

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Казанский государственный аграрный университет»

Факультет лесного хозяйства и экологии
Кафедра «Таксации и экономики лесной отрасли»

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

на соискание квалификации (степени) «бакалавр»

ТЕМА: «ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ БИОПЛЕНКИ ПРИ ОЧИСТКЕ
СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ»

Направление подготовки: 05.03.06 - Экология и природопользование
Направленность (профиль): «Экология»

Обучающийся: Хайруллин Шамиль Айратович



подпись

Руководитель: Гибадуллин Радик Зифарович к.б.н., доцент

Ф.И.О.

ученое звание



подпись

Обсуждена на заседании кафедры и допущена к защите (протокол № 11 от 17
июня 2020 г.)

И.о. зав. кафедрой: Губейдуллина Алсу Харисовна к.б.н., доцент

Ф.И.О.

ученое звание



подпись

Казань – 2020 г

Содержание

	Введение	3
1.	Обзор литературы	4
2.	Программа, объекты и методы исследований	21
2.1.	Программа и методы исследований	21
2.2.	Общая характеристика объектов исследования	22
3.	Результаты исследований и их анализ	26
3.1.	Устройство лабораторной установки	
3.2.	Экспериментальные данные, выборка и анализ	
4.	Мероприятия по предотвращению загрязнения поверхностных вод тяжелыми металлами	36
	Выводы	38
	Заключение	39
	Список литературы	40

РЕФЕРАТ

Ключевые слова: очистка сточных вод, биопленка, биологические очистные сооружения.

Аннотация: в работе была предпринята попытка удалить тяжелые металлы при различных концентрациях загрузки с использованием биологической системы. Вывод этого исследования заключается в том, что эффективность удаления тяжелых металлов на выходе достигается при оптимальной 24 часовой работе. Cu и Zn удаляются легче, чем Cd и Ni ($Cu > Zn > Ni > Cd$). допустимый предел 20 мг / л для сложных тяжелых металлов был установлен для реактора, работающих в оптимальных условиях в течение 24 часов, и было отмечено, что концентрации выше 20 (мг/л) отрицательно влияют на эффективность очистки. Снижения содержания тяжелых металлов достигаются путем сочетания нескольких процессов, таких как активное поглощение бактерий, клеточная адсорбция через бактерии, внеклеточное полимерное комплексообразование, а также сдерживание коллоидного осадителя во время образования флокулянта. Биопленка более эффективна для удаления тяжелых металлов при более низких концентрациях, а также при наличии в растворе более одного иона металла. При более высоких концентрациях микроорганизмы подвергаются стрессу, что снижает их действие на металлы. Низкие концентрации тяжелых металлов стимулируют микробную активности в биологических очистных сооружениях.

Keywords: wastewater treatment, biofilm, biological treatment facilities.

Abstract: an attempt was made to remove heavy metals at different loading concentrations using a biological system. The conclusion of this study is that the efficiency of removing heavy metals at the output is achieved with an optimal 24-

hour operation. Cu and Zn are removed more easily than Cd and Ni ($Cu > Zn > Ni > Cd$). an acceptable limit of 20 mg / l for complex heavy metals was set for a reactor operating under optimal conditions for 24 hours, and it was noted that concentrations above 20 (mg / l) negatively affected the cleaning efficiency. The reduction of heavy metals is achieved by a combination of several processes, such as active bacterial uptake, cellular adsorption through bacteria, extracellular polymer complexation, and containment of colloidal precipitator during flocculant formation. Biofilm is more effective for removing heavy metals at lower concentrations, as well as when there is more than one metal ion in the solution. At higher concentrations, microorganisms are stressed, which reduces their effect on metals. Low concentrations of heavy metals stimulate microbial activity in biological treatment plants.

Введение

В физиологическом смысле тяжелые металлы становятся токсичными, когда они не усваиваются организмом и накапливаются в мягких тканях. Они могут проникать в организм человека через пищу, воду, воздух. Природная деятельность и деятельность человека загрязняет окружающую среду и ее ресурсы, они выбрасывают больше, чем может выдержать окружающая среда.

На территории республики, в среднем, по данным проверок Минприроды, в сточных водах большинства предприятий в 3 раза превышен ПДК по тяжелым металлам магния, марганца, свинца и цинка, и в 5 раз по биологическим веществам нефтепродукты, сульфаты, фосфаты, нитраты, нитриты. При такой тенденции, состояние надземных вод изменяется с категории «грязных» до «очень грязных».

1. Обзор литературы

1.1. Источники тяжелых металлов и их круговорот в окружающей среде

Водная среда очень сложна и разнообразна, включает различные типы экосистем, которые являются динамическими продуктами сложных взаимодействий между биологическими и абиотическими компонентами. Изменения физических свойств и экосистем могут повлиять на баланс форм жизни, присутствующих там [1 , 2]. В последние десятилетия эти экосистемы были значительно изменены из-за многочисленных воздействий на окружающую среду в результате сброса большого количества сточных вод без надлежащей предварительной обработки, что привело к дефициту существующих природных ресурсов [3 , 4]. Среди основных загрязнителей, которые оказывают негативное влияние на формы жизни, тяжелые металлы. Присутствие этих загрязняющих веществ может вызвать изменения в структуре и функции микробных сообществ [5], которые могут разработать различные механизмы устойчивости, которые обеспечивают их выживание [

6]. Кроме того, устойчивость к тяжелым металлам может способствовать развитию генов устойчивости к различным типам противомикробных препаратов из-за повышенного селективного давления в окружающей среде [7]. Приспособляемость, а также метаболические и физиологические различия являются важными характеристиками для микроорганизмов, чтобы оставаться в этих местах. Одним из адаптивных механизмов, присутствующих в бактериях, который часто исследовался, является образование биопленки [8]. Биопленки представляют собой структуры, состоящие в основном из микробных клеток и матрицы, образованной кластером внеклеточных полимерных веществ (EPS) [9]. Выращенные в биопленке клетки обладают некоторыми отличными от планктонных клеток свойствами, одним из которых является повышенная устойчивость к противомикробным препаратам и тяжелым металлам [10]. В этом обзоре мы предлагаем сообщить о последних результатах по стратегиям выживания микроорганизмов в затронутой водной среде, точнее о влиянии тяжелых металлов на формирование биопленки.

Вода является незаменимым природным ресурсом для выживания человека и других живых существ [11 , 12]. Согласно Raucci и Polette [13], 97% воды планеты находится в океанах, а из оставшихся 3% только 0,3% доступно для потребления человеком и хранится в источниках, озерах, реках и грунтовых водах.

Согласно Организации Объединенных Наций (ООН), доступ к водоснабжению и санитарии является одним из прав человека и жизненно важным для достоинства и здоровья всех людей. Тем не менее, по-прежнему около 1,1 миллиарда человек не имеют доступа к чистой воде и 2,4 миллиарда человек не имеют доступа к основным санитарным услугам [14].

Снижение качества воды стало одной из наиболее серьезных проблем во всем мире, что усилилось из-за роста населения и отсутствия государственной политики, направленной на сохранение водных ресурсов. По данным Всемирной организации здравоохранения - ВОЗ [15], примерно половина развивающегося населения мира будет затронута заболеваниями, которые напрямую связаны с некачественной водой и / или отсутствием адекватных или даже отсутствующих санитарных условий.

Загрязнение природных вод представляет собой один из основных рисков для здоровья населения, и этот факт напрямую связан со сбросом неочищенных бытовых, больничных и промышленных сточных вод, которые вызывают загрязнение водных организмов патогенными микроорганизмами, такими как бактерии, вирусы, простейшие, и яйца гельминтов [16].

Среди бактерий можно выделить бактерии семейства *Enterobacteriaceae*, представленные видами *Escherichia coli* , *Klebsiella pneumoniae* , *Proteus mirabilis* , *Enterobacter cloacae* и *Providencia rettgeri* . Большинство из этих видов обычно встречаются в кишечном тракте людей и животных, а их присутствие в водной среде указывает на фекальное загрязнение [4 , 17]. Еще одной проблемой, обнаруженной в водной среде, является загрязнение устойчивыми бактериями от людей и животных, подвергшихся воздействию противомикробных препаратов [18 , 19], а также удаление антимикробных отходов из бытовых и больничных стоков. Вода является не только средством распространения устойчивых микроорганизмов, но и путем, посредством которого гены устойчивости вводятся в экосистему, изменяя микробиоту окружающей среды [20].

Исследования показали устойчивость бактерий в различных водных средах, включая реки и прибрежные районы, бытовые сточные воды, больничные сточные воды, донные отложения, поверхностные воды, озера, океаны и питьевую воду [4 , 21 , 22 , 23 , 24]. Среди основных загрязнителей, присутствующих в этой среде, мы выделяем тяжелые

металлы, которые при попадании в окружающую среду могут вызывать изменения в структуре и функции микробных сообществ [25]. Водные системы могут быть введены в результате естественных процессов, таких как выветривание, эрозия и извержения вулканов [26]. Однако в последние десятилетия рост урбанизации и индустриализации способствовал значительному увеличению загрязнения окружающей среды во всем мире [27].

Таким образом, у микроорганизмов развиваются различные механизмы резистентности, которые позволяют им выживать [6]. Среди различных механизмов, как внутриклеточных, так и внеклеточных, можно выделить биоаккумуляцию [28], биосорбцию [29], биоминерализацию и осаждение [30], окисление и ферментативное восстановление металла до менее токсичной формы, образование сидерофоров. [23], и формирование биопленки [30].

Некоторые тяжелые металлы являются либо незаменимыми питательными веществами (обычно железо, кобальт и цинк), либо относительно безвредными (например, рутений, серебро и индий), но могут быть токсичными в больших количествах или в определенных формах. Другие тяжелые металлы, такие как кадмий, ртуть и свинец, очень ядовиты. Потенциальные источники отравления тяжелыми металлами включают добычу полезных ископаемых, промышленные отходы, профессиональное воздействие, краски и обработанную древесину. Тяжелые металлы присутствуют почти во всех аспектах современной жизни.

Тяжелые металлы в литературе определяется как природный элемент, обладающий высоким атомным весом и высокой плотностью, которая в пять раз превышает плотность воды. Тяжелые металлы получили первостепенное внимание из-за их токсичности. Тяжелые металлы обычно присутствуют в следовых количествах в природных водах, но многие из них токсичны даже при очень низких концентрациях, такие металлы, как мышьяк, свинец,

кадмий, никель, ртуть, хром, кобальт, цинк и селен, являются высокотоксичными даже в незначительном количестве. Увеличение количества тяжелых металлов в водных объектах в настоящее время вызывает большую озабоченность, особенно в связи с тем, что многие отрасли промышленности сбрасывают свои металлосодержащие стоки в пресную воду без какой-либо адекватной очистки [3].

В физиологическом смысле тяжелые металлы становятся токсичными, когда они не усваиваются организмом и накапливаются в мягких тканях. Они могут проникать в организм человека через пищу, воду, воздух или всасываться через кожу, когда они вступают в контакт с людьми в сельском хозяйстве, производстве, фармацевтике, промышленности или жилых помещениях. Природная и человеческая деятельность загрязняет окружающую среду и ее ресурсы, они выбрасывают больше, чем может выдержать окружающая среда [9, 10].

Тяжелые металлы могут выделяться как в результате природных, так и антропогенных процессов и попадать в различные экологические зоны почва, вода, воздух и их границы.

Естественный процесс

Во многих исследованиях были задокументированы различные природные источники тяжелых металлов. При различных и определенных условиях окружающей среды происходят естественные выбросы тяжелых металлов. Такие выбросы включают извержения вулканов, брызги морской соли, лесные пожары, выветривание горных пород, биогенные источники и переносимые ветром частицы почвы. Естественные процессы выветривания могут привести к высвобождению металлов из их эндемичных сфер в различные отсеки окружающей среды. Тяжелые металлы могут быть найдены в виде гидроксидов, оксидов, сульфидов, сульфатов, фосфатов, силикатов и органических соединений. Наиболее распространенными

тяжелыми металлами являются свинец (Pb), никель (Ni), хром (Cr), кадмий (Cd), мышьяк (As), ртуть (Hg), цинк (Zn) и медь (Cu). Хотя вышеупомянутые тяжелые металлы могут быть найдены в следах, они все еще вызывают серьезные проблемы со здоровьем у человека и других млекопитающих [9].

Водная среда является очень сложной и разнообразной, состоящей из нескольких типов экосистем, которые являются динамическими продуктами сложных взаимодействий между биотическими и абиотическими компонентами. Изменения физических и химических свойств этих экосистем могут существенно повлиять на баланс присутствующих форм жизни, особенно в их микробиоте. Среди основных загрязнителей, присутствующих в этих средах, находятся тяжелые металлы. Несколько исследований демонстрируют влияние этих минералов на структуру и функцию микробных сообществ, которые могут разработать механизмы адаптации для выживания и постоянства в этих местах. Кроме того, устойчивость к тяжелым металлам может способствовать развитию генов устойчивости к различным типам противомикробных препаратов из-за повышения селективного давления в окружающей среде, что становится проблемой общественного здравоохранения. Одним из адаптивных механизмов, присутствующих в бактериях из пораженной среды, который часто исследовался, является образование биопленок. Недавние исследования сообщили о значительных изменениях в структуре и количестве биопленки, образующейся в присутствии различных металлов, и, следовательно, об увеличении устойчивости к этим загрязнителям и противомикробным препаратам. В этом обзоре будет обсуждаться влияние некоторых металлов на бактериальные биопленки и их последствия для морской среды.

Термин «тяжелые металлы» используется для идентификации группы химических элементов, имеющих атомные большей плотности, чем 5 г см^{-3} или имеют атомный номер выше 20 [35]. Некоторые из этих элементов, такие как натрий (Na), магний (Mg), калий (K), кальций (Ca), цинк (Zn) и

медь (Cu), являются необходимыми микроэлементами для различных форм жизни, поскольку они необходимы для функционирования некоторых метаболических путей [16]. Однако избыток или недостаток этих элементов может привести к нарушениям в организме, а в крайних случаях даже к смерти [30]. Другие элементы, такие как ртуть (Hg), свинец (Pb), кадмий (Cd) и мышьяк (As), являются высокотоксичными, даже когда присутствуют в низких концентрациях, и являются причиной большинства проблем со здоровьем из-за загрязнения окружающей среды [18].

Тяжелые металлы участвуют в глобальном экобиологическом цикле, полученном из многочисленных источников, и динамически переносятся через атмосферу, почву и воду; Кроме того, поскольку они не являются биоразлагаемыми, они могут оставаться в окружающей среде в течение длительных периодов [30].

Среди различных металлов ртуть, кадмий и свинец выделяются тем, что связаны с загрязнением водной среды, что может вызвать проблемы отравления человека и других организмов. Эти элементы способны реагировать с молекулами и лигандами, присутствующими в клеточных мембранах, наделяя их свойствами биоаккумуляции, биомагнификации пищевой цепи, стойкости в окружающей среде и нарушениями обмена веществ у живых существ [10].

Биопленка представляет собой пористую и сложную структуру, образованную одним или несколькими видами микроорганизмов, организованными в несколько слоев, необратимо прилипших к биотической или абиотической поверхности и заключенных в матрицу, состоящую из внеклеточных полимерных веществ (EPS) [9].

Они формируются динамически и постепенно, в несколько этапов. Первый - это обратимая бактериальная адгезия, которая может возникать на биотических поверхностях, опосредованных молекулярными

взаимодействиями или абиотическими поверхностями через физико-химические взаимодействия. Второй - необратимая адгезия, где процесс адгезии консолидируется за счет производства EPS. После установления и созревания защитного матрикса в необратимой фазе цикл заканчивается разрывом биопленки и высвобождением бактериальных клеток (рис. 1) [9 , 11].

Бактерии в форме свободных (планктонных) клеток не часто встречаются в природе; большинство из них живут в сообществах или прикреплены к различным биотическим или абиотическим поверхностям, таким как клиническое и промышленное оборудование. Несколько факторов могут способствовать адгезии бактерий, таких как жгутики, фимбрии, адгезин и полимеры, а также силы адгезии, такие как электростатическое и гидрофобное притяжение, ван-дер-ваальсовы взаимодействия, водородные мостики и ковалентная связь [10].

Образование биопленки является эффективной стратегией выживания и устойчивости микробов в условиях стресса, например, в присутствии антимикробных препаратов и тяжелых металлов [12]. Структура биопленки может быть связана с защитным механизмом, который позволяет бактериям выживать и сохраняться в средах с высокими концентрациями металлов [43]. Исследования показали, что субингибирующие концентрации тяжелых металлов могут вызывать образование биопленок [14 , 15], например, свинец [16], кадмий [27] и никель [428].

Джованелла и соавт. свидетельствуют об увеличении образования изолятом *Pseudomonas* sp. в присутствии ртути (Hg^{2+}). Точно так же Araújo et al. подтвердили увеличение образования биопленок в изолятах *Klebsiella pneumoniae*, полученных из пострадавшего городского потока. Однако другие исследования показывают, что в зависимости от металла и его концентрации, образование биопленки может быть уменьшено [10]. Эти различия могут быть связаны с тем, что влияние металлов зависит от их

концентрации и видообразования [12], условия роста, и особенно бактериальный изолят, который подвергается воздействию [10].

Недавние исследования показали, что металлы могут влиять на различные стадии формирования и развития биопленки [15]. Металлы могут влиять на адгезию клеточной поверхности и / или процесс межклеточной агрегации, способствуя образованию биопленки и, следовательно, ее устойчивости. Harrison et al. [10] подтвердили, что увеличение концентрации кадмия вызывает адгезию клеток и образование биопленок у *Rhizobium alarii* YAS34. Субингибирующие концентрации марганца (Mn) и цинка (Zn) влияли на агрегацию клеток в изолятах *Xylella fastidiosa* . Mn усиливал процесс образования биопленки в этой бактерии, в то время как Zn нарушал этот процесс, вероятно, уменьшая адгезию клеток на поверхности., что некоторые изоляты *Escherichia coli* K-12 образовывали биопленку в ответ на субингибирующие концентрации никеля (Ni) и что клетки, внедренные в биопленку, подвергались меньшему воздействию металла, чем планктонные клетки. Эти исследования показывают, что бактериальные клетки, подвергающиеся воздействию металлов, обычно реагируют, вызывая процессы адгезии и, следовательно, образование и поддержание биопленки.

В дополнение к изменениям в клеточной адгезии, воздействие тяжелых металлов может вызвать структурные изменения в матрице внеклеточного полимерного вещества (EPS) биопленки. Араужо и соавт. [9] подтвердили с помощью сканирующей микроскопии увеличение ЭПС в биопленках *K. pneumoniae*, образующихся при воздействии субингибирующих концентраций ртути (Hg^{2+}). Sheng et al. [2] также продемонстрировали, что тяжелые металлы стимулируют выработку EPS у *Rhodopseudomonas acidophila* . Schue et al. [5] наблюдается у *R. alarii* изолирует образование более конденсированной биопленки в присутствии субингибирующих концентраций Cd по сравнению с изолятами, не подвергавшимися воздействию этого металла. Увеличение внеклеточного матрикса у

Thiomonas sp. Субингибирующие концентрации мышьяка (III), возможно, способствовали сохранности биопленки и физиологической гетерогенности субпопуляций иммобилизованных клеток [20].

В стабилизированной биопленке присутствие металлов воздействует на клетки посредством пассивных процессов под влиянием экспрессии генов, что приводит к механизмам устойчивости или толерантности к этим загрязнителям [55]. Внеклеточная полимерная матрица (EPS) действует как барьер для токсичных металлов, которые могут быть секвестрированы, иммобилизованы, минерализованы и осаждены, уменьшая их влияние на бактерии [1]. В *Pseudomonas putida* ATCC 33015 сахара, присутствующие в матрице биопленки, подвергнутой воздействию хрома (Cr), вероятно, способствовали процессу иммобилизации этого. Процесс биоминерализации был описан в *Cupriavidus metallidurans* CH34, способный образовывать наночастицы золота (Au) в биопленке благодаря механизму восстановления и осаждения токсичного комплекса золота (Au III) [3].

Антропогенный процесс

Промышленность, сельское хозяйство, сточные воды, горно-металлургические процессы и стоки также приводят к выбросу загрязняющих веществ в различные экологические зоны. Было отмечено, что антропогенные процессы тяжелых металлов выходят за пределы естественных потоков для некоторых металлов. Металлы, естественно выбрасываемые ветром в виде пыли, в основном поступают из промышленных районов. Некоторые важные антропогенные источники, которые вносят значительный вклад в загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, включают автомобильные выхлопы, выделяющие свинец; плавку выделяющую мышьяк, медь и цинк; инсектициды выделяющие мышьяк, и сжигание ископаемого топлива, выделяющего никель, ванадий, ртуть, селен и олово. Было установлено, что человеческая деятельность вносит большой вклад в загрязнение окружающей среды из-за

повседневного производства товаров для удовлетворения потребностей большого населения [10].

1.2 Воздействие тяжелых металлов на окружающую среду

Наличие тяжелых металлов в окружающей среде приводит к ряду неблагоприятных воздействий. Такие воздействия затрагивают все сферы окружающей среды, то есть гидросферу, литосферу, биосферу и атмосферу. До тех пор, пока эти последствия не будут устранены, возникают проблемы со здоровьем и смертностью, а также нарушаются пищевые цепи.

Загрязнение тяжелыми металлами становится серьезной проблемой, вызывающей озабоченность во всем мире, поскольку оно набирает обороты в связи с увеличением использования и переработки тяжелых металлов в ходе различных мероприятий по удовлетворению потребностей быстро растущего населения. Почва, вода и воздух являются основными элементами окружающей среды, которые подвержены загрязнению тяжелыми металлами.

Тяжелые металлы часто считаются высокотоксичными или вредными для окружающей среды. Некоторые из них являются токсичными, в то время как некоторые другие токсичны только в том случае, если их принимают в избытке или встречаются в определенных формах. Хром, мышьяк, кадмий, ртуть и свинец обладают наибольшим потенциалом причинения вреда вследствие их широкого использования, токсичности некоторых их комбинированных или элементарных форм и их широкого распространения в окружающей среде. Шестивалентный хром, например, очень токсичен, как и пары ртути и многие соединения ртути. Эти пять элементов имеют сильное сродство к сере; в организме человека они обычно связываются через тиоловые группы ($-SH$) с ферментами, ответственными за контроль скорости метаболических реакций. Образующиеся в результате этого связи сера-металл препятствуют правильному функционированию участвующих ферментов; здоровье человека ухудшается, иногда смертельно. Хром (в его

шестивалентной форме) и мышьяк являются канцерогенами; кадмий вызывает дегенеративное заболевание костей; а ртуть и свинец повреждают центральную нервную систему.

Свинец является наиболее распространенным загрязнителем среди тяжелых металлов, его уровни содержания в водной среде промышленно развитых обществ, по оценкам, в два-три раза превышают уровень доиндустриального общества. В качестве компонента тетраэтилсвинца, он широко использовался в бензине в 1930-1970-е годы. Хотя использование этилированного бензина было прекращено, почвы рядом с дорогами, построенными до этого времени, сохраняют высокие концентрации свинца. Более поздние исследования показали статистически значимую корреляцию между уровнем потребления этилированного бензина и насильственными преступлениями в Соединенных Штатах; принимая во внимание 22-летний временной период (для среднего возраста насильственных преступников), кривая насильственных преступлений практически отслеживала кривую воздействия свинца.

Тяжелые металлы, необходимые для жизни, могут быть токсичными, если их принимать в избытке; некоторые из них имеют особенно токсичные формы. Пятиокись ванадия (V_2O_5) является канцерогенным веществом у животных и при вдыхании вызывает повреждение ДНК, ионы MnO_4 - это яд печени и почек, прием внутрь более 0,5 грамма железа может вызвать сердечный коллапс; такие передозировки чаще всего возникают у детей и могут привести к смерти в течение 24 часов. Карбонит никеля ($Ni(CO)_4$) в количестве 30 частей на миллион может вызвать дыхательную недостаточность, повреждение мозга и смерть. Поглощение грамма или более сульфата меди ($CuSO_4$) может привести к летальному исходу. Более пяти миллиграммов селена является высокотоксичным веществом; это примерно в десять раз превышает рекомендуемую максимальную суточную

дозу 0,45 миллиграмма; длительное отравление может иметь паралитические последствия.

Некоторые тяжелые металлы имеют одну или несколько токсичных форм. Почечная недостаточность и летальные исходы были зарегистрированы в результате приема германиевых пищевых добавок в течение двух месяцев-трех лет. Воздействие тетроксид осмия (OsO_4) может вызвать необратимое повреждение глаз и привести к дыхательной недостаточности и смерти. Соли индия токсичны при приеме внутрь более нескольких миллиграммов и влияют на почки, печень и сердце. Диамминдихлороплатина ($\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$), который является важным лекарственным средством, используемым для уничтожения раковых клеток, это также яд для почек и нервов. Соединения висмута могут вызвать повреждение печени, если их принимать в избытке; нерастворимые соединения урана, а также опасное излучение, которое они испускают, могут вызвать необратимое повреждение почек [18].

Некоторые общие виды применения тяжелых металлов зависят от общих характеристик металлов, таких как электропроводность и отражательная способность, или от общих характеристик тяжелых металлов, таких как плотность, прочность и долговечность. Другие виды применения зависят от характеристик конкретного элемента, таких как его биологическая роль в качестве питательных веществ или ядов или некоторые другие специфические атомарные свойства. Примеры таких атомарных свойств включают: частично заполненные d-или f- орбитали (во многих переходных, лантаноидных и актинидных тяжелых металлах), которые позволяют образовывать окрашенные соединения; способность большинства ионов тяжелых металлов (таких как платина, церий или висмут) существовать в различных стадиях окисления и поэтому действовать как катализаторы; плохо перекрывающиеся 3d или 4f орбитали (в железе, кобальте и Никеле, или тяжелые металлы лантаноидов от европия до тулия), которые вызывают

магнитные эффекты; и высокие атомные числа и плотности электронов, которые лежат в основе их применения в ядерной науке. Типичные виды применения тяжелых металлов могут быть в широком смысле сгруппированы в следующие шесть категорий.

Биоцидное действие некоторых тяжелых металлов известно с глубокой древности. Платина, осмий, медь, рутений и другие тяжелые металлы, в том числе мышьяк, используются в противоопухолевых методах лечения или имеют доказанный потенциал. Сурьма (антипротозойная), висмут (противоязвенная), золото (антиартритная) и железо (противомаларийная) также важны в медицине. Медь, цинк, серебро, золото или ртуть используются в антисептических препаратах; небольшие количества некоторых тяжелых металлов используются для контроля роста водорослей, например, градирия. В зависимости от их предполагаемого использования в качестве удобрений или биоцидов агрохимикаты могут содержать тяжелые металлы, такие как хром, кобальт, никель, медь, цинк, мышьяк, кадмий, ртуть или свинец [43].

Отдельные тяжелые металлы используются в качестве катализаторов при переработке топлива (например, рений), производстве синтетического каучука и волокон (висмут), устройствах контроля выбросов (палладий) и в самоочищающихся печах (где оксид церия (IV) в стенках таких печей помогает окислять остатки пищи на основе углерода). В химии мыла тяжелые металлы образуют нерастворимые мыла, которые используются в смазочных материалах, сушилках для красок и фунгицидах (кроме лития, щелочные металлы и ионы аммония образуют растворимые мыла) [21].

1.3 Технологии очистки сточных вод

В течение последних нескольких десятилетий ученые разрабатывают дешевые и экологически чистые технологии очистки сточных вод,

образующихся в домашних хозяйствах и вплоть до промышленных масштабов. В этой связи были разработаны и продемонстрированы успешные методы, такие как ионообмен, мембранная фильтрация, катализаторы, включая фотокатализаторы и фотокатализ, микробиологическая фитобиоремедиация и адсорбция на низкочастотных биосорбентах и наноматериалах. Из-за потребности в воде для питания растущего населения и потребностей в промышленной переработке разделение и очистка образующихся сточных вод с помощью адсорбционных явлений приобретает большую актуальность. Адсорбция на биосорбентах, полученными из биомассы, обеспечила возможность очистки сточных вод в больших масштабах. Было синтезировано и успешно применено несколько недорогих биосорбентов для удаления токсичных металлов и металлоидов из сточных вод. Наноматериалы и их аналоги, такие как магнитные наносорбенты и слоистые двойные гидроксиды, были в центре внимания при разработке новых материалов с высокой площадью поверхности и дешевым синтезом для разработки суперадсорбентов нового поколения.

Инновационные процессы очистки промышленных сточных вод, содержащих часто тяжелые металлы привлекают технологии для снижения токсичности с целью соблюдения гигиенических стандартов качества. Рассмотрим последние разработки и технические применимости различных методов очистки применяемые, для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Особое внимание уделяется инновационным физико-химическим процессам удаления, таким как адсорбция на новых адсорбентах, мембранная фильтрация, электродиализ и фотокатализ, их преимущества и ограничения в применении. Представлены основные условия эксплуатации, такие как pH и эффективность обработки.

Из-за сброса большого количества загрязненного металлами сточных вод, различной отрасли промышленности, содержащие тяжелые металлы, такие как Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, и Zn, самые опасные среди химической

отрасли промышленности. Из-за их высокой растворимости в водной среде тяжелые металлы могут быть поглощены живыми организмами. Как только они попадают в пищевую цепь, в организме человека могут накапливаться большие концентрации тяжелых металлов. Если металлы попадут в организм сверх допустимой концентрации, они могут вызвать серьезные нарушения здоровья. Поэтому перед сбросом в окружающую среду необходимо провести очистку загрязненных металлом сточных вод. Удаление тяжелых металлов из неорганических сточных вод может быть достигается обычными процессами обработки, такими как химическое осаждение, ионный обмен и электрохимическое удаление. Эти процессы имеют существенные недостатки, к которым относятся, например, неполное удаление, высокие энергетические требования, и производство токсичных шламов.

В последнее время были изучены многочисленные подходы к разработке более дешевых и эффективных технологий, как уменьшить количество производимых сточных вод и улучшить качества очищенных сточных вод. Адсорбция является одним из альтернативных методов очистки, в последние годы активизировался поиск недорогих адсорбентов, обладающих способностью связывать металлы. Адсорбенты могут быть минерального, органического или биологического происхождения, цеолитов, промышленных побочных продуктов, сельскохозяйственных отходов, биомассы и полимерных материалов. Мембранное разделение все чаще используется в последнее время для очистки неорганических сточных вод из-за его удобной эксплуатации.

Хотя для очистки неорганических сточных вод можно использовать много техник, идеальная обработка должна быть не только подходящей, соответствующей и применимой к местным условиям, но также способный встретить максимальный уровень загрязняющего вещества установленных стандартом. Рассмотрим различные инновационные физико-химические методы для удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод. Их

преимущество и ограничения в применении. Чтобы выяснить их производительность очистки, основные условия эксплуатации, такие как представлены также рН и эффективность очистки.

Обычные процессы удаления тяжелых металлов из сточных вод включают в себя множество процессов, таких как химическое осаждение, флотация, адсорбция, ионный обмен и электрохимическое осаждение. Химическое осаждение является наиболее широко используемым для удаления тяжелых металлов из неорганических сточных вод. Концептуальный механизм удаления тяжелых металлов химическим осаждением представляет процесс, где растворенные ионы металлов и осадитель, соответственно, в то время как гидроксид металла является нерастворимым соединением. Подгонка рН к основным условиям (рН 9-11) является основным параметром, который значительно улучшает удаление тяжелого металла химическим осаждением. Известь и известняк является наиболее часто используемым осадителем, благодаря их доступности и дешевизне в большинстве стран. Осадки извести может использоваться для эффективной обработки неорганических сточных вод с помощью концентрации металла более 1000 мг / л. К другим преимуществам использования известкового осадка относят простоту процесса, недорогое к оборудование, удобная и безопасная эксплуатация. Однако, химическое осаждение требует большое количество химических веществ, чтобы уменьшить металлы до приемлемого уровня. Другими недостатками является производство избыточного количества осадков, требующих дальнейшей обработки, медленного осаждения металла, плохое осаждение, скопление металлических осадков, и долгосрочные экологические последствия удаления осадка.

Из литературных данных видно, что новые адсорбенты и мембранная фильтрация являются наиболее часто изучаемыми и широко применяемыми для очистки загрязненных металлами сточных вод. Однако в ближайшее

время в будущем наиболее перспективными методами очистки таких сложных систем станут фотокаталитические, которые потребляют дешевые фотоны из УФ-ближней видимой области. Они вызывают как деградацию органические загрязнители и извлечение металлов в однотонных системах. С другой стороны, из общепринятых процессов известковое осаждение было признано одним из наиболее эффективных средств очистки неорганических сточных вод с концентрацией металла >1000 мг / л. Важно отметить, что в целом стоимость очистки загрязненной металлом воды варьируется в зависимости от применяемого процесса и местных условий. В целом, техническая применимость, простота установки и экономическая эффективность являются ключевыми факторами выбора наиболее подходящей обработки неорганических сточных вод.

Ионный обмен является еще одним методом, успешно используемым в промышленности по удалению тяжелых металлов из сточных вод. Один ионообменник - это твердое вещество, способное обмениваться любыми катионами или анионами из окружающих материалов. Часто используемые матрицы для ионного обмена являются синтетическими органическими ионообменными смолами. Недостатком этого метода является то, что они не могут обрабатывать концентрированные растворы металла по мере того как матрица легко загрязняется органическими и другими твердыми веществами в сточных водах. Более того ионный обмен не селективен и очень чувствителен к pH среды. Электролитическое восстановление или электро-выигрыш является одним из многие технологии используются для удаления металлов из технологической воды потоки. Этот процесс использует электричество для прохождения тока через водный металлосодержащий раствор, содержащий катодную пластину и нерастворимый анод. Положительно заряженные ионы металлов цепляются к отрицательно заряженным катодам, оставляющим после себя металлический осадок и это можно снять и восстановить. Заметный недостаток разве что коррозия могла

стать существенным ограничением фактор, где электроды часто приходилось бы заменять.

Сорбция – это перенос ионов из воды в почву, т. е. фаза раствора переходит в твердую фазу. Сорбция фактически описывает группа процессов, включающая адсорбцию и осаждение реакции. В последнее время адсорбция стала одним из альтернативных методов очистки сточных вод, загрязненных тяжелыми металлами. По существу, адсорбция - это процесс обмена с помощью которого вещество переносится из жидкой фазы в поверхность твердого тела, и становится связанной физическими и/или химическими взаимодействиями. Различный недорогие адсорбенты, полученные из сельскохозяйственных отходов, побочные промышленные продукты, природный материал или модифицированные биополимеры, были недавно разработаны и применены для удаления тяжелых металлов из загрязненных металлами сточных вод.

В целом, существует три основных этапа, связывания сорбентом загрязнителя: сорбция на твердом сорбенте: 1) перенос загрязняющего вещества от объемного раствора к поверхности сорбента; 2) адсорбция на поверхности частиц; и 3) перенос внутри сорбента частица. Техническая применимость и экономическая эффективность метода, ключевые факторы, играющие главную роль в выборе наиболее подходящий адсорбент для обработки неорганических сточных вод. Ученые разработали несколько процедур, таких как соосаждение, мембранная фильтрация ионообменные смолы, фотокаталитическое восстановление и адсорбция для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы.

Фиторемедиация - это технологический процесс, при котором биологические системы, растения и животные, включая микроорганизмы, используются для воздействия на очистку загрязняющих веществ из экологических матриц в течение последних нескольких лет микробные биоремедиации широко применялись для очистки сточных вод, загрязненных

тяжелыми металлами и металлоидами. Здесь мы рассмотрим глобальную проблему загрязнения тяжелыми металлами, возникающую в результате возросшей индустриализации и урбанизации, а также ее мелиорации за счет использования растений из различных экологических условий. Традиционные технологии не являются экономически эффективными и могут оказывать неблагоприятное воздействие на водные экосистемы. Микробная биоремедиация и фиторемедиация тяжелых металлов являются экономически эффективными технологиями, а установки для накопления ионов металлов успешно используются для очистки сточных вод. Водные растения обладают уникальными свойствами поглощать тяжелых металлов и металлоидов. Водно-болотные экосистемы значительно превосходят по сравнению с другими традиционными методами, например, из-за низкой стоимости, частого роста микроорганизмов, простоты обращения и низких затрат на техническое обслуживание. Ризосфerezинные водно-болотные угодья обеспечивают усиленное поступление питательных веществ в микробные экосистемы растений, которые активно трансформируют и секвестрируют тяжелые металлы в своих биологических функциях. Построенные водно-болотные угодья активно используются для очистки тяжелых металлов от сельскохозяйственных стоков, шахтных стоков и коммунальных отходов. Многие водные растения использовались для обработки сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Фиторемедиация - это недорогая, низкотехнологичная и развивающаяся технология очистки загрязненных почв, грунтовых вод и сточных вод. Растения очень чувствительны к металлам, но в фиторемедиации в основном используются дикие и генетически модифицированные растения. Однако в отличие от органических соединений тяжелые металлы и металлоиды не метаболизируются, а накапливаются в растительной биомассе. Многие исследователи сообщали, что водные макрофиты являются потенциальными водно-болотными растениями для удаления тяжелых металлов и металлоидов из-за их морфологических изменений. Будучи экономически

эффективным и легко применимым методом, фиторемедиация может быть реализована для повышения их способности к накоплению и транслокации металлов. В целом были разработаны две стратегии фитоэкстракции: (1) нормальная фиторемедиация тяжелых металлов из водных объектов через растения во всем их цикле роста и (2) химически индуцированные фитоэкстракционные технологии для очистки загрязненной воды с использованием толерантных к металлам растений для удаления тяжелых металлов и металлоидов. Эффективность фитоэкстракции может быть повышена за счет использования большего количества видов растений, производящих биомассу, и применения подходящих хелатов. Гипераккумуляторы или гипераккумулирующие растения способны накапливать в своих надземных тканях большое количество тяжелых металлов и металлоидов, включая Ni, As, Zn, Cd и Pb, без каких-либо токсических симптомов. Поглощение металлов по отношению к внешней концентрации токсичных тяжелых металлов может различаться в зависимости от различных генотипов растений. Те растения, которые имеют низкое поглощение металлов при довольно высоких концентрациях металлов, называются эклюдерами. Эти растения имеют своего рода барьер, чтобы избежать поглощения тяжелых металлов, однако, когда концентрация металлов находится на высоком уровне, этот барьер теряет свою функцию, вероятно, из-за токсического действия металлов. Некоторые растения имеют определенный механизм детоксикации в своей ткани, что позволяет растению накапливать большое количество металлов.

Было проведено много исследований с использованием синтетических хелаторов или лигандов, таких как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА); S, S-этилендиаминдисулфоновая кислота (S,S-EDDS); нитрилотриацетат (NTA) и природные низкомолекулярные органические кислоты для повышения доступности тяжелых металлов и повышения эффективности фитоэкстракционного действия. ЭДТА был наиболее эффективным хелатом для увеличения поглощения растениями Pb в почве,

но медленная деградация хелатных соединений в корневой зоне ограничивает его применение в промышленных масштабах. Более биоразлагаемые хелаты, такие как NTA, (S,S-EDDS) и другие хелаты, также применяются для удаления металлов. Применение этих мелирующих агентов с растениями для поглощения ионов металлов приобретает все большую популярность и стало интересной областью исследований. Было проведено несколько исследований с использованием ЭДТА в качестве хелатора металлов для связывания металлов. Полномасштабное применение для очистки сточных вод на промышленном уровне должно основываться на оптимизации ряда параметров, таких как растворение металлов, стабильность хелатов, корни растений и способность транспортировать металл через побеги растения.

Магнитные наночастицы как наносорбенты магнитные наноматериалы являются одной из недавно выделенных отраслей науки и техники о материалах, которые были использованы для удаления загрязняющих веществ из водных растворов. Благодаря своим магнитным свойствам, высокой химической стабильности, низкой токсичности, простоте синтеза и отличной способности к вторичной переработке магнитные наночастицы были изучены для удаления токсичных металлов из воды. Магнитные наночастицы представляют большой интерес для исследователей из широкого круга дисциплин, включая магнитные жидкости, катализ, биомедицину, доставку лекарственных препаратов, магнитно-резонансную томографию, хранение данных и восстановление окружающей среды.^{140,141} хотя было разработано несколько подходящих методов синтеза магнитных наночастиц для различных композиций, успешное применение таких магнитных наночастиц во многом зависит от стабильности самих частиц в целом ряде различных условий. В большинстве рассмотренных применений частицы работают лучше всего, когда размер наночастиц ниже критического значения, которое зависит от исходного материала, но обычно составляет около 10-20 нм.¹⁴² разработка и изготовление адсорбентов на

основе наночастиц вызвали большой интерес в различных научных сообществах, начиная от химической, биологической и экологической науки и заканчивая инженерными разработками. Адсорбенты на основе магнитных наночастиц могут быть использованы при разделении и очистке биологически, а также экологически значимых целевых видов с высокой точностью и точностью. Удаление железа и марганца из воды наличие железа и марганца придает питьевой воде вяжущий и металлический привкус, что вызывает проблемы при приготовлении пищи и производстве напитков.¹⁴⁵ А простой способ удаления железа и марганца состоит из окисления и ионообменных смол. Окисление железа зависит от pH раствора, а также концентрации органических веществ и карбонатов. Окисление железа и марганца может быть достигнуто введением окислительного агента и может быть осуществлено путем применения методов, включающих обеззараживание тяжелых металлов в водных средах добавление окислителей, таких как хлор и перманганат калия. Активированные угли также применялись для удаления железа и техногена из водных растворов.¹⁴⁶ Ключе и Робинсон¹⁴⁷ исследовали связывание железа добавлением полифосфата, обеспечивая при этом необходимую дезинфекцию с помощью добавления хлора. Они заметили, что присутствие кальция в подземных водах препятствует удалению железа. Добавление полифосфата в грунтовые воды в первую очередь и одновременное добавление полифосфата и хлора были довольно успешными для удаления железа.

1.4.9.1 ионообменные смолы обладают многими преимуществами и являются одним из наиболее широко используемых методов очистки сточных вод.¹⁴⁸ Lee and Nicol¹⁴⁹ использовали смолу Дифоникса для удаления железного железа из раствора кобальтсульфата с различными диапазонами pH. Более низкий pH и более высокая доза ресингиверов способствуют более высокому удалению железа из раствора. Элюирование железа наблюдалось с увеличением содержания $Ti(III)$ в сернокислотном элюенте. Эти рабочие обнаружили, что усиление элюирования железа с

помощью $Ti(III)$ происходит за счет комбинированных эффектов восстановления $Fe(III)$ и конкурентной адсорбции ионов $Ti(III)$ и $Ti(IV)$. "Ласанта", с соавт.150 студированы диаграммы равновесия для ионного обмена, который происходит между различными растворами Fe^{3+} с помощью хелатирующего иона ex-change смолы. Для предсказания равновесия использовалась математическая модель, которая давала хорошее соответствие экспериментальным данным в различных решениях. Было замечено, что тип растворителя влияет на адсорбционную способность. Исследовано удаление ионов железа с помощью сшитых хитозанрезин, иммобилизованных диэтилентриамином и тетраэтиленпентамином. Было обнаружено, что тетраэтиленпентамин, содержащий хитозановую смолу, обладает более высокой поглощающей способностью по отношению к $Fe(III)$ по сравнению с диэтилентриамином, содержащим хитозановую смолу. Кинетические данные показали, что процесс адсорбции протекает по псевдо-кинетики второго порядка. Термодинамические исследования показали, что процесс адсорбции носит экзотермический и спонтанный характер. Для оптимизации системы было проведено тестирование влияния технологических параметров, таких как pH раствора, концентрация ионов исходного металла и температура, на адсорбционные характеристики активированных углей для удаления ионов $Mn(II)$. Максимальная адсорбция была получена при pH 4.

п о ч а т к и находились в диапазоне 80-57%, для начальных концентраций в диапазоне от 1 до 10 ppm. Недавно Менгистие и др.154 осуществлена адсорбция $Mn(II)$ путем использования активированных углей листьев ополчения железистого из водных растворов в периодическом режиме. Адсорбционное равновесие было достигнуто в течение 2 ч. Было установлено, что pH 4 является подходящим для удаления $Mn(II)$ и 95,8% металлоионов были удалены. Изотермы адсорбции лучше всего подходили к модели Фрейна-длича, которая показывала многос л о й н у ю адсорбцию

на поверхности активированных углей. Кинетика адсорбции лучше всего соответствовала кинетической модели первого порядка. Термодинамический анализ показал, что процесс адсорбции носит эндотермический и спонтанный характер. Эммануэль и Рао¹⁵⁵ исследовали адсорбцию $Mn(II)$ активированными карбонами питацелобиумдульца из водных растворов и обнаружили хорошую сорбционную способность для металлов. Сорбционное равновесие было достигнуто в течение 50 мин. Равновесная изотерма была лучше всего приспособлена к модели изотермы Ленгмюра, которая указывает на адсорбцию $Mn(II)$ на активированные угли в виде монослоя.

1.4.9.3 другие методы лечения влияние различных органических кислот, таких как уксусная, муравьиная, лимонная, аскорбиновая, Янтарная, винная и щавелевая кислоты, на удаление железа было изучено Амбикадеви и Лалитамбиной.

Было установлено, что щавелевая кислота дает наилучшие результаты как при комнатной температуре, так и при высоких температурах, что обусловлено ее высокой кислотной прочностью, хорошей комплексообразующей способностью и понижающей способностью. Для оптимизации процесса были изучены эффекты нескольких параметров, таких как время, температура и концентрация реагента. Авторы обнаружили, что удаление железа составляет 80%.

Наличие тяжелых металлов и их токсичность для окружающей среды и человека создает серьезную проблему для инженеров-экологов в отношении очистки сточных вод перед сбросом в водные объекты региона. Для обработки этих отходов было разработано и применено несколько методов удаления токсичных ионов металлов. Такие технологии, как микробная фиторемедиация, ионный обмен, мембранная фильтрация, фотокаталитическое окисление и восстановление, а также адсорбция, имеют свои собственные преимущества и недостатки по сравнению с секвестрацией ионов металлов из экологических матриц. В последние годы разработки в

области адсорбции тяжелых металлов из водных растворов приобрели огромную популярность как методы очистки промышленных сточных вод. Несколько адсорбентов, таких как глины, цеолиты, углеродные нанотрубки и их композиты, активированные угли, биосорбенты, полученные из биомассы, неорганические наноматериалы, неорганические органические гибридные нанокомпозиты и магнитные наноматериалы, были синтезированы и исследованы на предмет их способности выделять ионы металлов из воды. Магнитные наночастицы очень перспективны для применения в катализе, биомаркировке и биосепарации. В жидкофазной экстракции тяжелых металлов и красителей, в частности, такие мелкие и магнитно разделяемые частицы могут быть полезны, поскольку они сочетают в себе преимущества высокой дисперсности, высокой реакционной способности, высокой стабильности в кислых условиях и легкости разделения.

В последнее время были высказаны опасения по поводу загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Сбросы промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы, представляют потенциальную опасность для водной среды [1 - 4]. Устранение этих загрязнителей тяжелыми металлами может быть достигнуто путем применения различных установленных методов для очистки промышленных сточных вод, включая методы, которые уменьшают или осаждают химическими средствами, ионным обменом, электрохимическими методами и обратным осмосом. Однако все это может оказаться неудачным, особенно для растворов с концентрацией металла от 1 до 100 (мг / л) [5 - 8]. Было доказано, что тяжелые металлы токсичны для микроорганизмов, когда они превышают допустимые пределы концентрации. Высокие концентрации тяжелых металлов влияют на микробную активность в системе и затрудняют процесс биологической очистки сточных вод [4 , 9].

Биосорбция тяжелых металлов микробной биомассой является новым экономически эффективным методом, разработанным для удаления тяжелых металлов из сточных вод [3 , 10 , 11]. Бактерии, водоросли, грибы и дрожжи

были исследованы, чтобы определить, действуют ли они как биосорбенты металла, так как они обладают свойствами секвестрации металла. Взаимодействие микробных веществ с тяжелыми металлами снижает концентрацию ионов тяжелых металлов в растворе [8 , 12]. Эффективное удаление тяжелых металлов из сточных вод зависит от нескольких факторов, включая концентрацию ила, растворимость ионов металлов, pH, виды металлов и их концентрацию, а также нагрузку загрязнения сточных вод [9 , 13]. Метод основан на технологии прикрепленного роста, создавая биопленку на поддерживающей среде, поэтому количество биомассы имеет первостепенное значение для удаления тяжелых металлов и органических веществ из системы. Эффективное удаление тяжелых металлов из системы было в центре процесса биосорбции. Независимо от метаболического процесса, биосорбция может связывать тяжелые металлические частицы с живыми клетками, инертной биомассой или с микробным внеклеточным полимером [14 , 15]. Биологическая система представляет собой многогранный процесс и зависит от многих биологических и физико-химических переменных. Это также может зависеть от конструкции и работы системы [9 , 12]. Разнообразие микробной флоры биопленки заметно больше, чем у типичной системы активного ила [16 , 17].

Наиболее значительными организмами в любом биологическом процессе роста являются бактерии, которые в основном ответственны за разрушение органических веществ и токсичных отходов, особенно тяжелых металлов. В то время как биопленочные системы чувствительны к ионам и соединениям тяжелых металлов, эти системы также устойчивы и устойчивы, и в них имеется большое разнообразие бактерий, которые могут позволить системе переносить или даже разрушать тяжелые металлы при определенных концентрациях [18 , 19]. На эту восприимчивость биологической системы в основном влияют бактерии и клеточные повреждения, вызванные воздействием токсических условий.

2.ПРОГРАММА, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1.Программа и методы исследований

В период 2019 - 2020 гг были проведены исследования оценки эффективности биопленки при очистке сточных вод от тяжелых металлов.

Целью исследования было применение биопленок в качестве модели в экотоксикологии для удаления выбранных тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Zn) из сточных вод в статических условиях. Биопленки выращивали в реакторе.

Задачи:

- разработать конструкцию реактора для выращивания биопленки в статических условиях;
- на сточных водах в экспериментальном реакторе получить устойчивое сообщество микроорганизмов (биопленку);
- приготовить смесь тяжелых металлов различных концентраций;
- замерить понижение концентрации элементов в опытах;
- оценить эффект очистки сточных вод в реакторе.

Материалы и методы

Рост биопленок. Биопленки были сформированы из фильтратов сточных вод и состояли из тех же консорциумов бактерий, грибов и т. д., которые уже были выращены ранее в технологическом процессе штатной работы очистных сооружений ОАО КОМЗ. Биопленка росла и исследовалась в относительно естественных условиях в реакторе, заполненном пластиковыми наполнителями, выполняющим роль матрицы.

Отборы проб производились на входе в реактор и на выходе из реактора. Каждый раз измеряли температуру и pH воды, концентрацию тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Zn) на входе в реактор и на выходе из реактора. Аналитические значения были взяты как среднее из пяти повторностей.

Измерение температура, pH воды проводилось на месте в лаборатории цеха очистных сооружений ОАО "КОМЗ". Концентрацию тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni, Zn) определяли атомно-эмиссионным спектральным методом на атомно абсорбционном спектрофотометре в лаборатории токсикологического анализа ФГБУ "Татарская межрегиональная ветеринарная лаборатория" (Республика Татарстан, г. Казань, ул. Родины, 25а).

Металлы (Cd, Cu, Ni и Zn) в исходном растворе и образцах биопленки определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра после расщепления и в соответствии с методом ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Количественный химический анализ вод методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии пнд ф 14.1:2:4.139-98 Методика допущена для целей государственного экологического контроля МОСКВА, 1998 г. (издание 2010 г.) [19]. Процедура расщепления. Нагреваемая смесь конц. HNO_3 использовали для экстракции, и смесь готовили с 6 мл 65% HNO_3 и 2 мл 30% H_2O_2 . Смесь использовалась для количественного определения металлов. Аналитические пробы обрабатывали так же, как образцы и стандарты, приготовленные в кислотной среде. Концентрация представляла растворенные металлы в растворе, образцы обработаны царской водкой перед анализом. Концентрации тяжелых металлов в растворе считались общими концентрациями тяжелых металлов в образцах биопленки и выражались в мг/г.

Концентрацию тяжелого металла определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (AAS). Определение тяжелых металлов в растворенных формах проводили по методике, ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Количественный химический анализ вод методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии пнд ф 14.1:2:4.139-98 Методика допущена для целей государственного экологического контроля МОСКВА, 1998 г. (издание 2010 г.) [19].



Рис.2. Аналитические исследования.

Корреляция экспериментальных данных вычислялась как ковариация двух множеств данных, деленная на произведение их стандартных отклонений.

$$\rho_{x,y} = \frac{\text{cov}(X,Y)}{\sigma_x \cdot \sigma_y}$$

где

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum (X_i - \mu_x)^2$$

и

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum (Y_i - \mu_y)^2$$

При помощи инструмента корреляции определили, изменяются ли два интервала данных совместно, т.е. связаны ли большие значения одного множества данных с большими значениями другого (положительная корреляция), связаны ли малые значения одного множества с большими значениями другого (отрицательная корреляция) или же значения из двух множеств данных не связаны. Критерий Стьюдента использовался для сравнения биосорбции тяжелых металлов в биопленочных формациях для установления однородности средней дисперсии и среднего разделения

биосорбции соответственно при $P < 0,05$. Для расчета данных использовались статистические программы MS Excel ©.

2.2.Общая характеристика объектов исследования

Объект исследования.

Исследование проводилось на биопленке, состоящей из ассоциации бактерий, водорослей, грибов и дрожжи выросших в бытовых сточных водах.

Наиболее значительными организмами в любом биологическом процессе очистке сточных вод являются бактерии, которые в основном ответственны за разрушение органических веществ и токсичных отходов, особенно тяжелых металлов. В то время как биопленочные системы чувствительны к ионам и соединениям тяжелых металлов, эти системы при определенных условиях становятся устойчивыми к тяжелым металлам, и в них имеется большое разнообразие бактерий, которые могут позволить системе переносить или даже разрушать тяжелые металлы при определенных концентрациях. На эту восприимчивость биологической системы в основном влияют бактерии и клеточные повреждения, вызванные воздействием токсических условий.

В этом исследовании изучается нейтрализация комплекса тяжелых металлов Cd, Cu, Ni и Zn в реакторе с помощью биопленки. Цель состояла в том, чтобы оценить эффективность биологического процесса, который удаляет тяжелые металлы из системы, а также органические загрязнители.

Устройство реактора основана на технологии прикрепления и роста микроорганизмов, создавая биопленку, способную поддерживать оптимальную среду. В нашем случае, количество биомассы имеет

первостепенное значение для удаления тяжелых металлов и органических вещества из системы. Биологический реактор использовали для оценки способности биопленки снижать контракцию тяжелых металлов в водной системе. Конструктивной особенностью лабораторного блока является расположение неподвижного слоя в слоистых пластах. Пустоты реактора, равные приблизительно 8 л, заполняются сточной водой. Смесь тяжелых металлов добавляли в резервуар, в бытовые сточные воды. Реактор заполняли носителем для увеличения активной поверхности.

3.РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

3.1. Устройство лабораторной установки.

В последнее время были высказаны опасения по поводу загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Сбросы промышленных отходов, содержащих тяжелые металлы, представляют потенциальную опасность для водной среды. Исключение этих загрязнителей из элементов окружающей среды может быть достигнуто путем применения различных методов для очистки промышленных сточных вод, включая методологии, которые либо уменьшают, либо осаждают их с помощью химических средств, таких как ионный обмен, электрохимические методы и обратный осмос. Однако все это может оказаться безуспешным, особенно для растворов с концентрацией металлов от 1 до 100 (мг / л) [5-8]. Общеизвестно, что тяжелые металлы при определенной концентрации токсичны для микроорганизмов. Высокие концентрации тяжелых металлов влияют на микробную активность в системе очистных сооружений и препятствуют процессу биологической очистки сточных вод [4, 9].

Биосорбция тяжелых металлов микробной биомассой является новым эффективным методом очистки, который был разработан для удаления тяжелых металлов из сточных вод [3, 10, 11].

Бактерии, водоросли, грибы и дрожжи были исследованы, чтобы определить, действуют ли они в качестве биосорбентов тяжелых металлов, поскольку они имеют изолирующие свойства. Взаимодействие микробных веществ с тяжелыми металлами уменьшает концентрацию ионов тяжелых металлов в растворе. Эффективное удаление тяжелых металлов из сточные воды зависят от нескольких факторов, растворимость ионов металлов, pH, вид металла и его концентрацию, включая нагрузку на очистные сооружения.

Примененная в работе установка основана на технологии прикрепления и роста микроорганизмов, создавая биопленку, способную поддерживать оптимальную среду. В нашем случае, количество биомассы имеет первостепенное значение для удаления тяжелых металлов и органических вещества из системы. Биологический реактор использовали для оценки способности биопленки снижать концентрацию тяжелых металлов в водной системе. Конструктивной особенностью лабораторного блока является расположение неподвижного слоя в слоистых пластах. Пустоты реактора, равные приблизительно 8 л, заполняются сточной водой. Смесь тяжелых металлов добавляли в резервуар, в бытовые сточные воды. Реактор заполняли носителем для увеличения активной поверхности. Не ровности на поверхности носителя предотвращают потери биопленки и содействуют росту биопленки. Для аэрации использовали воздушный компрессор.

РИСУНОК УСТАНОВКИ

3.2. Экспериментальные данные. Выборка и анализ.

Характеристика бытовых сточных вод. Пробы сточных вод по мере необходимости отбирались с местной станции очистки сточных вод ОАО «Казанский оптико-механический завод» для проведения эксперимента. Образец сточных вод переносили в резервуар для хранения, как показано на

рис 1, и контролируемые сточные воды (субстрат) при необходимости подавали в реактор.

Приготовление смеси тяжелых металлов.

Рабочие концентрации смеси металлов получали смешение 2 мг/л, 5 мг/л, 8 мг/л, 10 мг/л гидрата хлорида кадмия $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гептагидрата сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), гексагидрат сульфата никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и соли пентагидрата сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Реактивы приобретены у казанского представителя НПФ Экрос. В бытовых сточных водах в экспериментальной системе получили концентрации тяжелых металлов: кадмия - 8 мг/л, цинка - 20 мг/л, никеля - 32 мг/л и меди - 40 мг/л (таблица 1).



Рис. 2. Приготовление рабочих растворов.

Таблица 1.

Смеси тяжелых металлов

Тяжелый металл	Вещество	Рабочая концентрация элемента, мг/л	Концентрация тяжелых металлов, мг/л
Кадмий	гидрата хлорида кадмия	2	8
Цинк	гептагидрата сульфата цинка	2	8
Никель	гексагидрат сульфата никеля	2	8
Медь	пентагидрата сульфата меди	2	8
Кадмий	гидрата хлорида кадмия	5	20
Цинк	гептагидрата сульфата цинка	5	20
Никель	гексагидрат сульфата никеля	5	20
Медь	пентагидрата сульфата меди	5	20
Кадмий	гидрата хлорида кадмия	8	32
Цинк	гептагидрата сульфата цинка	8	32
Никель	гексагидрат сульфата никеля	8	32
Медь	пентагидрата сульфата меди	8	32
Кадмий	гидрата хлорида кадмия	10	40
Цинк	гептагидрата сульфата цинка	10	40
Никель	гексагидрат сульфата никеля	10	40
Медь	пентагидрата сульфата меди	10	40

3.3 Результаты и обсуждение

3.3.1 Оценка снижения содержания тяжелых металлов в сточных водах в реакторе.

Различие между составом тяжелых металлов на входе и выходе реактора было установлено для процесса очистки сточных вод от тяжелых металлов в экспериментальном реакторе при различных условиях опыта. Возможно, что снижение тяжелых металлов происходит в основном на двух стадиях биологической очистки: первичной стадии, когда некоторое количество металлов поглощаются частицами и вторичной стадии, когда они удаляются в виде биосорбции. Вместе с этим в реакторе происходит эффективное удаление органических и питательных веществ с использованием системы биопленки. Таким образом, удаление тяжелых металлов биопленкой окажется возможным.

Тяжелые металлы удерживались в реакторе в течении 24 часов. Измерение концентрации меди во входящей сточной воде и на выходе из реактора, через 24 часа показало, что при концентрации выше 20 мг/л, эффективность очистки падает с 80% до 66%, а при концентрации 40 мг/л, эффективность очистки составляет 25% (Рис.2).

Таблица 2.

Концентрация тяжелых металлов (Cu) на входе и выходе реактора

Концентрация меди, мг/л		Эффективность очистки в %
Вход	Выход	
8	1	88
20	4	80
32	11	66
40	30	25

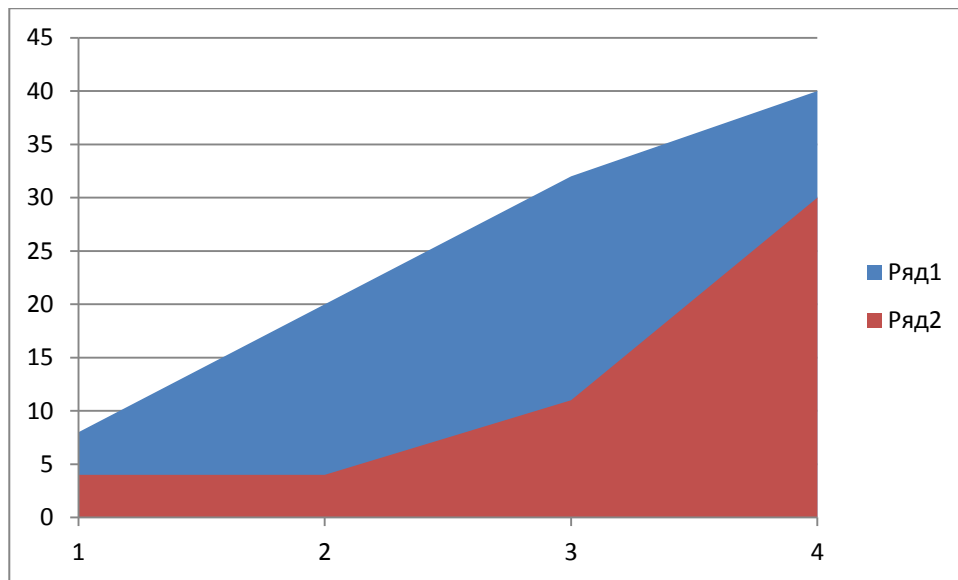


Рис. 2. Cu на входе и выходе реактора

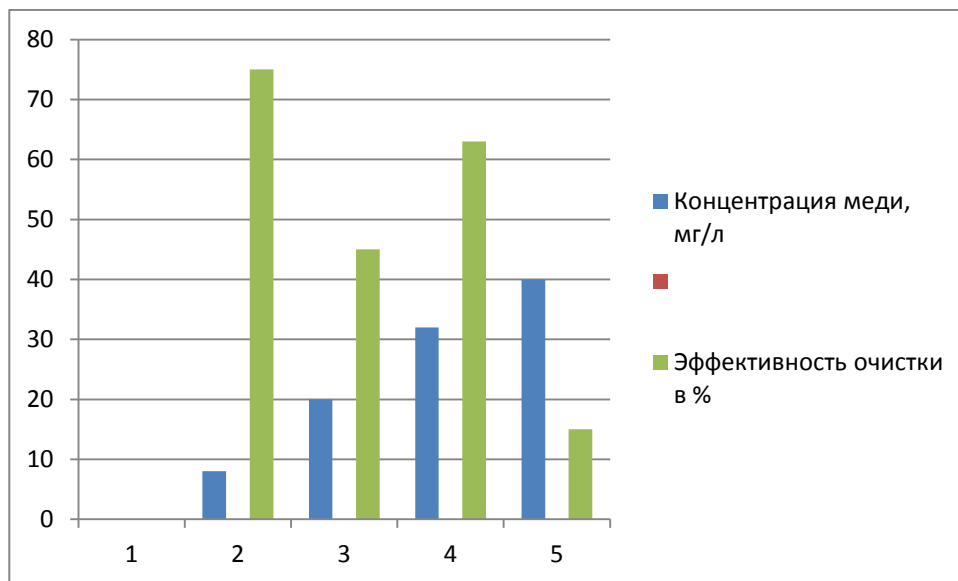


Рис. 2. Эффективность поглощения при различной концентрации Cu

Мониторинг содержания цинка в эксперименте, дает основание утверждать, что при концентрации выше 20 мг/л, эффективность очистки, так же как и в ситуации с медью, падает с 77% до 44%. При концентрации цинка 40 мг/л - эффективность очистки составляет 50 %, наблюдаем не значительное повышение эффекта очистки. Разница в цифрах на 5%, скорее

говорит, о том что от концентрации 38 – 40 мг/л существенно степень очистки не меняется, чем о ее повышении. (Рис.2).

Таблица 2.

Концентрация тяжелых металлов (Zn) на входе и выходе реактора

Концентрация меди, мг/л		Эффективность очистки в %
Вход	Выход	
8	1,5	81
20	5	75
32	18	44
40	20	50

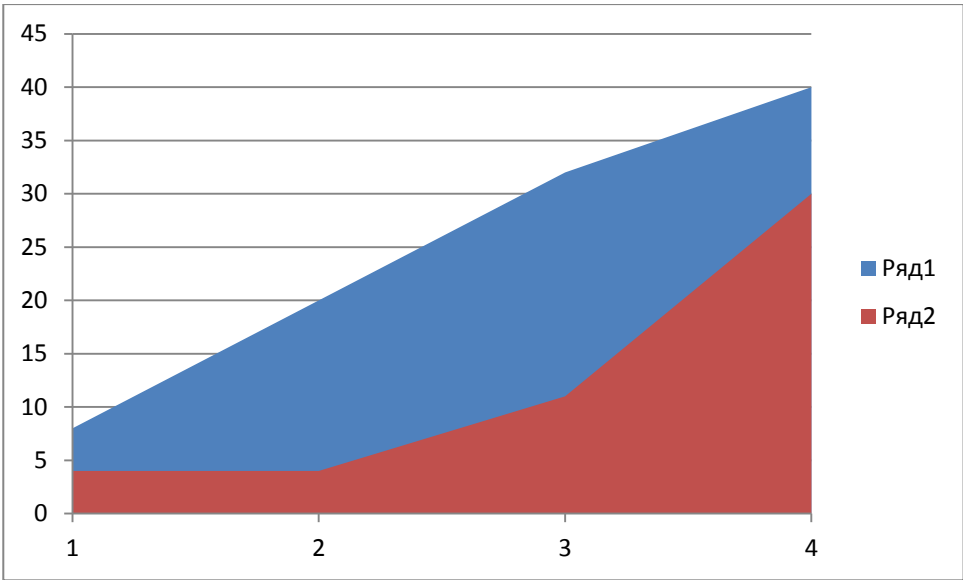


Рис. 2. Zn на входе и выходе реактора

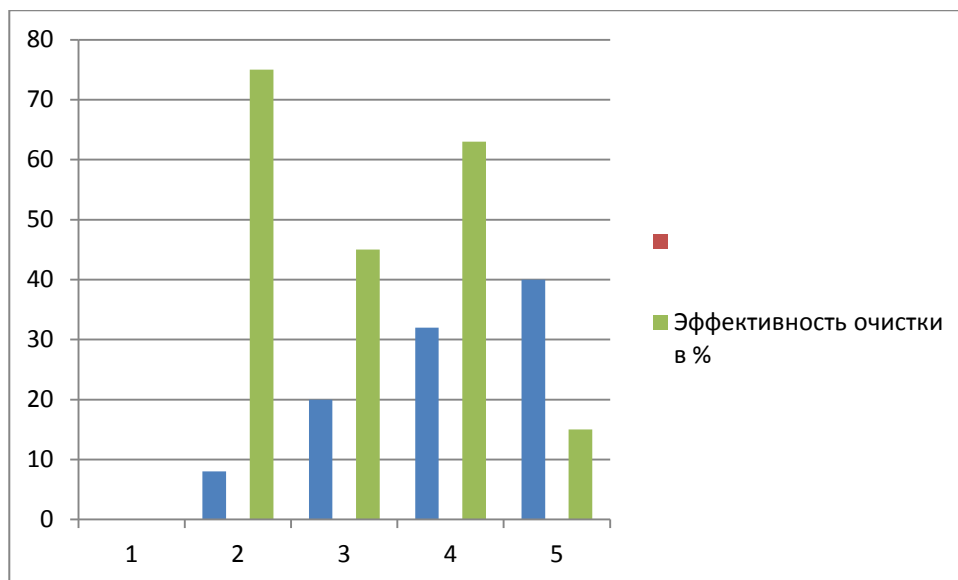


Рис. 2. Эффективность поглощения при различной концентрации Zn

Эффективность биопленки при очистки сточных вод от кадмия снижается с повышением концентрации элемента в сточной воде, так при концентрации токсиканта 20 мг/л эффективность очистки равна 75%, а при концентрации - 32 мг/л эффективность очистки падает до 65% и опускается до 18% при концентрации 40 мг/л (Рис.2).

Таблица 2.

Концентрация тяжелых металлов (Cd) на входе и выходе реактора

Концентрация меди, мг/л		Эффективность очистки в %
Вход	Выход	
8	2	75
20	7	65
32	23	28
40	33	18

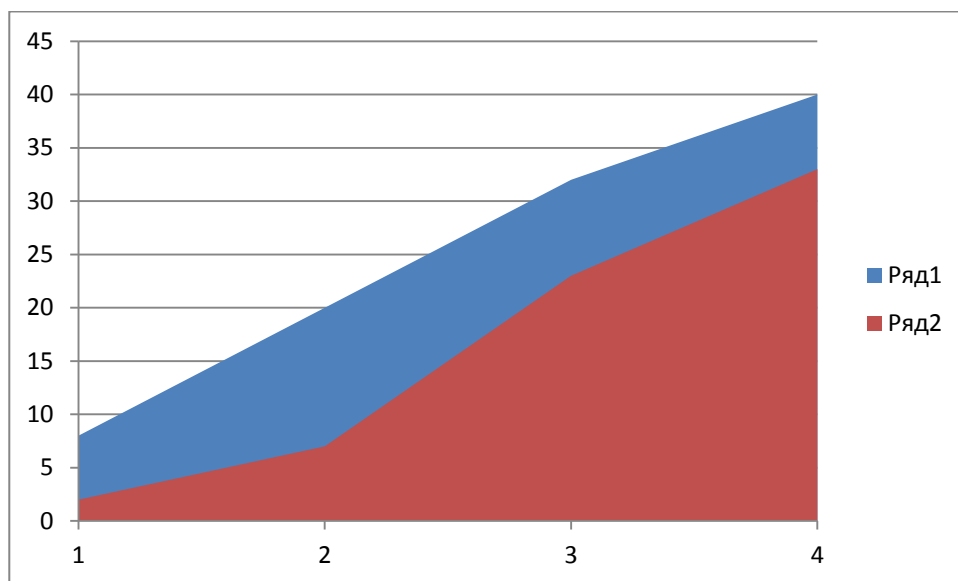


Рис. 2. Cd на входе и выходе реактора

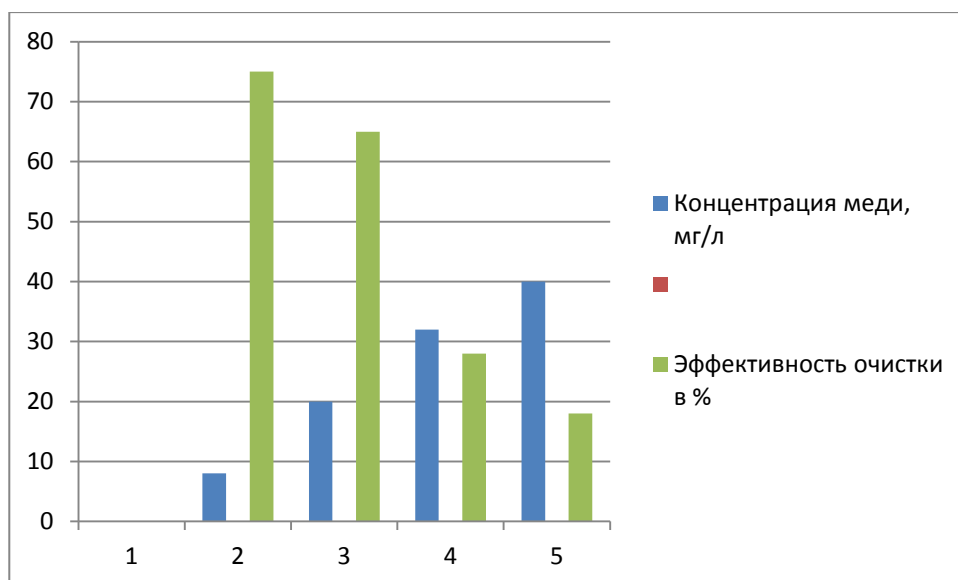


Рис. 2. Эффективность поглощения при различной концентрации Cd

Сравнение результатов анализов сточных вод на выходе реактора, при разных концентрациях тяжелых металлов, показали, что из четырех

элементов, участвующих в эксперименте никель оказался наиболее тяжелым в извлечении из сточных вод биопленкой. При концентрации выше 8 мг/л, эффективность очистки – 75%, далее она падает 45, 63 и 15%, соответственно концентрациям никеля в очищаемой воде 20, 32 и 40. Тенденция резкого снижения эффективности биопленки с повышением концентрации токсиканта сохраняется (Рис.2).

Таблица 2.

Концентрация тяжелых металлов (Ni) на входе и выходе реактора

Концентрация меди, мг/л		Эффективность очистки в %
Вход	Выход	
8	2	75
20	11	45
32	12	63
40	34	15

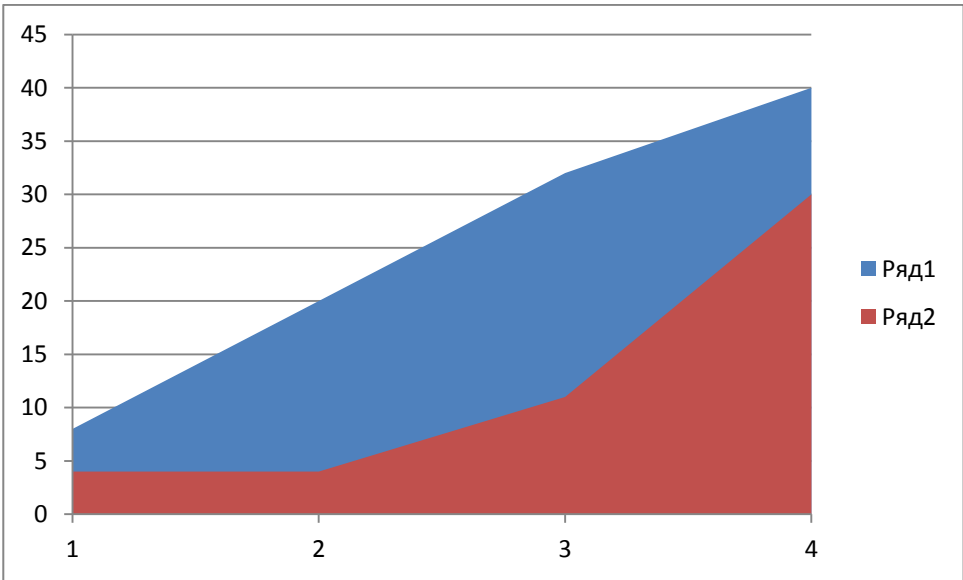


Рис. 2. Ni на входе и выходе реактора

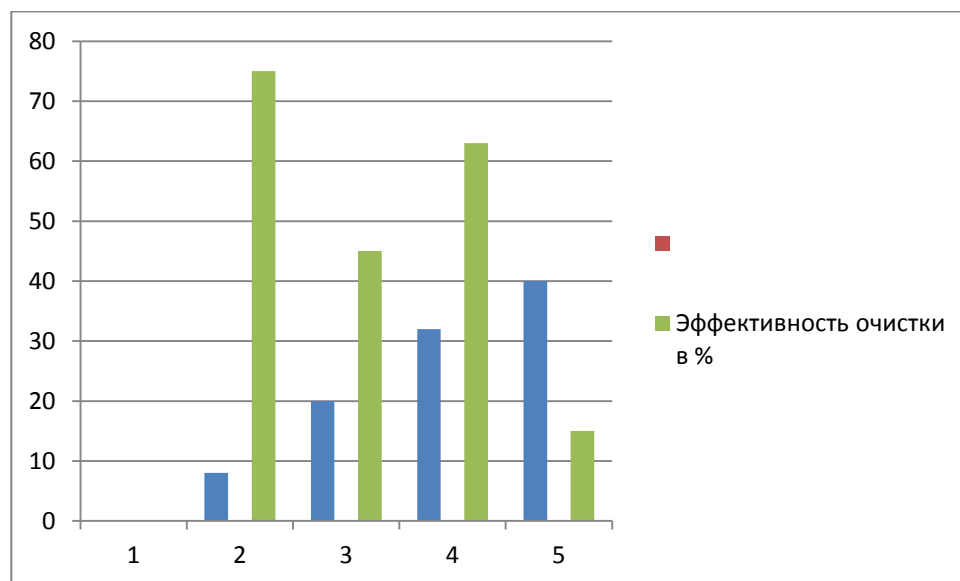


Рис. 2. Эффективность поглощения при различной концентрации Ni

Другие исследователи сообщают, что биологические процессы более эффективны для удаления тяжелых металлов при более низких концентрациях, а также при наличии в растворе более одного иона металла. При более высоких концентрациях микроорганизмы подвергаются стрессу, что снижает их действие на металлы [13 , 26 , 27]. Эффективность удаления тяжелых металлов диктуется влиянием микроорганизмов. Это становится очевидным при более низких концентрациях тяжелых металлов из-за стимулированной микробной активности.

Тяжелые металлы (Cu, Ni, Cd и Zn) могут быть удалены при оптимальной 24 часовой очистке и система была оптимизирована путем загрузки различных концентраций тяжелых металлов (8, 20, 28 и 40 мг / л). Восстановление тяжелых металлов на выходе (с концентрацией 8 мг / л на входе, состоящей из 2 мг / л каждого металла) было выше 75%. Более высокая эффективность удаления наблюдалась в системе, когда содержание тяжелых металлов на входе составляло 8 и 20 мг / л. Концентрации выше этих эффективность удаления была снижается. Наблюдаемые в работе

явления: при увеличении концентрации сложных тяжелых металлов, особенно при более высоких концентрациях (т.е. > 20 (мг / л)), уменьшение удаления для выходного потока может быть связано со снижением активности микроорганизмов в системе; а высокие концентрации могут вызывать стресс у микроорганизмов, снижая тем самым их действие на металлы [13 , 28]. При более высоких концентрациях тяжелых металлов в биологической системе будет снижаться частота дыхания микроорганизмами, что приведет к изменению структуры микроорганизмов и отрицательно скажется на процессе очистки. Результаты показали, что на систему влияла начальная концентрация на входе, а эффективность удаления при низких концентрациях была выше, чем при высоких концентрациях [30]. Литература сообщает, что эффективность удаления увеличивается при более высоких концентрациях металла на входе (> 0,5 (мг / л)). Тем не менее, следует отметить, что эффективное удаление металла зависит от начальной концентрации металла на входе, условий процесса, а также физических, химических и биологических параметров установки очистки сточных вод [14, 27 , 30].

Снижение концентрации Cu для смеси тяжелых металлов до 8 и 40 мг/л на выходе (88% и 25% соответственно), которое было получено, было больше, чем у других тяжелых металлов. Это открытие согласуется с данными, полученными в других исследованиях, в которых оценивалось удаление тяжелых металлов из выходных потоков биологических систем, в которых эффективность удаления была самой высокой для меди [14 , 30]. На микроорганизмы не оказывалось отрицательного воздействия, и они сохраняли свою функциональность при ассимиляции элементарного Cu в системе биологической очистки [30]. Значительное снижение количества тяжелых металлов, от 30% до 98%, наблюдалось в биологической системе [9 , 29]. Известно, что это явление зависит от взаимодействия между доступными активными участками биомассы, разновидностями тяжелых металлов в системе, составом других компонентов сточных вод и самой

биологической операционной системой [14 , 31]. Эффективность удаления на выходе для концентрации Cd и Ni в смеси тяжелых металлах при 8 и 40 мг / л составила 75% и 18% соответственно. Было обнаружено, что это меньше, чем для других изученных тяжелых металлов. Это можно отнести к элементной форме самого Cd, а также к условиям системы очистки [30]. Выходные концентрации Cd не могут быть значительно снижены при биологической очистке сточных вод, при дефиците времени. Доминирующим видом в смеси является Cd^{2+} , классифицированный как слабая кислота с низким уровнем окисления и низким значением электроотрицательности [33]. Максимальная адсорбционная емкость ионов Cu, Ni и Cd на активном иле следовала за порядком $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$, что подтвердило это исследование следующим образом: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd}$.



Рис. 1. Работа в лаборатории ОАО КОМЗ.

Тем не менее, некоторые снижения содержания тяжелых металлов достигаются путем сочетания нескольких процессов, таких как активное поглощение бактерий, клеточная адсорбция через бактерии, внеклеточное полимерное комплексообразование, а также сдерживание коллоидного осадителя во время образования флокулянта [27].

Физическая культура на производстве.

Физическая культура на производстве является главным фактором ускорения научно-технического прогресса и производительности труда. Поэтому выпускник Казанского ГАУ, который освоил программы бакалавриата, должен уметь использовать методы и средства физической культуры для того, чтобы обеспечить полноценную социальную и профессиональную деятельность.

На основе физической культуры лежат физические упражнения, с помощью которых индивид всесторонне совершенствует себя. Происходит развитие его двигательных качеств, умений и навыков, которые необходимы для профессиональной деятельности. Для этого используют следующие способы и методы. Направленные на развитие физических способностей:

- ударные дозированные движения в вынужденных позах;
- выработка вращательных движений пальцев и кистей рук;
- развитие статической и динамической выносливости мышц пальцев и кистей рук;
- развитие ручной ловкости, кожной и мышечно-суставной чувствительности, глазомера;
- развитие силы и статической выносливости позных мышц спины, живота и разгибателей бедра;
- развитие точности усилий мышцами плечевого пояса.

В занятия по физической культуре на производстве следует включать различные виды спорта, так как это способствует сохранению здоровья индивидуума, его психического благополучия и совершенствуются физические способности. Творческое использование физкультурно-спортивной деятельности в этих условиях направлено на достижение жизненно-важных и профессиональных целей индивидуума.

Требования охраны труда во время работы.

Не допускается слив в производственно-дождевую канализацию сточных вод, которые следует отводить по системе спецканализации на сооружения, предназначенные для их очистки и обезвреживания. При аварийном попадании в колодец значительного количества нефтепродукта его необходимо откачать. Сброс нефтепродуктов в сеть производственно-дождевой канализации не допускается. Постоянно следить за уровнем воды в колодцах с гидравлическими затворами. Слой воды, который образует гидравлический затвор, должен быть не менее 0,25 м. Если уровень воды начинает повышаться, прочистить засоренный участок трубы и колодец. В местах проведения работ установить переносные треноги: днем - со знаками, окрашенными в белый и красный цвета; ночью - с аккумуляторным сигнальным фонарем. Применяемый инструмент следует изготавливать из материалов, не дающих искру, режущий инструмент перед использованием смазать консистентными смазками. При работах в колодцах, где возможно скопление паров нефтепродуктов, пользоваться шланговым противогазом. Работу проводить в присутствии двух наблюдающих, находящихся вне колодца. Через каждые 15 минут работы в противогазе предоставляется 15-минутный отдых на поверхности. Воздухозаборные патрубки шланговых противогазов располагать в зоне чистого воздуха.

ВЫВОДЫ

В этом исследовании была предпринята попытка удалить тяжелые металлы при различных концентрациях загрузки с использованием биологической системы. Вывод этого исследования заключается в том, что эффективность удаления тяжелых металлов на выходе достигается при

оптимальной 24 часовой работе. Cu и Zn удаляются легче, чем Cd и Ni ($Cu > Zn > Ni > Cd$). допустимый предел 20 мг / л для сложных тяжелых металлов был установлен для систем обработки PBBR, работающих в оптимальных условиях в течение 24 часов, и было отмечено, что концентрации выше 20 (мг/л) отрицательно влияют на эффективность очистки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Снижения содержания тяжелых металлов достигаются путем сочетания нескольких процессов, таких как активное поглощение бактерий, клеточная адсорбция через бактерии, внеклеточное полимерное комплексообразование, а также сдерживание коллоидного осадителя во время образования флокулянта. Биопленка более эффективна для удаления тяжелых металлов при более низких концентрациях, а также при наличии в растворе более одного иона металла. При более высоких концентрациях микроорганизмы подвергаются стрессу, что снижает их действие на металлы. Низкие концентрации тяжелых металлов стимулируют микробную активности в биологических очистных сооружениях.

Список литературы

1. Авакян, З.А. Токсичность тяжелых металлов для МО / З.А. Авакян // Микробиология. - М. - 1973. - Т. 2. - С. 5-46.
2. Агроэкология [Текст] / В. А. Черников, Р. М. Алексахин, А. В. Голубев и др. - М.: Колос, 2000. - С. 536.
3. Багаева, Т.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб. - метод, пособие [Текст] / Т.В. Багаева, Н.Э. Ионова, Г.В. Надеева. - Казань: Казанский университет, 2013. - 56 с.
4. Басалаева, Л.А. Влияние химического загрязнения на синтез антоциановых пигментов растениями ячменя [Текст] / Л.А. Басалаева, С.Ю. Огородникова // Экология родного края проблемы и пути их решения: Ма-етриаллы 4-й обл. науч.-прктич. Конф. Молодежи. - Киров, 2009. - С. 117118.

- 5 Бачура, Ю.М., Влияние ионов меди на морфологические показатели *Chlorococcum hynposporum* Starr, в культуре [Текст] / Ю.М. Бачура, О.М. Храмченкова //ИЗВЕСТИЯ. - 2012. - С. 3.
- 6 Бекасова, О.Д. Аккумуляция кадмия и алюминия цианобактерией *Nostoc muscorum* [Текст] / О.Д. Бекасова, В.К. Орлеанский, В.В. Никандров // Микробиология. - 1999. - Т. 68. - С. 851-859.
- 7 Бекасова, О.Д. О механизме детоксикации ионов кадмия цианобактерией *Nostoc muscorum* при участии её внеклеточных полисахаридов / О.Д. Бекасова, А.А. Бреховских, М.И. Москвина // Биофизика. -2002. -№3.- С. 515-523.
- 8 Белясова, Н.А. Биохимия и молекулярная биология / Н.А. Белясова. - Минск: БГТУ, 2002.
- 9 Бингам, Ф.Т., Токсичность металлов в сельскохозяйственных культурах [Текст] / Ф.Т. Бингам, Ф.Д. Перья, У.М. Джерелл //Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. - М.: Мир. - 1993. - С. 101-130.
- 10 Биовосстановление засоленных почв цианобактериями [Текст] / Г.Х.

Кадырова, Б.А. Расулов, О.И. Джаббарова, И.М. Халилов // МО и биосфера: Тезисы Междунар. научи, конф. - Москва, 2007. -С. 49-50.

- 11 47 Громов, Б.В. Цианобактерии в биосфере [Текст] / Б.В. Громов// Соросовский образовательный журнал,- 1996. - Т. 9. - С. 33-39.
- 12 Грубинко, В.В. Особенности адаптации одноклеточных пресноводных водорослей к тяжелым металлам [Текст] / В.В. Грубинко // IV Международная конференция «Актуальные проблемы современной альгологии»: тезисы докладов. Киев, 23-25 мая 2012. - С.83-85
- 13 Гузев, В.С. Техногенные изменения сообщества почвенных МО / В.С. Гузев, С.В. Левин //Перспективы развития почвенной микробиологии/ред. ДГ Звягинцев. М. - 2001. - С. 178-219.
- 14 Гусев, М.В., Микробиология [Текст] /М.В. Гусев, Л.А. Минеева -Москва: Изд-во ..., 2003. - С.
- 15 Давыдова, С.Л. О токсичности ионов металлов / С.Л. Давыдова. - М.: Знание, 1991.-32 с.
- 16 8. Воронов, Юрий Викторович Водоотведение и очистка сточных вод. Учебное издание. Гриф МО РФ / Воронов Юрий Викторович. - М.: Ассоциация строительных вузов (АСВ), 2013. - 210 с.
- 17 Доливо-Добровольский, Л. Б. Микробиологические процессы очистки воды / Л.Б. Доливо-Добровольский. - М.: Издательство Министерства Коммунального хозяйства РСФСР, 2016. - 182 с.
- 18 Никита, Корзун Биотехнологии очистки сточных вод городов предприятий / Корзун Никита , Эльвира Василевич und Анна Комарова. - М.: Palmarium Academic Publishing, 2014. - 252 с.
- 19 Отведение и очистка сточных вод Санкт-Петербурга. - М.: Стройиздат СПб, 2017. - 424 с.
- 20 Савельев, Сергей Интенсификация очистки сточных вод / Сергей Савельев. - М.: LAP Lambert Academic Publishing, 2015. - 144 с.

- 21 Трифонов, О. В. Оценка эффективности работы очистных сооружений по гидробиологическим показателям. Руководство по контролю за работой очистных сооружений биологической очистки сточных вод в аэротенках / О.В. Трифонов. - М.: Издательские решения, 2013. - 408 с.
- 22 ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Количественный химический анализ вод методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии пнд ф 14.1:2:4.139-98 Методика допущена для целей государственного экологического контроля МОСКВА, 1998 г. (издание 2010 г.)
- 23 ПНД Ф 14.1:2.110-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений содержания взвешенных веществ и общего содержания примесей в пробах природных и очищенных сточных вод гравиметрическим методом»
- 24 ПНД Ф 14.1:2.100-97 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений химического потребления кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом»
- 25 ПНД Ф 14.1;2;3;4.123-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений биохимической потребности в кислороде после n-дней инкубации (БПКполн.)
- 26 Prato M., Kostarelos K., Bianco A. Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. Acc. Chem. Res. 2008, 41, 60–8. 15
- 27 Zhang Z., Yang X., Zhang Y., Zeng B., Wang S., Zhu T. Delivery of telomerase reverse transcriptase small interfering RNA in complex with positively charged singlewalled carbon nanotubes suppresses tumor growth. Clin. Cancer Res. 2006, 12, 4933–9.
- 28 Iga A.M., Robertson J.H., Winslet M.C., Seifalian A.M. Clinical potential of quantum dots. J. Biomed. Biotechnol. 2007, 76087–97.
- 29 Gao X., Cui Y., Levenson R.M., Chung L.W.K., Nie S. In-vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. Nat. Biotechnol. 2004, 22, 969–76.
- 30 Amiot C.L., Xu S., Liang S., Pan L., Zhao J.X. Near-infrared fluorescent materials for sensing of biological targets. Sensors 2008, 8, 3082–105.

