 38. – P. 216–224.

139. Безуглова О.С., Полиенко Е.А., Горовцов А.В. Гуминовые препараты как стимуляторы роста растений и микроорганизмов // Известия ОГАУ. – 2016. – № 4(60). – С. 45–55.

140. Orlov D.S. Humic Substances of Soils and General Theory of Humification. – Oxford & IBN Publishing, 1995. – 323 p.

141. Шамардина Ю.А. Агроэкологические аспекты применения биологических препаратов на основе гуминовых кислот при возделывании ячменя в условиях Центрального Черноземья: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Курск, 2006. – 19 с.

142. Якименко О.С., Терехова В.А. Гуминовые препараты и проблема оценки их биологической активности для целей сертификации // Почвоведение. – 2011. – № 11. – С. 1334–1343.

143. ГОСТ Р 70210-2022. Топливо твёрдое минеральное. Методы определения выхода гуминовых кислот. – М.: Стандартинформ, 2023. – 16 с.

144. Пат. 2246469 Рос. Федерация. Способ выделения гумусовых кислот из сапропеля. – № 2003111182/12; заявл. 18.04.2003; опубл. 10.02.2005.

145. Платонова Д.С. Закономерности сорбции ионов тяжелых металлов и органических веществ модифицированным органоминеральным сорбентом на основе сапропеля: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Иваново, 2019. – 18 с.

146. Савченко И.А. Спектроскопическое исследование гуминовых веществ сапропеля Омского Прииртышья / Савченко И.А., Корнеева И.Н., Лукша Е.А. // Омский научный вестник. – 2012. – № 2(114). – С. 114–117.
147. Хатамов С.Р. Эффективность применения минеральных удобрений и органоминерального компоста под озимую пшеницу // Масличные культуры. – 2019. – Вып. 1(177). – С. 77–81.
148. Карасева О.В. Эффективность применения компоста многоцелевого назначения в севообороте в различных ландшафтных условиях / Карасева О.В., Иванов Д.А., Рублюк М.В. // Земледелие. – 2020. – № 5. – С. 28–31.
149. Белюченко И.С. Роль сложного компоста в биологическом круговороте элементов и веществ и устойчивости агроландшафтов // Научный журнал КубГАУ. – 2014. – № 101(07). – 32 с.
150. Romano N. et al. Dietary Inclusions of Exuviae from Black Soldier Fly (*Hermetia Illucens*) Pupae on Growth Performance. // SSRN Electronic Journal. – 2024.
151. ГОСТ Р ИСО 18763-2019. Качество почвы. Определение токсического воздействия загрязняющих веществ на всхожесть и рост на ранних стадиях высших растений. – М.: Стандартинформ, 2019. – 20 с.
152. ПНД Ф Т 14.1:2:4.12-06. Методика определения острой токсичности по смертности дафний. – М.: ФГУП «ФЦАО», 2006. – 38 с.
153. **Бомба И.В.** Исследование токсического действия зоокомпоста культивирования мухи «Черная львинка» на *Daphnia magna* / **Бомба И.В.**, Свергузова С.В., Михнев В.И. // Современные технологии в области защиты окружающей среды. – Казань, 2023. – С. 574–578.
154. Вершкова Л.В. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба / под общ. ред. Л.В. Вершкова [и др.]. – М.: Госкомэкология РФ, 1999.

155. Гребенщиков С.Э. Методы определения экономического ущерба от загрязнения окружающей среды // Финансовый вестник. – 2014. – № 7. – С. 35–41.
156. Порфирьев Б.Н., Сигова М.В., Ключников И.К. Зеленая экономика и зеленые финансы: учебное пособие. – СПб.: Международный банковский институт, 2018. – 327 с.
157. Посталовская О.А. Экологическая политика: теория и социально-политическая практика. – Минск: РИВШ, 2020. – 144 с.
158. Дегтярь А.В., Григорьева О.И., Татаринцев Р.Ю. Экология Белогорья в цифрах. – Белгород: КОНСТАНТА, 2016. – 122 с.
159. Правительство Белгородской области. Государственный доклад об экологической ситуации в Белгородской области в 2020 году. – Белгород, 2021. – 84 с.
160. Гончарова Е.Н. Выращивание Горчицы белой с использованием фитостимулятора из зоокомпоста / Гончарова Е.Н., Василенко М.И., Кузнецова О.И. // Инновации в АПК. – 2020. – № 4(28). – С. 137–144.
161. Василенко М. Характеристики зоокомпоста промышленного культивирования личинок *Hermetia Illucens* как органического удобрения / Василенко М., Гончарова Е., Пендюрин Е. // Annali d'Italia. – 2020. – № 11-2. – С. 7–10.
162. Марченко Н.М., Личман Г.И., Шебалкин А.Е. Механизация внесения органических удобрений. – М.: Агропромиздат, 1990. – 207 с.
163. РД-АПК 1.10.15.02-17. Методические рекомендации по технологическому проектированию систем удаления и подготовки к использованию навоза и помёта. – М.: Минсельхоз России, 2017. – 102 с.
164. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – М.: Стандартинформ, 1983. – 10 с.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2733662

ИСКУССТВЕННАЯ ПОЧВОСМЕСЬ НА ОСНОВЕ  
БИОКОМПОСТА ЧЕРНОЙ ЛЬВИНКИ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2020113764  
 Приоритет изобретения 03 апреля 2020 г.  
 Дата государственной регистрации в  
 Государственном реестре изобретений  
 Российской Федерации 06 октября 2020 г.  
 Срок действия исключительного права  
 на изобретение истекает 03 апреля 2040 г.

Руководитель Федеральной службы  
 по интеллектуальной собственности

*Г.П. Ивлиев* Г.П. Ивлиев



УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «ЮЮБА»

Д.Е. Грибинюк

2025 год



## АКТ

**принятия к внедрению способа ремедиации нарушенных территорий зоокомпостом  
промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens***

Комиссия в составе: генерального директора «ООО ЮЮБА» Грибинюка Д.Е., ведущего инженера-эколога Токач Ю.Е., и представителей Белгородского государственного технологического университета В.Г. Шухова: зав. кафедрой, д.т.н., проф., Сапроновой Ж.А., ст. преп., Бомбы И.В., составили настоящий акт о результатах полупромышленных испытаний сорбента на основе зоокомпоста – отхода промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens*, для ремедиации почв от ионов меди и восстановлению их плодородия на участке по адресу: 308020 Белгородская обл., г. Белгород, ул. Пушкарная, 62.


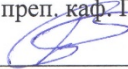
Зоокомпост содержит гуминовые вещества, до 15% карбонатов и микроэлементы (кальций, калий) и нейтрализующие кислотность и улучшающие структуру грунта. Экономическая выгода технологии проявляется в снижении себестоимости производства по сравнению с минеральными удобрениями и повышении урожайности культур. Технология предусматривает: предварительную сушку зоокомпоста до влажности < 10%, измельчение сорбента до фракции 2–4 мм, равномерное распределение зоокомпоста в верхний слой почвы (0–30 см) с последующим перемешиванием. Испытания проводились на участке площадью 1 га с исходной концентрацией  $\text{Cu}^{2+}$  52 мг/кг. Дозировка сорбента составила 1,5–2 т/га. Контроль эффективности осуществлялся методом атомно-абсорбционной спектрометрии с отбором проб до обработки и через 1, 3, 6 месяцев после внесения сорбента.

Через 6 месяцев испытаний зафиксировано снижение концентрации меди до 14,8 мг/кг (71,5%), при этом сорбент продемонстрировал стабильность без вымывания в грунтовые воды. Отмечено комплексное улучшение агрохимических свойств почвы: содержание гумуса увеличилось с 5,8% до 7,2%, ёмкость катионного обмена (ЕКО) возросла с 7 до 11 мг-экв/100 г почвы, а показатель рН стабилизировался в пределах 6,1–6,7, что свидетельствует о снижении кислотности. По итогам испытаний комиссия пришла

к выводу, что зоокомпост эффективен для ремедиации почв в полупромышленных условиях. Рекомендовано проведение полномасштабных испытаний на площади 10 га, оптимизация дозировки для кислых почв ( $\text{pH} < 5,5$ ) и ежемесячный мониторинг вторичного загрязнения.

Результаты испытаний подтверждены протоколами лабораторных анализов № 78–83 от «25» апреля 2025 г. выполненными с использованием методов атомно-абсорбционной спектрометрии, схемой участка с точками отбора проб и отчетом о состоянии почв включающим динамику изменения ключевых агрохимических показателей.

от ООО «ЮЮБА»  
директор  
  
Д.Е. Грибинюк  
ведущий инженер-эколог  
  
Токач Ю.Е.

от БГТУ им. В.Г. Шухова  
зав. каф. ПЭ  
  
Ж.А. Сапронова  
Ст. преп. каф. ПЭ  
  
И.В. Бомба

УТВЕРЖДАЮ

гл. инженер ООО «БИ-ОРЕСУРС»

И.В. Морозов

2025 год



## АКТ

**о результатах полупромышленных испытаний зоокомпоста промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens* в качестве фитостимулятора на основе гуминовых кислот**

Комиссия в составе: главного инженера «ООО БИ-ОРЕСУРС» Морозова И.В. и представителей Белгородского государственного технологического университета В.Г. Шухова: зав. кафедрой, д.т.н., проф., Сапроновой Ж.А., ст. преп., Бомбы И.В., составили настоящий акт о результатах полупромышленных испытаний фитостимулятора на основе зоокомпоста – отхода промышленного культивирования личинок мухи *Hermetia illucens*, для повышения продуктивности сельскохозяйственных культур на опытных участках «ООО БИ-ОРЕСУРС».

В результате испытаний, проведенных на закрытом грунте на таких культурах, как овес (*Avena sativa*) и озимая пшеница (*Triticum aestivum*) были зафиксированы значительные положительные эффекты от применения фитостимулятора ЗК: увеличилась всхожесть семян овса – до 64%, рост растений по показателям высоты и биомассы стабильно превышал контрольные значения в 2–3 раза; линейный рост проростков озимой пшеницы под действием вытяжки ЗК показали выраженный стимулирующий эффект: к 14-му дню эксперимента превышение длины проростков над контролем составляет в среднем 36-41%.

Эффективность зоокомпоста в составе субстратов подтвердилась при замене 20% торфа на зоокомпост при выращивании листовых овощей, что привело к увеличению биомассы сеянцев на 31%, площади листовой поверхности на 37% и числа листовых пластин на 14% без каких-либо фитотоксических проявлений. С агрохимической точки зрения зоокомпост показал себя как высокоэффективное средство питания: по действию азота он был приближен к нитрату аммония, а при эквивалентной дозе внесения (30 кг N/га).

По итогам полупромышленных испытаний установлено, что зоокомпост является перспективным материалом для использования в качестве фитостимулятора. Рекомендовано проведение полномасштабных испытаний на основных сельскохозяйственных культурах, оптимизация рецептур водных вытяжек для различных

культур и ежесезонный мониторинг агрохимических показателей почвы. Результаты испытаний подтверждены протоколами лабораторных анализов № 40–45 от «10» сентября 2025 г. выполненными с использованием стандартных биометрических и агрохимических методов, фотодокументацией хода экспериментов и отчетом о продуктивности роста сельскохозяйственных культур.

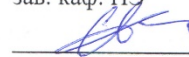
от ООО «БИ-ОРЕСУРС»

главный инженер

 И.В. Морозов

от БГТУ им. В.Г. Шухова

зав. каф. ПЭ

 Ж.А. Сапронова

Ст. преп. каф. ПЭ

 И.В. Бомба

«УТВЕРЖДАЮ»

директор химико-технологического

института БГТУ им. В.Г. Шухова

д-р техн. наук, профессор

Р.Н. Ястребинский



«20» 01 2026 г.

Акт

**внедрения результатов исследований по способу ремедиации нарушенных территорий зоокомпостом культивирования личинок мухи *Hermetia illucens***

**Комиссия в составе:**

- заведующий кафедрой промышленной экологии – д-р техн. наук, доц. Сапронова Ж.А.
- профессор кафедры промышленной экологии – д-р техн. наук, проф. Свергузова С.В
- доцент кафедры промышленной экологии – канд. техн. наук, доц. Токач Ю.Е.

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований по возможности стабилизации ионов тяжелых металлов отходом промышленного культивирования личинок мухи «Черная ляминка» (*Hermetia illucens*) – зоокомпостом, полученные старшим преподавателем кафедры промышленной экологии Бомбой Ильей Васильевичем внедрены в учебный процесс кафедры промышленной экологии при изучении таких дисциплин как, «Мелиорация, рекультивация и охрана земель», «Научно-исследовательская работа в семестре», при подготовке дипломных работ по направлениям 20.03.01, 20.03.02, 20.04.02.

Заведующий кафедрой  
промышленной экологии

Ж.А. Сапронова

Профессор кафедры  
промышленной экологии

С.В. Свергузова

Доцент кафедры  
промышленной экологии

Ю.Е. Токач