



<https://doi.org/10.15407/scin16.03.069>

А.В. ХОХЛОВ, Л.Й. ХОХЛОВА, М.В. ТИТАРЕНКО
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ. 03164, Україна,
+380 44 594 0139, ispe@ispe.kiev.ua

РОЗРОБКА БІОСОРБЦІЙНИХ КОМПОЗИТІВ ДЕСТРУКТИВНОГО ТИПУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ҐРУНТІВ, ЗАБРУДНЕНИХ ПЕСТИЦИДАМИ

Вступ. Зниження рівня забруднення ґрунту пестицидами є однією з важливих проблем захисту навколишнього середовища, одним зі шляхів вирішення якої є біоремедіація ґрунтів, зокрема створення біосорбційних комплексів, в яких мікроорганізми-деструктори закріплюються на сорбційно активних щодо забруднювача носіях.

Проблематика. Зважаючи на інтенсивність ведення господарювання в Україні та наявний рівень забруднення ґрунтів, важливими є розробка та впровадження новітніх технологій очищення й відновлення забруднених агрохімікатами ґрунтів.

Мета. Дослідження фізико-хімічних, сорбційних та деструктивних (щодо пестицидів) властивостей біологічно модифікованих сорбентів на основі рослинних матеріалів для очищення ґрунтів від забруднених пестицидами. Детоксикація накопичених пестицидів у ґрунтах з метою їх відновлення, підвищення продуктивності та подальшого отримання високоякісної та екологічно безпечної аграрної продукції.

Матеріали та методи. Визначення кількості пестицидів у ґрунті здійснювали методом високоефективної рідинної хроматографії; виділення мікроорганізмів, потенційних деструкторів пестицидів, виконували методом накопичувальних культур з ґрунтів (чорноземів), забруднених пестицидами.

Результати. Створено біосорбційний детоксикант деструктивного типу на основі рослинних матеріалів для знешкодження пестицидів різного хімічного складу. Визначено оптимальні умови модифікування спеціалізованих біосорбційних комплексів деструктивної дії щодо пестицидів. Розроблено технологію виготовлення та застосування біосорбційного препарату-детоксиканту та відпрацьовано технологічний процес його виготовлення.

Висновки. Випробування на дослідно-промисловій ділянці показали високу ефективність дії біосорбційного композиту для очищення ґрунтів від накопичення пестицидів, що вказує на перспективність його застосування в аграрному секторі.

Ключові слова: пестициди, рослинні відходи, біосорбційний композит, мікроорганізми-деструктори, знешкодження.

Цитування: Хохлов А.В., Хохлова Л.Й., Титаренко М.В. Розробка біосорбційних композитів деструктивного типу для очищення ґрунтів, забруднених пестицидами. *Наука innov.* 2020. Т. 16, № 3. С. 69–80. <https://doi.org/10.15407/scin16.03.069>

Зниження рівня забруднення ґрунтів пестицидами різного хімічного складу є однією з важливих проблем захисту навколишнього середовища. Зростання масштабів застосування пестицидів, зокрема гербіцидів, в усьому світі ставить перед дослідниками важливе завдання розробки ефективних заходів попередження наслідків інтенсивної хімізації в агропромисловому комплексі. На всіх рівнях виробництва, транспортування, застосування, зберігання та утилізації пестициди забруднюють навколишнє середовище. Спеціальними дослідженнями було показано, що в деяких регіонах України небезпека забруднення ґрунтів внаслідок хімізації землеробства, накопичення пестицидів у ґрунті після функціонального застосування, взаємодія їх з ґрунтовою мікрофлорою, може бути вищою, ніж забруднення викидами промислових підприємств [1–3]. Широкий спектр отрутохімікатів і добрив, що використовуються, не дозволяє провести повний хімічний аналіз забрудненого ґрунту та поверхневих вод. Враховуючи встановлений факт позитивного зв'язку між мутагенною активністю хімічних сполук, виявленої на тест-системах мікроорганізмів і гідробіонтів, очевидно є небезпека забруднення ґрунту. Ґрунт переважно виступає як накопичувач пестицидів, де вони розкладаються і звідки постійно переміщуються в рослини та навколишнє середовище, де деякі з них можуть циркулювати тривалий час після внесення. Пестициди в ґрунті знаходяться під впливом зовнішніх факторів, частина з яких визначають їх поведінку, перетворення і, нарешті, мінералізацію. Тип і швидкість перетворень залежить від хімічної структури діючої речовини, її стійкості, складу та хімічних властивостей ґрунтів. Ґрунт, забруднений пестицидами, є цілком реальною небезпекою навколишнього середовища та здоров'я людини.

Забруднення довкілля хімічними сполуками, які використовуються в землеробстві, є однією з актуальних проблем сучасності. Гостро постає проблема та рекомендацій з очищен-

ня ґрунтів від пестицидів та нівелювання їхньої дії на рослини.

Для очистки ґрунтів, забруднених фосфор-органічними і метилкарбаматними інсектицидами та фенокси- і динітроаніліновими гербіцидами на рівнях, що не перевищують 20 мг/кг, перспективним є спосіб компостування ґрунту разом із залишками рослин, опалим листям тощо. З метою відновлення ґрунтів та детоксикації накопичених в них пестицидів все більшого поширення набуває застосування біотехнологічних методів, що передбачають інтродукцію в природні екосистеми мікроорганізмів-деструкторів пестицидів. В низці робіт [4, 5] підкреслюється важливе значення ґрунтових мікроорганізмів в розкладанні пестицидів. Доведено, що практично всі хімічні сполуки, що застосовуються як пестициди, утилізуються мікроорганізмами. Виділено значну кількість штамів грибів, бактерій, актинобактерій та водоростей, що перетворюють ці речовини до нетоксичних сполук. Переваги використання біологічних методів дезактивації пестицидів над фізико-хімічними обумовлені тим, що мікроорганізми мінералізують пестициди та інші продукти органічного синтезу в природному циклі кругообігу речовин без негативного впливу на екосистему.

Здатність одного окремо взятого мікроорганізму розкласти ту чи іншу органічну сполуку лімітується індивідуальним генетичним комплексом. Природна популяція бактерій є генетично гетерогенною та щодо ксенобіотиків проявляється на рівні штаму. Метаболічні можливості природної популяції значно вищі, ніж в окремо взятого мікроорганізму [6, 7]. Сукупна діяльність мікроорганізмів консорціуму дає змогу довести до повної мінералізації будь-які органічні сполуки, тоді як цього не може зробити жодна популяція одного виду мікроорганізмів [8–10]. Існують відомості про різноманітні біологічні препарати для деструкції пестицидів [11–12], розроблено та застосовуються рідкі мікробні препарати для знешкодження пестицидів у ґрунті [9, 10].

Метод біодеградації забруднювача шляхом використання мікроорганізмів-деструкторів, як у вільному стані, так й іммобілізованих на поруватому носії, є найбільш доцільним для зниження рівня забруднення ґрунтів [13]. Відомим вже є засіб очищення ґрунтів від пестицидів застосуванням деструктивного мікробного препарату на основі суміші біологічно активного ґрунту та соломи [14]. Іммобілізація мікробних клітин-деструкторів забруднення на поверхні сорбційного носія підвищує ефективність біотехнологічних процесів. Метод адсорбції на поверхні сорбенту є одним з найбільш простих та поширених засобів іммобілізації мікробних клітин. Перспективними сорбентами для використання їх як носія мікробних клітин є вуглецеві сорбенти, як окремо, так і в комплексі з певними мінеральними та рослинними сорбційними матеріалами. Сорбенти-носії повинні володіти високою хімічною стійкістю, механічною міцністю та достатньою проникністю для субстратів, біологічною сумісністю та технологічністю. Актуальним для детоксикації ґрунтів, які забруднені пестицидами різного хімічного складу, є створення біосорбційних комплексів широкого спектру дії на основі матеріалів неорганічного й рослинного походження та природного консорціуму мікроорганізмів-деструкторів. Перспективним напрямком є розробка біосорбційних композитів, в яких мікроорганізми-деструктори закріплюються на носіях сорбційно-активних до забруднювача та мікроорганізмів. Створення таких препаратів на основі сорбентів-носіїв різного походження та фізико-хімічних властивостей з іммобілізованими мікроорганізмами-деструкторами пестицидів потребує дослідження взаємозв'язку сорбційного зв'язування та деструктивної спроможності комплексу.

Біосорбційні композити на основі рослинних сорбційних матеріалів та адаптованої природної асоціації мікроорганізмів-деструкторів є ефективними для знешкодження пестицидного забруднення ґрунтів. Крім того, по-

вернення мікробного комплексу в природне середовище надає йому селективних переваг. Отже, проведення досліджень з розробки та застосування на практиці біосорбційного комплексу для очищення ґрунту від пестицидів є надзвичайно важливим.

Пошук оптимальних методів аналізу пестицидів — одна з найважливіших проблем аналітичної хімії. З сучасних позицій до зазначених методів, в першу чергу, відносять капілярну газову хроматографію (ГХ), високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ), тонкошарову хроматографію (ТШХ) та капілярний електрофорез (КЕ). Ці методи мають високу роздільну здатність, що необхідно при аналізі багатокомпонентних зразків, і високу чутливість, що дозволяє визначати пестициди в незначних концентраціях — до 1 мкг/дм^3 і нижче. У дослідженні було застосовано метод високоефективної рідинної хроматографії як найбільш ефективний метод аналізу.

Біодеструктивну спроможність біосорбційного композиту з іммобілізованими мікроорганізмами-деструкторами пестицидів контролювали за зниженням концентрації забруднюючої речовини (пестициду) та накопиченням біомаси в тест-системі. Сиру біомасу визначали після осадження клітин центрифугуванням, після чого визначали суху біомасу відмитих клітин.

Виділення мікроорганізмів, потенційних деструкторів пестицидів, здійснювали методом накопичувальних культур з ґрунтів (чорноземів), забруднених пестицидами, із зразків, відібраних з поля діяльності агрофірм, де тривалий час застосовували пестициди. Крім того, як було зазначено, внесення мікробного комплексу в природне середовище надає йому селективних переваг. Відомо, що в присутності забруднювача (пестициду) у ґрунті шляхом вибіркового пригнічення виживають тільки найбільш стійкі до нього популяції. Експерименти проводили на мінеральному середовищі складу (г/л): K_2HPO_4 — 0,5; NaNO_3 — 0,5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 0,5; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,2;

$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,01$; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 0,01$ в дистильованій воді. Як єдине джерело вуглецю та енергії використовували пестициди: «Бетанес» (Україна) (діюча речовина фенмідіфам); «Карібу» (Україна) (діюча речовина трифлуорсульфурон-метил); «Пірамін-турбо» (Швеція) (діюча речовина хлоридазон); «Нурел-Д» (Україна) (діюча речовина хлортефіс циперметрин); ПХБ (діюча речовина поліхлорований біфеніл).

Кожен зразок забрудненого ґрунту вносили в колбу, що містила поживне середовище та пестицид, і в умовах перемішування при температурі 25–30 °С проводили вирощування мікроорганізмів. Надалі культуральну рідину (КР) пересівали в свіже середовище того ж складу та проводили повторне культивування в присутності пестициду. Після вирощування суміш мікробних клітин висівали на щільні поживні середовища (на основі агар-агару), які використовували в подальших дослідках для іммобілізації мікроорганізмів-деструкторів (МОД) на поверхні сорбенту-носія. Окремі представники мікробного консорціуму мали різну здатність до розкладання пестицидів на різних стадіях дозрівання культури, що забезпечує стабільну ефективність препарату протягом тривалого часу. Експериментально при видовому аналізі одержаної культури мікроорганізмів (МО) встановлено, що основними видами є *Sporocytophaga myxococcoides*, *Sorangium cellulosum*, *Cellovibrio mixtus genomic*, *Trichoderma viride*, а також супутні їм гетеротрофні бактерії *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus megaterium*.

Дослідження процесу деструкції пестицидів вивчали на забруднених ґрунтах та у водному середовищі при внесенні мікроорганізмів-деструкторів у вигляді культуральної рідини та іммобілізованих на сорбенті. Підбір носія мікроорганізмів-деструкторів здійснювали згідно з вимогами: матеріал повинен мати поглинальну здатність до забруднювача (пестициду), бути сприятливим середовищем для життєдіяльності мікроорганізмів та являти собою

потенційне джерело органічного добрива для ґрунту.

Для створення комплексного біосорбційного матеріалу було досліджено матеріали різного типу: каолінова глина, цеоліти, бентоніти, глауконіти, вермикуліти, туфи різних родовищ, силікагелі, вугілля та рослинні сорбенти (торф, подрібнена солома пшениці та вівса, буряковий жом, багаса — відходи цукрового сорго). В таблиці 1 наведено структурно-сорбційні характеристики носія для іммобілізації мікроорганізмів-деструкторів пестицидів.

Відповідно до отриманих показників, кращі структурні характеристики має мінеральний носій силікагель, тоді як кращу поглинальну здатність до пестицидів мають носії на основі рослинної сировини. Такий сорбент-носії МО має спрямовану адсорбційну здатність та є біосумісним. Крім того, зазначені матеріали є екологічними та технологічними. Іммобілізація на поверхні сорбенту мікроорганізмів-деструкторів забруднення дає змогу одержати сорбуючий матеріал біодеструктивного типу. Поглинальну здатність сорбенту-носія перевіряли на суміші пестицидів у вигляді водної емульсії пестицидних препаратів концентрацією 1 мг/л.

Для одержання біосорбційного комплексу важливим показником є не тільки здатність сорбційного матеріалу до фізико-хімічної сорбції забруднювача, а й здатність до іммобілізації на своїй поверхні активних мікроорганізмів-деструкторів забруднювача. На відміну від бактеріальних препаратів, отриманих за допомогою закріплення мікроорганізмів на нейтральних сорбентах синтетичного або мінерального походження, іммобілізація МО-деструкторів на поверхні матеріалів сорбційно активних до забруднювача має певні переваги щодо ефективності їхньої деструктивної дії. Крім того, ефективність таких біосорбційних комплексів залежить від фізико-хімічних параметрів біотехнологічного процесу (рН, температури, концентрації різних іонів, тиску), які по-

винні відповідати оптимальним умовам життєдіяльності іммобілізованих мікроорганізмів.

Досліджено взаємозв'язок сорбційного зв'язування та деструктивної спроможності комплексу. Поверхня або частина поверхні, що утримує клітини МО, вільно «омивається» зовнішнім середовищем (рідким або газоподібним), при цьому споживання субстратів і виділення продуктів життєдіяльності мікроорганізму визначаються переважно біологічними факторами, а саме функціональними можливостями конкретного біокомплексу. Між зовнішнім середовищем і клітиною, в результаті іммобілізації останньої, з'являється шар матеріалу-носія і обмін речовин клітина-середовище здійснюється через цей шар, де відбувається дифузійно-контрольований транспорт поживних речовин і відведення метаболітів. В такому випадку властивості носія (наприклад, його пористість, заряд, гідрофільність) можуть значною мірою позначатися на властивостях іммобілізованого біокомплексу, поліпшуючи потенційні можливості мікроорганізму.

У випадку адсорбційної іммобілізації використовується природна здатність багатьох

мікроорганізмів закріплюватися на різноманітних носіях і продовжувати свою життєдіяльність в такому нерухомому стані. При цьому технологія штучної іммобілізації передбачає найчастіше просто пропускання суспензії клітин через ємність з сорбентом.

Адсорбційні методи іммобілізації належать до найбільш простих і «природних». У природі майже завжди мікроорганізми і їхні асоціати існують не в ізолюваній (вільній) формі, а в адсорбованому стані. У дослідженні було обрано саме такий спосіб іммобілізації. Різноманітність властивостей поверхні сорбентів і клітин обумовлює різні механізми адсорбційної взаємодії та різні типи сил адгезії. Адгезія клітин на сорбенті визначається наступними чинниками:

- 1) створенням хімічних зв'язків між поверхнями клітини і адсорбенту (хемосорбція);
- 2) іонними взаємодіями, утворенням іонних пар і триплетів;
- 3) електростатичними (неіонними) взаємодіями заряджених поверхонь клітин і адсорбенту;
- 4) силами Ван-дер-Ваальса (взаємодія диполь-диполь, диполь-наведений диполь);

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики сорбційної матриці для іммобілізації мікроорганізмів-деструкторів пестицидів

Показник	Мінеральний носій				Носій на основі рослинних залишків			
	силікагель	бентоніт	вугілля	каолін	солома пшениці	торф	багаса	сорбційний композит
Гідрофільність, %	8–10	35–40	10–15	40–50	30–40	20–30	30–45	21–33
Гідрофобність, %	90–92	60–65	80–90	50–60	60–70	70–80	55–70	59–75
Поглиняльна здатність щодо пестициду, мг/г	0,3–0,4	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,08–0,1	0,08–0,1	0,2–0,6	0,14–0,16
СОЕ (сорбційна обмінна ємність), мг-екв/г	4,6–5,8	3,8–4,6	3,2–5,0	4,2–5,8	3,1–4,6	2,8–3,0	3,2–4,2	2,2–3,1
Питома поверхня, м ² /г	200–220	80–110	80–120	90–130	50–55	60–70	50–60	43–51
Об'єм пор за водою, см ³ /г	0,3–0,35	0,12–0,2	0,08–0,1	0,09–0,15	0,05–0,06	0,06–0,09	0,05–0,08	0,02–0,03
Об'єм пор за бензолем, см ³ /г	0,35–0,4	0,09–0,12	0,07–0,09	0,1–0,12	0,07–0,09	0,08–0,12	0,06–0,09	0,03–0,05

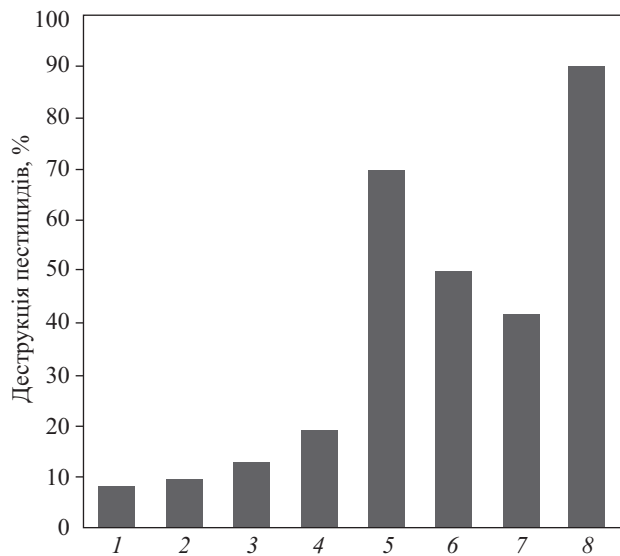


Рис. 1. Ефективність біодеструкції пестицидів біосорбційним комплексом у водному середовищі: 1 – мікроорганізми-деструктори (МОД) в культуральній рідині; 2 – МОД + силікагель; 3 – МОД + бентоніт; 4 – МОД + торф; 5 – МОД + солома пшениці; 6 – МОД + солома вівса; 7 – МОД + буряковий жом; 8 – МОД + композит з соломи пшениці, торфу, багаса

5) впливом електролітів, гідратаційних ефектів, капілярними властивостями;

6) флокуляцією і коагуляцією;

7) гідрофобною-взаємодією.

Дослідження показали взаємозв'язок між сорбційним зв'язуванням пестицидів типу Хлоридазон і Хлортефіс біосорбційними комплексами й подальшої деструкції сорбованих пестицидів мікроорганізмами-деструкторами, що іммобілізовані на поверхні носія. Встановлено оптимальні параметри сорбції клітин МО – 20–30 мг біомаси на 1 г сорбенту. Іммобілізовані клітини мікроорганізмів-деструкторів на сорбційному носії (композит солома пшенична-торф-буряковий жом або багаса) мають клітинні титри в межах від 10^3 до 10^7 кл/г. Внесення такого біосорбційного детоксиканту прискорює процес розкладання пестицидів в рідкому середовищі в 8 разів, в чорноземному ґрунті – в 4–6 разів. Іммобілізація мікроорганізмів-деструкторів пестицидів на рослинному носії активізує деструктивну здатність

мікроорганізмів та в декілька разів перевищує її показники порівняно з мінеральними сорбентами-носіями (рис. 1).

Найвищу біодеструктивну активність щодо пестицидів виявив комбінований рослинний носій на основі подрібненої соломи пшениці, торфу та бурякового жому або багаса. Відходи цукрового виробництва (буряковий жом або багаса) містять полісахариди, які стимулюють процеси біоокиснення. Кожна складова компоненти має функцію: солома – активний поглинач органічного забруднювача, носій МОД та джерело ферменту – жовта лаккази, яка ініціює процес деструкції забруднювача; торф – консервант МОД та ксеропротектор, джерело органічного постачання; буряковий жом або багаса – джерело полісахаридів та ефективний утримувач вологи (1/5). Умови проведення дослідів – температура $30\text{ }^\circ\text{C}$, початкове рН = 8 та стартова кількість МОД – 10^7 кл/г, були однаковими.

Дослідження процесу деструкції пестицидів здійснювали на забруднених ґрунтах та у водному середовищі при внесенні мікроорганізмів-деструкторів у вигляді культуральної рідини та іммобілізованих на сорбенті. На рис. 2 показано результати розмноження мікроорганізмів-деструкторів за виходом бактеріальної біомаси у часі при розкладанні пестициду під їхнім впливом як у вільному стані (культуральна рідина), так і іммобілізованих на сорбенті-носії.

Показники розмноження мікроорганізмів-деструкторів для вільних бактеріальних культур та іммобілізованих на сорбенті виявилися відмінними. Так, фаза адаптації та початку розмноження є більш тривалою при використанні при обробці забруднювача культуральною рідиною порівняно із культурою на поверхні сорбенту. Така ж закономірність виявляється для експоненціальної фази росту, де має місце постійне ділення клітин, та для стаціонарної фази, для якої характерне зниження концентрації субстрату-забруднювача, що споживають МО, і накопичення продуктів розк-

ладу. Фаза відмирання характеризується втраченою життєздатністю МО. На сорбенті фаза відмирання МО настає при суттєво більшому накопиченні біомаси.

Мікробіологічна активність біосорбційного композиту залежить від типу носія мікроорганізмів-деструкторів та його сорбційної здатності до пестицидів. В таблиці 2 наведено дані щодо активності комплексу (сорбент-імобілізовані МОД) при використанні сорбентів мінерального та рослинного походження: композит 1 (подрібнена солома пшениці 50 % + торф 20 % + буряковий жом 30 %), композит 2 (подрібнена солома пшениці 50 % + торф 20 % + багаса 30%).

Кращі показники мікробіологічної активності мали композит 1 та композит 2. Сорбційна ємність матричного сорбційного матеріалу щодо пестициду впливає на деструктивну активність біоактивованого сорбенту

В лабораторних умовах досліджено розкладання пестицидів під дією МОД у вільному стані (культуральна рідина) та імобілізованих (сорбційний композит) на забруднених зразках

Таблиця 2. Сорбційна ємність щодо пестициду матричного сорбційного матеріалу для імобілізації мікроорганізмів-деструкторів та мікробіологічна активність біоактивованого сорбенту

Показник	Хлоридазон		Хлортефіс	
	Сорбційна ємність, г/г сорбенту	Активність МОД, % деструкції	Сорбційна ємність, г/г сорбенту	Активність МОД, % деструкції
Каолін	0,02	Відсутня	0,06	Відсутня
Вермікуліт	0,03	Відсутня	0,08	Відсутня
Вуглецевий сорбент	0,11	0,1	0,24	0,2
Пшенична солома	20,1	0,8	28,4	3,10
Торф	13,6	2,09	18,8	5,19
Багаса	8,6	10,28	6,54	20,09
Буряковий жом	9,0	15,02	7,6	20,60
Композит 1	22,9	85,21	36,2	91,32
Композит 2	32,6	90,61	46,2	90,82

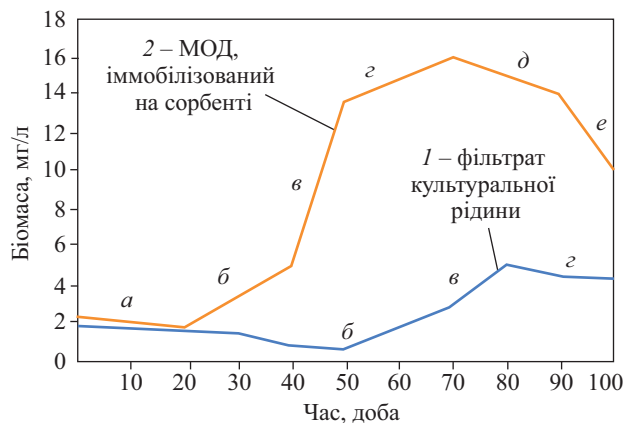


Рис. 2. Розмноження мікроорганізмів та вихід бактеріальної біомаси при розкладанні пестициду Хлоридазон ($t = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$): 1 – фільтрат культуральної рідини; 2 – МОД імобілізований на сорбенті; а – фаза адаптації; б – фаза прискореного росту; в – фаза логарифмічного розмноження (експоненціальна фаза); г – фаза сповільнення; д – стаціонарна фаза; е – фаза відмирання

ґрунту та водного середовища (табл. 3). Імобілізація МОД на функціональному сорбційному матеріалі збільшує їх метаболічну дію і ступінь деструкції забруднювача. Деструктивна активність такого комплексу відносно пестицидів досягає до 90% у водних та ґрунтових системах.

Модифікаційні зміни в структурі наявних у ґрунті пестицидів під дією мікроорганізмів-деструкторів оцінювали за показниками характерних ІЧ-спектрів. Якісні та кількісні зміни в ІЧ-спектрах свідчили про перебудову структури пестициду (рис. 3).

Дослідження зразків (етанольних екстрактів) методом вискоєфективної рідинної хроматографії (рис. 4) виявили зниження початкової концентрації пестициду в ґрунті до 30 % протягом 30 днів та повну перебудову структури забруднювача за більш тривалий час.

Комплекс природних мікроорганізмів, виділених з ґрунтів забруднених пестицидами, здатен ефективно знешкоджувати пестициди різного хімічного складу та стійкості щодо розкладання. Виявлено наявність декількох речовин-метаболітів пестицидів в процесі деструкції, порівняння спектрів яких із спектрами ві-

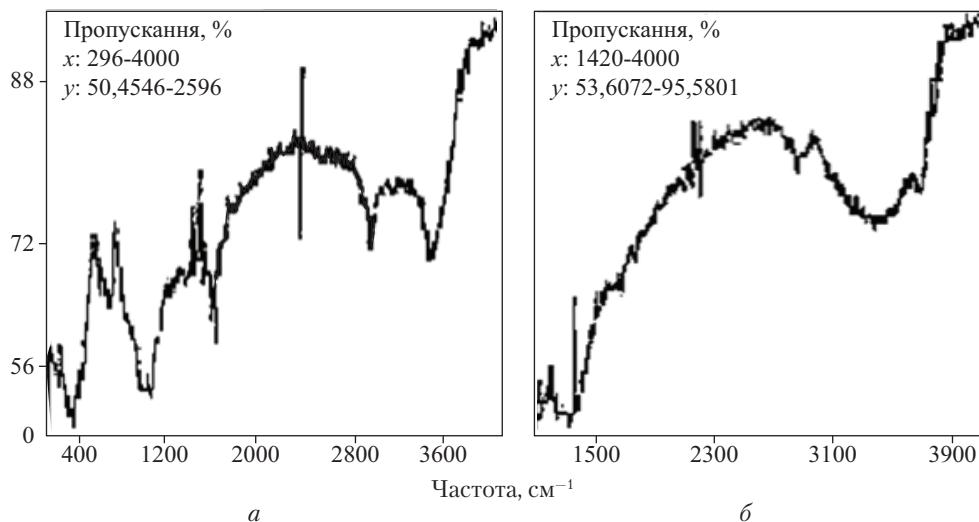


Рис. 3. ІЧ-спектри ґрунтів, забруднених пестицидами: *а* – до обробки; *б* – після обробки біосорбентом-детоксикантом

домих метаболітів показали їхню екологічну інертність.

Протягом всього часу після обробки ґрунту біосорбційним комплексом-детоксикантом здійснювали контроль рН. За перші три тижні дослідження рН середовища змінювалося в бік лужності (як результат процесу розкладання забруднювача), а потім майже не змінювалося.

Таким чином, проведені дослідження підтверджують перспективність рослинних носіїв для розробки біосорбційної технології очищення ґрунтів, забруднених пестицидами. Біосорбційний комплекс на основі композиту солома пшениці + торф + буряковий жом або багаса з іммобілізованими мікроорганізмами-деструкторами природного походження має

Таблиця 3. Деструктивна активність біосорбційного комплексу та МОД у вільному стані щодо пестицидів у водному та ґрунтовому середовищі (модельні системи)

Показник	Вміст пестицидів у воді мг/100 г води, у ґрунті мг/100 г ґрунту							
	Варіант внесення МОД							
	МОД у вільному стані (культуральна рідина)				МОД, іммобілізовані на сорбційному матеріалі (композиті)			
	Хлоридазон		Хлортефіс		Хлоридазон		Хлортефіс	
	вода	ґрунт	вода	ґрунт	вода	ґрунт	вода	ґрунт
Внесення через:	50,0	50	50	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
10 днів	49,2	25	25	28,0	44,0	18,0	21,0	16,0
20 днів	44,0	21	21	15,0	35,0	15,0	18,0	13,0
30 днів	42,0	19	19	11,0	32,0	11,0	12,0	11,0
40 днів	38,0	18	18	10,0	24,0	10,0	8,0	10,0
50 днів	36,5	12,4	17,4	9,0	21,0	9,0	4,0	9,0
60 днів	34,5	6,2	16,2	8,1	18,1	8,1	2,0	8,1
80 днів	25,0	5,4	15,4	7,2	10,2	5,2	1,5	5,2
100 днів	4,0	15,0	15,0	4,1	4,2	2,1	0,9	2,1
120 днів	1,0	1,9	2,9	0,8	0,8	0,9	0,4	0,9

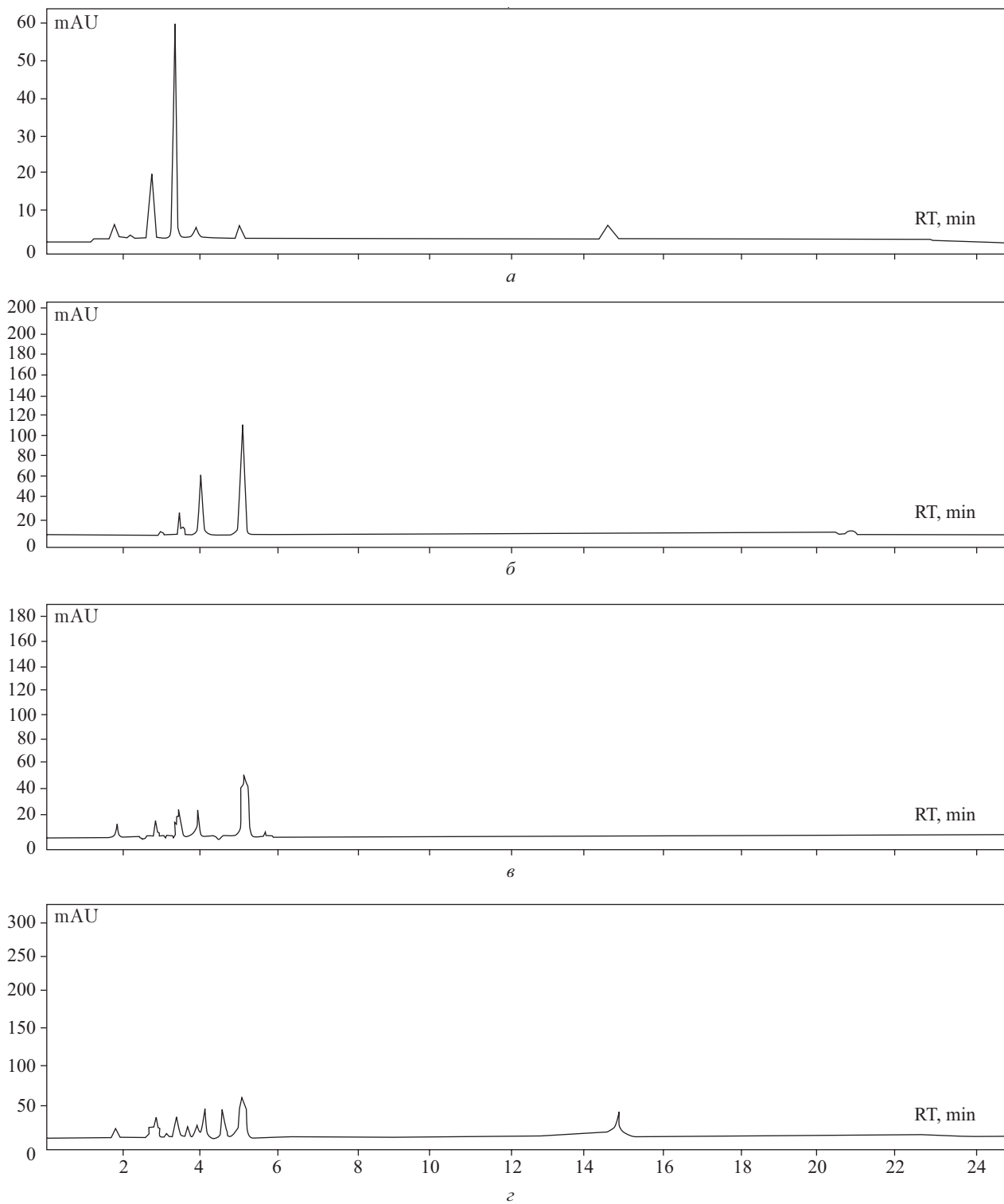


Рис. 4. Хроматографічні дослідження (ВЕРХ) ґрунтів, забруднених пестицидами до обробки (а) та після обробки біосорбентом-детоксикантом (б, в, г)

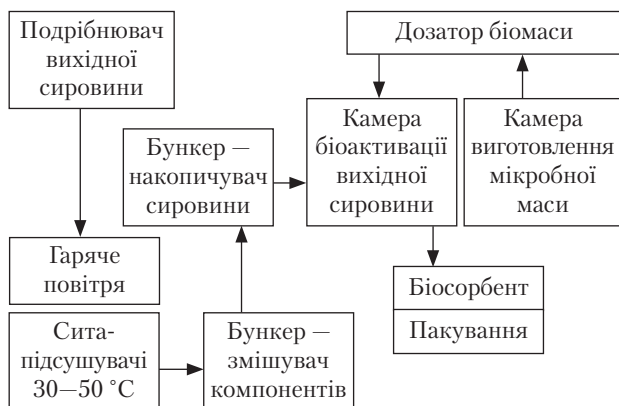


Рис. 5. Принципова технологічна схема виробництва біосорбційного препарату-детоксиканту

значну деструктивну активність для детоксикації пестицидів. Лабораторно-вегетаційні дослідження виявили, що при введенні біосорбційного детоксиканту в забруднений пестицидами ґрунт пригнічуюча дія пестицидів знижується, в результаті чого зелена маса рослин збільшується.

На основі отриманих результатів розроблено технологічні засади виготовлення біосорбційного композиційного препарату деструктивного типу (рис. 5). Технологія його виробництва складається із наступних стадій:

Перша стадія виробництва: виготовлення матричного сорбційного матеріалу. Вихідна сировина (солома злаків пшениці, буряковий жом або багаса, торф) подрібнюється в кулачковому млині, підсушується гарячим повітрям на ситах-сушарках за температури 30–50 °С. Далі матеріал надходить у бункер-змішувач компонентів, а потім до бункера-накопичувача проміжного продукту.

Друга стадія: одержання мікробної біомаси для біоактивації матричного сорбційного матеріалу. З поля, де тривалий час застосовували пестициди різного хімічного класу та природний біоценоз містив мікрорганізми, що реагували на забруднення, було відібрано зразки. Біологічно активний ґрунт змішували з водою (вода:ґрунт = 1:1), поживним середовищем для культивування мікроорганізмів та пестицидом і в умовах перемішування при температурі 25–

30 °С проводили вирощування мікроорганізмів. Потім культуральну рідину (КР) пересівали в свіже середовище того ж складу та проводили повторне культивування в присутності пестициду. Після вирощування суміш мікробних клітин висівали на щільні поживні середовища (на основі агар-агару), які використовували в подальшому для іммобілізації МОД на поверхні сорбенту-носія.

Третя стадія: виготовлення біоактивного сорбційного композиту. Біоактивація поверхні сорбційного носія відбувається у камері біоактивації, де мікробна біомаса змішувалася з сорбційним композитом у співвідношенні композит/мікробна маса 90–95/5–10 вагових частин та висувувалася до вологості 10–15%. Після просушування та подрібнення суміші за допомогою дробарок до стану порошку з розмірами часток 0,3–0,7 мм (або грануляції) продукт надходить на зважування та фасування. Біосорбційний композит являє собою розсипчастий порошкоподібний або гранульований продукт сірого кольору з різними відтінками.

В ході роботи було відпрацьовано послідовність методичних прийомів та розроблено методичні рекомендації (інструкцію) щодо застосування біосорбційного композиту-детоксиканту для очищення ґрунтів від пестицидів. Їх наведено нижче.

Терміни застосування:

- ◆ квітень – посів сільгоспкультур;
- ◆ травень – обробка сходів пестицидами (гербіцидами);
- ◆ червень – 1–2 декада – обробка культур пестицидами (фунгіциди, інсектициди та ін.); 2–3 декада – обробка біосорбційним детоксикантом;
- ◆ липень-серпень – повторна обробка біосорбційним детоксикантом у разі необхідності.

Способи внесення. Знешкоджуюча дія біосорбційного детоксиканта залежить від способу його внесення. Основну частину дози вносять у рядки. Доцільно здійснити обов'язковий рясний полив після внесення. За дуже зволжених умов, а також в умовах зрошення полив

не обов'язковий. При внесенні біосорбційного детоксиканта в основний прийом важливо правильно обрати глибину загортання. Внесення варто здійснювати саме в той шар ґрунту, де розміщується основна маса коренів культури. Можливе внесення спільно біосорбційного детоксиканта з різноманітними добривами. Додаткове внесення біосорбційного детоксиканта передбачено при внесенні недостатньої дози в основний прийом та на ґрунтах з сильним пестицидним забрудненням.

Норми внесення. Біосорбційний детоксикант вносять в забруднений ґрунт із розрахунку 0,1–0,2 кг на 1 м² площі. У разі його використання на родючих ґрунтах не відбувається мінералізації ґрунту, оскільки він є екологічно чистим продуктом. Для внесення досліджуваного композиту використовують спеціальну сільськогосподарську техніку для внесення мінеральних сипучих добрив.

Надалі було проведено промислові випробування біосорбційного матеріалу на експериментальному полі з посівами цукрових буряків та кукурудзи. Ділянки обробляли протягом кількох років пестицидами типу «Норвуд», «Золон», «Семі-альфа», які дуже важко піддаються деструкції в ґрунті. Біосорбційний препарат вносили в ґрунт через проміжок часу, коли певні пестициди виконали своє завдання. До кінця вегетаційного періоду контролювали біомасу наземної частини й кореневої сис-

теми цукрових буряків, що розвивалися в забрудненому ґрунті контрольного поля та на експериментальній ділянці. Встановлено позитивну дію біосорбційного препарату-детоксиканту та ефективність біосорбційної технології очищення ґрунтів від залишків пестицидів. Зелена маса у вегетаційний період розвитку рослин збільшилася на 20–30%; вага коренеплодів дослідної ділянки перевищувала вагу коренеплодів контрольного поля в 1,5 рази; загальний вміст пестицидів у ґрунті знизився на 90 %. Біосорбційний препарат екологічно безпечний, тому що у його складі природні рослинні матеріали та мікроорганізми природного походження. Як показали польові випробування, знешкодження накопичення пестицидів застосуванням біосорбційного композиту деструктивної дії сприяє відновленню родючості ґрунтів.

Таким чином, проведені дослідження підтверджують ефективність використання біоактивних сорбційних композитів деструктивного типу для очищення природного середовища від агрохімікатів (пестицидів). Отримані результати, з урахуванням дешевизни та доступності сировинної бази, дозволяють обґрунтовано підходити до вирішення конкретних практичних задач, пов'язаних з розробкою модифікованих біоактивних сорбційних комплексів та їх використання для очищення ґрунтів від накопичених пестицидів різного типу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Секун М.П., Жеребко В.М., Лапа О.М., Ретьман С.В., Марютін Ф.М. *Довідник із пестицидів*. Київ, 2007. 360 с.
2. Тергична О.В., Городиська І.М. Оцінка впливу забруднення стійкими пестицидами на формування мікробіоценозу ґрунту. *Науковий вісник Національного аграрного університету*. 2006. № 100. С. 281–287.
3. Фурдичко О.І. *Наукові основи сталого розвитку агроecosистем України. Екологічна безпека агропромислового виробництва*. Київ: ДІА, 2012. 352 с.
4. Коломієць Н.Д., Матусевич Г.Д., Моклячук Л.І., Кавецький В.М. Дослідження персистентності гербіцидів Півот та Стомп у ґрунті та рослинах. *Вісник аграрної науки Причорномор'я*. 2001. Т. 2, № 3(12). С. 89–95.
5. Калюжин В.А. Утилізація техногенних органічних соединений аборигенной микрофлорой. *Вестник Томского государственного университета*. 2009. № 328. С. 200–201.
6. Горбатенко Н.О. Пестициды: структура и процессы деградации. *Успехи биологической химии*. 2006. Т. 4. С. 323–348.
7. Горбатова О.Н. Триазинные пестициды: структура, действие на живые организмы, процессы деградации. *Успехи биологической химии*. 2006. Т. 46. № 2. С. 323–348.
8. Колупаев А.В., Ашихмина Т.Я., Широких И.Г. Реакция почвенных микромицетов на пестицидное загрязнение. *Иммунология, аллергология, инфектология*. 2009. № 2. С. 50–51.

9. Tertichnaya O. The state of the development in using microbiological remediation of pesticides polluted soils. *7-Th International HCH and pesticides forum (Abstracts), (7–10 June 2003, Kyiv)*. Киев, 2003. С. 118.
10. Игнатович О.С., Леонтьев В.Н. Механизм разложения прометрина бактериями рода *Pseudomonas*. *Докл. НАН Беларуси*. 2008. №3. С. 82–86.
11. Ананьева Н.Д. *Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв*. Москва: Наука, 2003. 223 с.
12. Seeger M., Pieper D.H. *Genetics of biphenyl biodegradation and co-metabolism of PCBs Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 1179–1200.
13. *Патент України №88046*. Хохлов А.В., Стрелко В.В., Хохлова Л.Й. Біосорбційний матеріал деструктивного типу для очищення водних та ґрунтових середовищ від пестицидів.
14. Омелянець Т.Г., Тертична О.В. Біодеградація пестицидів у ґрунті – важлива екологічна проблема. *Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України. Зб. тез доповідей наук.-практ. конф. «Перші марзевські читання» (21–22 квітня 2005, Київ)*. Київ, 2005. С. 102–103.

Стаття надійшла до редакції / Received 23.09.19

Статтю прорецензовано / Revised 04.12.19

Статтю підписано до друку / Accepted 15.01.20

Khokhlov, A.V., Khokhlova, L.Y., and Titarenko, M.V.

Institute of Sorption and Endoecology Problems, the NAS of Ukraine,

13, General Naumov St., Kyiv, 03164, Ukraine,

+380 44 594 0139, ispe@ispe.kiev.ua

DEVELOPMENT OF DESTRUCTIVE-TYPE BIO SORPTION COMPOSITES FOR PURIFICATION OF SOIL CONTAMINATED WITH PESTICIDES

Introduction. Reducing soil pollution with pesticides is one of the important environmental issues. One of the ways to solve this is bioremediation of soils, in particular, the creation of biosorption complexes in which microorganisms-destroyers are fixed on carriers that are sorption-active against the pollutant.

Problem Statement. Environmental pollution with chemical compounds that are used in agriculture is one of the problems of our time. Therefore, it is important to develop and implement the latest technologies for cleaning and restoring soils contaminated with agrochemicals.

Purpose. Investigation of the physicochemical, sorption and destructive (with respect to pesticides) properties of biologically modified sorbents based on plant materials for cleaning soils from pesticidal contaminants. Detoxification of accumulated pesticides in soils in order to restore them, increase productivity and increasing productivity and further obtaining high-quality and environmentally friendly agricultural products.

Materials and Methods. The amount of pesticides in the soil was determined by high performance liquid chromatography. The selection of microorganisms, potential destroyers of pesticides was carried out by the method of accumulative cultures from soils (chernozems) contaminated with pesticides.

Results. A destructive biosorption detoxicant based on plant materials was created to neutralize pesticides of various chemical composition. The optimal conditions for the modification of specialized biosorption complexes of destructive action relative to pesticides are determined. The technology of manufacturing and use of biosorptive detoxicant has been developed and the technological process of its production has been worked out.

Conclusions. Tests at the pilot industrial site showed the high efficiency of the biosorption composite for cleaning soils from the accumulation of pesticides, which indicates the prospects of its use in the agricultural sector.

Keywords: pesticides, plant waste, biosorption composite, microorganisms-destroyers, and detoxification.