

На правах рукописи

БРЫНДИНА
Лариса Васильевна



**БИОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД
ПРЕДПРИЯТИЙ АПК И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
В АГРОЭКОСИСТЕМАХ**

Специальность 03.02.14 – биологические ресурсы

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени
доктора сельскохозяйственных наук

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Полянский Константин Константинович

Официальные оппоненты:

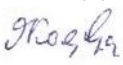
Негробов Олег Павлович, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой экологии и систематики беспозвоночных животных ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»;
Стифеев Анатолий Иванович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор кафедры экологии, садоводства и защиты растений ФГБОУ ВО «Курская государственная сельскохозяйственная академия»;
Свистова Ирина Дмитриевна, доктор биологических наук, профессор кафедры биологии растений и животных ФГБОУ ВО «Воронежский государственный педагогический университет».
Ведущая организация ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт риса».

Защита диссертации состоится «26» января 2017 г. в 12:00 ч. на заседании диссертационного совета Д 220.010.07 при Воронежском государственном аграрном университете им. императора Петра I по адресу: 394087 г.Воронеж, ул. Мичурина, 1, Воронежский ГАУ; факс: (473) 253-86-51; E-mail: olga.koltsova.52@mail.ru.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного аграрного университета им. императора Петра I и на официальном сайте университета: ds.vsau.ru, с авторефератом – на сайтах ВАК Министерства образования и науки РФ – www.vak3.ed.gov.ru и ВГАУ - ds.vsau.ru.

Автореферат разослан « 20 »

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные и скрепленные гербовой печатью, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 220.010.07
кандидат сельскохозяйственных наук  Кольцова О.М.

Актуальность проблемы

Для обеспечения человечества продуктами питания, лекарственным сырьем и другими необходимыми для жизни источниками материальных благ используются биоресурсы. На суше (материковой части планеты) это в первую очередь продукция растениеводства и животноводства, которая требует соответствующей обработки. В результате чего на планете ежегодно образуется около $25 \cdot 10^9$ т отходов, в России – более $7 \cdot 10^9$ т. В нашей стране общий объем сточных вод постоянно увеличивается. По данным государственного доклада «О состоянии и об охране окружающей среды в Российской Федерации в 2014 году» было сброшено в водные объекты сточных вод 43890,8 млн м³, без очистки и недостаточно очищенных – 14767,89 млн м³. Как правило, сточные воды пищевых производств, и в частности, мясоперерабатывающих предприятий, подвергаются лишь грубой механической очистке с последующей доочисткой химическими реагентами. После чего они направляются на городские очистные сооружения или сбрасываются непосредственно в водоемы. Применение химических компонентов в очистке сточных вод мясоперерабатывающих производств не получило широкого распространения в силу большой их стоимости и опасности для окружающей среды.

В нашей стране проблемой очистки сточных вод занимались многие ученые: М.А. Евилевич, Л.Н. Брагинский, С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина, И.В. Скирдов, В.Н. Швецов. За последние годы сделан большой шаг вперед в технологии очистки сточных вод, ужесточились требования, предъявляемые к очистным сооружениям предприятий.

В последние годы особое внимание уделяется биологической очистке сточных вод. На небольших предприятиях для этого используются лагуны, но из-за низкой эффективности и невозможности внедрить такую технологию на больших производствах, они не нашли применения. Также в Центральном Черноземье пытались использовать для очистки сточных вод водный гиацинт (Эйхорния). Нитеподобные корни этого растения эффективно очищают воду от вредных химических примесей. Но данная технология не увенчалась успехом, так как создать должные условия для его роста и размножения на большой территории довольно сложно; растение требовательно к температурному и влажностному режиму; рассадку необходимо выращивать в теплице, что требует дополнительных материальных затрат; кроме того, водный гиацинт не достаточно устойчив к воздействию вредителей.

В последнее время большое внимание уделяется технологиям очистки сточных вод с использованием микроорганизмов. Однако такие технологии на сегодняшний день разработаны в недостаточной мере. Поэтому решение данной проблемы является актуальным в современных условиях.

Следует отметить, что при очистке сточных вод образуется осадок – осадок сточных вод (ОСВ). При внесении ОСВ в качестве органического удобрения можно выделить как положительные, так и отрицательные стороны их влияния на агроэкосистемы. Позитивные факторы связаны с улучшением почвенно-агрохимических свойств почвы: повышением содержания органического вещества, макро- и микроэлементов, увеличением микробной биомассы, повышением биологической активности ферментов, улучшением водно-физических свойств почвы. Из негативных последствий можно выделить присутствие патогенной микрофлоры, наличие тяжелых металлов, несбалансированный химический состав. Однако отрицательные стороны применения ОСВ можно снизить. Состав осадка сточных вод мясоперерабатывающей промышленности в настоящее время не достаточно изучен, и вопрос его применения остается весьма актуальным.

В связи с этим **целью** работы является разработка способов биологической очистки сточных вод с применением актиномицета *Str. chromogenes* s.g. 0832 и возможности использования образующегося осадка в качестве органического удобрения агроэкосистем.

В **задачи** исследования входило:

- 1) оценить качественный состав сточных вод мясоперерабатывающей промышленности и эффективность способов их очистки;
- 2) обосновать целесообразность использования актиномицетов в качестве биофлокулянтов и выбор компонентов питательной среды для продуцента кератинрасщепляющей протеиназы *Str. chromogenes* s.g. 0832;
- 3) изучить ферментные системы *Str. chromogenes* s.g. 0832 и определить их физико-химические свойства;
- 4) разработать математическую модель процесса флокуляции *Str. chromogenes* s.g. 0832;
- 5) определить сорбционные свойства *Str. chromogenes* s.g. 0832 к компонентам сточных вод;
- 6) установить эффективность применения *Str. chromogenes* s.g. 0832 и других флокулянтов для очистки сточных вод;
- 7) оценить воздействие осадка сточных вод на почвенно-биотический комплекс и продуктивность агроценозов;

8) оценить уровень экологичности предприятий мясной промышленности и провести укрупненную оценку ущерба окружающей среде при внедрении предлагаемого способа очистки сточных вод.

Научная новизна

- 1 Установлены механизмы и факторы воздействия актиномицета *Str. chromogenes* s.g. 0832 на очистку сточных вод;
- 2 Актиномицет *Str. chromogenes* s.g. 0832 вполне конкурентоспособен современным синтетическим аналогам и может применяться для очистки сточных вод от органических загрязнителей;
- 3 Согласно разработанной математической модели, наибольшая скорость процесса очистки сточных вод *Str. chromogenes* s.g. 0832 наблюдается на второй стадии флокуляции, где происходит рост и укрупнение центров флокуляции за счет конвективного потока примесей;
- 4 Применение биофлокулянта *Str. chromogenes* s.g. 0832 позволит внедрить технологию оборотного водоснабжения, что повысит экологическую безопасность производства;
- 5 Осадок сточных вод является экологически безопасным и может быть использован в агроценозах Центрального Черноземья.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретические и практические аспекты состоят в установлении возможности биологического объекта *Str. chromogenes* s.g. 0832 в очистке сточных вод мясоперерабатывающей промышленности и использовании образующегося осадка в сельскохозяйственном производстве.

Разработанные приемы могут быть использованы в агроэкосистемах Центрального Черноземья при биологической очистке сточных вод. Технология очистки стоков апробирована в производственных условиях на МПК «Ясные зори» филиала ООО «Белгранкорм», ООО «Петровский мясокомбинат», патент РФ №2312073.

Разработанные способы использования осадка сточных вод в агроэкосистемах позволяют улучшить состояние почвено-биологического комплекса, увеличить количественные и качественные показатели производимой сельскохозяйственной продукции.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Наиболее эффективным способом для очистки сточных вод мясной промышленности является использование биоресурсов.
2. Эффективность биосорбционной очистки актиномицетом *Str. chromogenes* s.g. 0832 обеспечивают следующие механизмы и факторы:

– условия биосинтеза актиномицета (присутствие органического азота в виде соевой муки и пера, наличие источника углерода – картофельного крахмала, микроколичеств FeSO_4 , ZnSO_4 и ионов Ca^{2+} ; $\text{pH}=7,0\text{--}9,0$; $t=30\text{--}50^\circ\text{C}$);

– условия биосорбции ($\text{pH}=8,0\text{--}11,0$, $t=20\text{--}30^\circ\text{C}$).

3. Осадок сточных вод целесообразно применять в качестве органического удобрения в агроэкосистемах.

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность и обоснованность результатов исследования и выводов подтверждается большим количеством экспериментальных данных, их статистической обработкой с помощью пакета «Анализ данных» Microsoft Excel, использованием стандартных методик и ГОСТов, применением современных методов исследования и приборов, позволяющих выполнять эксперимент с высокой точностью, в пределах допустимой погрешности, проверкой результатов лабораторных исследований на реальных сточных водах предприятий.

Основные результаты работы доложены на III международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» (Москва, 2005); международном форуме «Биотехнология и современность» (С.-Петербург, 2004); первой международной научно-практической конференции «Экологические и правовые аспекты эксплуатации водохранилищ» (Воронеж, 2003); VII международной научно-практической конференции «Высокие технологии в экологии» (Воронеж, 2004); I международном экологическом конгрессе «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» (Тольятти, 2007; 2009); III Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы экологии и безопасности» (Тула, 2007); II международном экологическом конгрессе «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов» (Тольятти, 2009), научно-практической конференции «Биотехнология: наука и практика» (Крым 2014), 7-мом международном научно-практическом симпозиуме «Перспективные ферментные препараты и биотехнологические процессы в технологиях продуктов питания и кормов» (Москва 2014), II Международной научно-технической конференции «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение», проводимой в рамках реализации V агропромышленного конгресса и ассоциации «Технологическая платформа «Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания» (Воронеж 2015), XI международной научно-практической конференции «Наука и образова-

ние» (Германия, 2016), VI международной научно-практической конференции «Современные достижения биотехнологии. Новации пищевой и перерабатывающей промышленности (Ставрополь, 2016).

Личное участие автора

Личный вклад автора заключается в формулировании проблемы, постановке цели и задач исследования, выборе методологии для решения поставленных задач, планировании и проведении всех экспериментальных исследований в лабораторных и производственных условиях, теоретико-аналитической интерпретации результатов.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 62 работы, в том числе 25 из них в журналах, рекомендованных ВАК, получены 2 авторских свидетельства и 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 243 страницах, содержит 59 таблиц, 46 рисунков, 3 акта внедрения в приложения. Библиография включает 341 наименование литературных источников, из которых 97 на иностранных языках.

Автор выражает глубокую признательность заведующей кафедрой биохимии и микробиологии ВГУИТ, доктору биологических наук, профессору Корнеевой Ольге Сергеевне за предоставленную возможность провести биосинтез микроорганизма на оборудовании кафедры.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы. Анализ современного состояния вопроса по теме работы, позволяет отметить, что, несмотря на широкий спектр предлагаемых способов очистки сточных вод, данная проблема до сих пор не решена. Применяемые технологии не обеспечивают в полной мере эффективной очистки стоков, а также требуемых показателей экологичности производства в целом. Установлено, что для всех способов очистки характерны серьезные недостатки как экологического, так и технологического характера. Это, прежде всего, связано с нестабильностью состава стоков, зависимостью от технологических особенностей производства и других факторов. Несмотря на сложный физико-химический состав отработанных технологических жидкостей, на эффективность очистки основное влияние оказывает коллоидная природа этих систем, определяемая наличием в них белковых веществ. Для очистки от таких примесей необходим универсальный способ, к которому относится флокуляция. Сравнительный анализ использования природных и синтетических флокулянтов показал, что каждый из них имеет как положительные, так и отрицательные стороны. Решение проблемы заключается в поиске новых флокулянтов, совмещающих в себе

полезные свойства тех и других. В настоящее время широкое развитие получили биотехнологические методы производства флокулянтов. Однако адсорбционные свойства микроорганизмов изучены недостаточно. А между тем, биофлокулянты могут составить серьезную конкуренцию синтетическим и природным флокулянтам. Они, как и природные флокулянты, естественного происхождения, а значит, их отрицательное воздействие на окружающую среду будет сведено к минимуму или полностью отсутствовать. В то же время биофлокулянты также, как и синтетические флокулянты, имеют высокую молекулярную массу, что играет важную роль в процессе флокуляции. Эти и другие свойства биофлокулянтов позволяют обратить на них внимание как на альтернативный способ очистки загрязненных вод. Согласно литературным данным, наибольшее применение в качестве биофлоулянтов нашли бактерии родов *Pseudomonas*, *Bacillus*, а также микроскопические грибы *Penicillium*, *Aspergillus*. Несмотря на то, что в состав активного ила входят актиномицеты, их сорбционные свойства, а также возможность использования в качестве самостоятельного флокулирующего агента остаются до настоящего времени практически не исследованными. При этом особая роль в микробном водном сообществе отводится роду *Streptomyces*. Благодаря лабильности ферментативного аппарата, представители рода *Streptomyces* легко приспосабливаются к изменяющимся условиям среды обитания, а высокая антагонистическая активность позволяет им подавлять или полностью угнетать жизнедеятельность других бактерий. Преимущество представителей рода *Streptomyces* заключается в том, что они способны минерализовать весьма устойчивые и труднодоступные для других микроорганизмов органические вещества. Поэтому, большой интерес представляет изучение рода *Streptomyces* как биофлокулянта в очистке сточных вод.

Однако после биологической очистки сточных вод образуется большое количество осадка, которое требует переработки. Состав сточных вод мясокомбинатов достаточно специфичен: отмечается большое содержание белков, жиров, минеральных веществ, применяемых в технологическом процессе, что влияет на качественный состав осадка, образующегося после очистки загрязненных стоков. Из-за высокой влажности и микробиологической обсемененности ОСВ требует быстрой утилизации, так как начинает гнить. Проблема переработки осадков сточных вод остается не решенной для мясокомбинатов. Чаще всего они вывозятся на свалки, создавая опасные очаги загрязнения окружающей среды. При этом безвозвратно теряются полезные компоненты, содержащиеся в таких осадках сточных вод. Утилизация осад-

ков сточных вод часто связана с использованием их в сельском хозяйстве в качестве удобрения, что обусловлено достаточно большим содержанием в них биогенных элементов.

Биологическая очистка стоков позволяет подобрать определенные штаммы микроорганизмов, которые будут целенаправленно разрушать сложные соединения, доводя качество очистки сточных вод до такого уровня, который дает возможность использовать очищенные стоки в оборотном водоснабжении, а образующийся осадок утилизировать в качестве органического удобрения.

2. Экологические условия и методика проведения исследований. Полевые опыты проводили в годы, различающиеся по метеорологическим условиям. В целом в 2011-2015 гг. почва была хорошо увлажнена, отклонение от нормы было незначительным за исключением 2012 г. и 2014 г.; за рассматриваемый период колебания температур были незначительными. Анализ усредненных значений количества выпавших осадков за рассматриваемый период показывает, что в регионе самыми сухими были апрель 2013 г., май 2012 и 2015 гг., июнь 2013 г., июль 2014 г. и август 2014 и 2015 гг.. Больше всего осадков выпало в июне 2012 и 2014 гг., июле 2011 г. и августе 2011 и 2012 гг..

Полевые опыты проводились в крестьянском фермерском хозяйстве «Зенит» Каширского района Воронежской области. Площадь учетных делянок – 10 м², повторность четырехкратная, размещение вариантов систематическое. Наблюдения и анализы проводились согласно методики полевого опыта Б.А. Доспехова (1985г). Уборку урожая осуществляли вручную с последующим взвешиванием и определением качества полученного продукта.

В работе применялись стандартные и общепринятые методы анализа, описанные в официальных изданиях и удовлетворяющие целям исследования. Объектами исследования являлись 50 штаммов актиномицетов, которые проверялись на наличие специфической протеолитической активности, необходимой для гидролиза белков стока. Их флуктуирующая способность оценивалась на отработанных водах мясокомбинатов и модельных растворах. Все методики и инструментальные средства соответствуют метрологическим нормам и правилам, что позволило обеспечить достоверность полученных результатов. Результаты измерений обрабатывались известными методами математической статистики, в том числе методом наименьших квадратов. Полученные экспериментальные данные аппроксимировались аналитическими зависимостями, позволяющими установить основные закономерности протекания исследуемых процессов. Достоверность полученных

экспериментальных данных проверяли с помощью пакета «Анализ данных» Microsoft Excel.

3. Экспериментальные исследования по выбору актиномицета-деструктора трудноразлагаемых белков сточных вод. Исследования по выбору активного продуцента протеолитических ферментов, обладающего флокулирующей способностью, представленные в таблице 1, позволяют судить о том, что протеолитическая активность (ПА) присуща большому количеству актиномицетов. Так, из 50 штаммов исследуемых микроорганизмов, 48 – обладали способностью разрушать белки в различной степени. Кератиназная активность (КА) проявилась лишь у 30 штаммов из 50. Следует отметить, что между значениями протеолитической и кератиназной активности нет корреляционной зависимости. Видимо, способность к продуцированию кератинасщепляющих протеиназ является специфической особенностью отдельных представителей актиномицетов. Так 7 штаммов проявляли высокую протеолитическую активность при полном отсутствии кератиназной активности.

Но уровень флокулирующего эффекта зависит от значения этой активности: чем она выше, тем выше эффект. Это связано с тем, что интенсивное высвобождение внеклеточных ферментов актиномицетов увеличивает количество растворимого белка в стоке, что активизирует ферментные системы и способствует более интенсивному гидролизу этих белков. В свою очередь гидролиз белков приводит к росту общего числа полярных групп, которые, ориентируясь в пространстве, образуют прочный адсорбционный слой. На него сорбируется следующий и т.д. В конечном итоге, повышается общий эффект флокуляции. При очистке сточных вод мясокомбинатов предполагается внесение культуры актиномицета в стоки, которые не будут сбалансированы по составу для данного микроорганизма. Но если актиномицет предварительно будет выращен в оптимальных условиях, то это даст возможность данному микроорганизму синтезировать специфичные для белков сточных вод мясокомбинатов протеолитические ферменты, проявляющие максимальную активность. В связи с этим необходимо было определить оптимальные условия культивирования микроорганизма, т.е. выяснить влияние источников азота, углерода, других веществ на рост актиномицета и синтез им протеолитических ферментов.

На биосинтез ферментов существенное влияние оказывает присутствие органического азота в виде соевой муки и пера. Необходимым компонентом среды является картофельный крахмал, микроколичества FeSO_4 , ZnSO_4 .

Таблица 1 Сравнительная характеристика биосинтетической способности некоторых актиномицетов

№№ п/п	Наименование культуры	ПА, ед/см ³	КА, ед/см ³	флокулирующий эффект (Д)
1	2	3	4	5
1	<i>Str. chromogenes</i> <i>subsp.graecus</i> 0832	2,204	3,000	1,22
2	<i>Str. californicus</i> 1015	0,133	2,600	0,98
3	<i>Str. flavovariabilis</i> BKM Ac-141	0,187	2,100	0,72
4	<i>Str. diastatochromogenes</i> ВНИИА 1350	0,044	2,100	0,64
5	<i>Str. kurssanovii</i> BKM Ac-715	0,036	1,600	0,57
6	<i>Str. sp. (S. scabies)</i> BKM Ac-841	0,213	1,200	0,51
7	<i>Str. fradiroseus</i> BKM Ac-155	0,217	0,800	0,49
8	<i>Str. fradiae</i> ЛИАИ 0050	0,024	0,713	0,45
9	<i>Str. autotrophica</i> BKM Ac-759	0,720	0,600	0,54
10	<i>Str. viridochromogenes</i> 58	0,036	0,600	0,33
11	<i>Str. fradiae</i> BKM Ac-764	0,020	0,500	0,33
12	<i>Str. bikiniensis</i> BKM Ac-999	1,040	0,100	0,50
13	<i>Str. viridochromogenes</i> ЛИАИ 0038	0,383	0,100	0,38
14	<i>Str. chromofuscus</i> 6050	0,250	0,084	0,35
15	<i>Str. hygrosopicus</i> ЛИАИ 0374	0,784	0,060	0,42
16	<i>Str. vulvoviridis</i> BKM Ac-161	0,173	0,060	0,35
17	<i>Str. olivoviridis</i> ВНИИА 1258	0,089	0,050	0,20
18	<i>Str. firidochromogenes</i> BKM Ac-629	2,500	0,040	0,88
19	<i>Str. hugrosopicus</i> BKM Ac-831	0,175	0,040	0,35
20	<i>Str. sporotumulus</i> BKM Ac-320	0,126	0,030	0,30
21	<i>Str. fradiorectus</i> BKM Ac-154	0,078	0,030	0,25
22	<i>Str. sp. (S. sporocanensis)</i> BKM Ac-310	0,030	0,030	0,18
23	<i>Str. achromogenes</i> 391	0,251	0,027	0,36
24	<i>Str. albus</i> ЛИАИ 0012	0,047	0,025	0,20

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5
25	<i>Str. pseudoalbus</i> БКМ Ас-267	0,282	0,020	0,38
26	<i>Str. sp. (S. asterosporus)</i> БКМ Ас-40	0,267	0,017	0,36
27	<i>Str. diastaticus</i> БКМ Ас-723	0,080	0,016	0,30
28	<i>Str. diastatochromogenes</i> ЛИАИ 0172	0,078	0,013	0,27
29	<i>Str. griscofarillus</i> 187	0,250	0,009	0,35
30	<i>Str. coelicolor</i> ВНИИА 1173	0,070	0,008	0,20
31	<i>Str. cinereus</i> БКМ Ас-84	1,451	0	0,55
32	<i>Str. chromofuscus</i> ВНИИА 1191	1,191	0	0,52
33	<i>Str. olivaceoscleroticus</i> ВНИИА 1445	1,173	0	0,51
34	<i>Str. canarius</i> 1392	0,764	0	0,42
35	<i>Str. griseus</i> subsp. <i>neomycini</i> 0047	0,670	0	0,40
36	<i>Str. argenteus</i> БКМ Ас-39	0,628	0	0,40
37	<i>Str. aureus</i> 92	0,533	0	0,40
38	<i>Str. sp. (S. aculentosporus)</i> БКМ Ас-1	0,392	0	0,38
39	<i>Str. olivaceus</i> БКМ Ас-254	0,266	0	0,36
40	<i>Str. achromogenes</i> 1000	0,196	0	0,33
41	<i>Str. calvus</i> ВНИИА 1103	0,196	0	0,33
42	<i>Str. flavovirens</i> ВНИИА 421	0,178	0	0,33
43	<i>Str. albus</i> БКМ Ас-35	0,109	0	0,25
44	<i>Str. albocanus</i> БКМ Ас-7	0,080	0	0,22
45	<i>Str. olivaceus</i> ВНИИА 519	0,080	0	0,20
46	<i>Str. sp. (S. coeliatus)</i> БКМ Ас-105	0,064	0	0,18
47	<i>Str. olivochromofuscus</i> ВНИИА-1259	0,062	0	0,18
48	<i>Str. fragilis</i> ВНИИА 1111	0,018	0	0,12
49	<i>Str. pseudogriseolus</i> ВНИИА 1106	0	0	0,10
50	<i>Str. sp. (S. sporocaneus)</i> БКМ Ас-311	0	0	0,08

Культивирование микроорганизма в оптимальных условиях (рис.1,2,3) повышает его биосинтетическую способность. Рост микроорганизма в предлагаемых условиях приводит к тому, что к 48 часам

84% пера в среде переходит в растворимую форму. Это позволяет сделать вывод о специфической возможности данного микроорганизма усваивать трудно разлагающиеся белки сточных вод мясной промышленности.

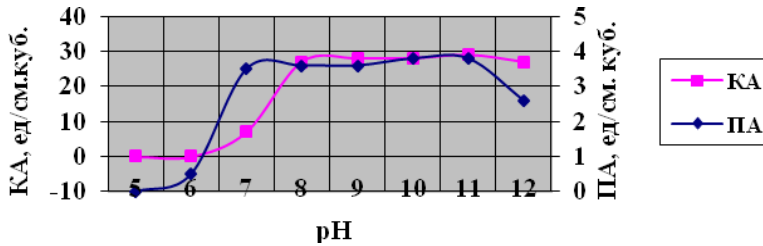


Рисунок 1 Влияние величины pH на биосинтез протеиназ *Str. chromogenes s.g. 0832*

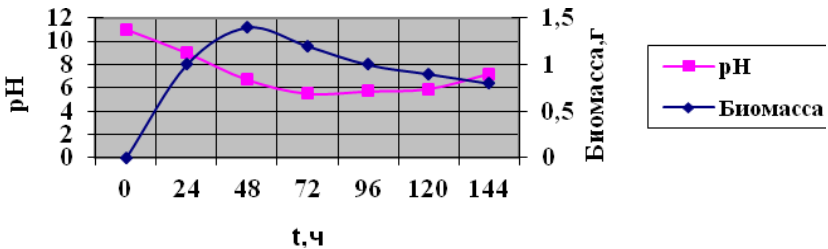


Рисунок 2 Рост микроорганизма и изменение величины pH в зависимости от времени культивирования

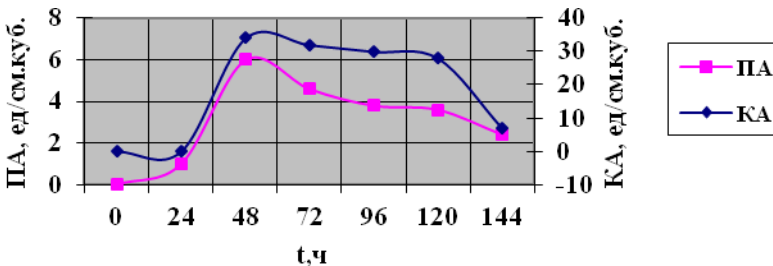


Рисунок 3 Накопление протеолитической (ПА) и кератиназной (КА) активности у микроорганизма в зависимости от времени культивирования

Экспериментальное обоснование компонентов питательной среды для *Str. chromogenes* s.g. 0832 было проверено с помощью моделирования процесса биосинтеза *Str. chromogenes* s.g. 0832 и представлено в виде линейной множественной регрессии вида:

$$Y_{\text{п}} = 1,076 + 0,208X_1 + 0,691X_2 + 0,549X_3 + 0,161X_1X_3 - 0,495X_2X_3 - 0,096X_1X_2X_3$$

$$Y_{\text{а}} = 3,019 + 1,018X_3 - 0,968 X_1 X_2,$$

$$Y_{\text{п}} = 0,423 + 0,258X_4,$$

$$Y_{\text{к}} = 1,543 + 0,258X_4 + 0,693X_5$$

$$Y_{\text{п}} = 0,626 - 0,134X_6 - 0,245X_7,$$

где Y – выход биомассы *Str. chromogenes* s.g. 0832, X_1 – картофельный крахмал, X_2 – соевая мука, X_3 – перо (источник кератина), X_4 – KH_2PO_4 , X_5 – CaCO_3 , X_6 – NH_4NO_3 , X_7 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Таким образом, культивирование *Str. chromogenes* s.g. 0832 на питательной среде состава (г/дм³): картофельный крахмал – 50; соевая мука – 5; измельченное перо – 10; KH_2PO_4 – 0,8; CaCO_3 – 4,0; FeSO_4 – 0,01; ZnSO_4 – 0,02; доведение начальной величины pH культивирования до 11,0; выращивание микроорганизма 48 часов при температуре 28–30⁰С обеспечивает увеличение протеолитической активности в 3 раза, кератинозной – в 11 раз по сравнению с исходной средой.

Известно, что для улучшения очистки сточных вод флокулянты и коагулянты можно вносить непосредственно в среду культивирования микроорганизма. Поэтому в среду культивирования *Str. chromogenes* s.g. 0832 добавляли полиакриламид (ПАА) (флокулянт) и коагулянт $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Экспериментальные данные, представленные в таблице 2, позволяют сделать вывод, что внесение в среду культивирования полиакриламида и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ улучшают эффект очистки по всем рассмотренным показателям. Можно предположить, что в процессе роста актиномицета «структурируется» пространство между клетками микроорганизма и молекулами ПАА с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, где концентрируются и хранятся питательные вещества, а также внеклеточные ферменты. Как следствие, увеличивается общая молекулярная масса формирующихся ассоциатов.

Таблица 2 Очистка стока модифицированным биофлокулянтom *Str.chromogenes s.g. 0832*

Показатели	Исходный сток	культуральная жидкость(КЖ) + сток	Культивирование с $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + сток	Культивирование с ПАА + сток
Химический Показатель Кислорода (ХПК), мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	$1500 \pm 45,1$	$200 \pm 6,1$	$160 \pm 3,48$	$110 \pm 3,32$
Мутность, мг/дм ³	$4,2 \pm 0,11$	$1,3 \pm 0,01$	$1,1 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,01$
Общее железо, мг/дм ³	$1,15 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,001$
ζ-потенциал клеток, мВ	+17,8	-28,60	-43,40	-53,20
Общий азот, мг/дм ³	$160 \pm 2,03$	$52,3 \pm 1,01$	$41,7 \pm 0,59$	$32,1 \pm 0,47$

4. Изучение ферментных систем *Str. chromogenes s.g. 0832*.

Результаты по влиянию значений величины pH на протеолитическую и кератиназную активности, представленные на рисунке 4, позволяют отметить, что pH- оптимум для них соответствует 8,0. Температурный оптимум для ПА и КА совпадает и равен 40⁰С (рис.5). Интересно отметить, что ферментный комплекс по проявлению КА более термоустойчив, чем по ПА. Например, при 70⁰С ПА составляет 3%, а КА – 30%. В таблице 3 представлено влияние активаторов и ингибиторов на активность кератинрасщепляющей протеиназы. Установлено, что ионы Na^+ , K^+ , активируют ПА и КА. Влияние ионов двухвалентных металлов на КА можно расположить в порядке усиления ингибирующего эффекта в следующий ряд $\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$, на ПА соответственно $\text{Ba}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.

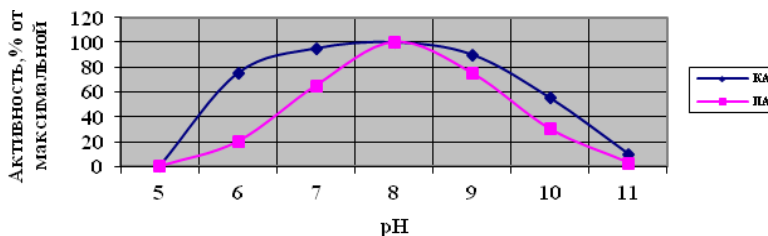


Рисунок 4 Влияние pH на активность кератиназ KA и ПА

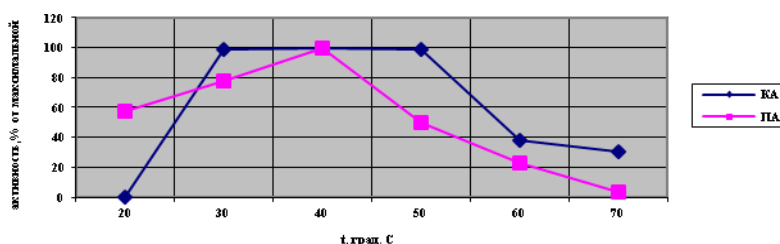


Рисунок 5 Влияние температуры на активность кератиназ KA и ПА

Под действием трехвалентных металлов Fe^{3+} , Cr^{3+} и Al^{3+} ПА снижается очень существенно: 0,8; 1 и 4% соответственно, KA тоже падает: 18; 29 и 60% соответственно.

На кератиназную активность существенное влияние оказывает присутствие ионов Ca^{2+} (табл.3). Термическая и кислотная инактивация фермента в присутствии Ca^{2+} показала, что ионы Ca^{2+} оказывают на кератиназу не только активирующее действие, но и стабилизируют фермент при воздействии на него pH и температуры (табл.4,5). Так при pH 6,0; 7,0 и 10,0 присутствие кальция в среде увеличивало стабильность фермента в 2–5 раз по сравнению с контролем. При изучении термостабильности кератиназы в присутствии ионов Ca^{2+} в концентрации $0,5 \cdot 10^{-3}$ М фермент также был довольно устойчив (табл.5), и скорость инактивации фермента при 50°C составила 21–56,8%, при 60°C – 25,8–48,2% в сравнении с контролем.

Таблица 3 Влияние активаторов и ингибиторов на активность кератинрасщепляющей протеиназы *Str. chromogenes* s.g. 0832

Химический реагент $C=0,5 \cdot 10^{-3}$ М	Ферментативная активность, %	
	ПА	КА
Контроль	100	100
Na^{+}	108	122
K^{+}	105	134
Mg^{2+}	115	5
Ba^{2+}	119	0
Ca^{2+}	100	500
Zn^{2+}	53	30
Cu^{2+}	8	54
Al^{3+}	4	60
Cr^{3+}	1	29
Fe^{3+}	0,8	18
п-хлормеркурибензоат(п-ХМБ)	100	63
Этилендиаминтетраацетат (ЭДТА)	0	0
Мочевина	0	110

Таблица 4 Влияние концентрации ионов Ca^{2+} на КА

Концентрация ионов Ca^{2+}	РН 6,0	РН 8,0	РН 9,0
	Активность, % к значению исходной активности		
0,5	72	81	103
$0,5 \cdot 10^{-1}$	88	96	121
$0,5 \cdot 10^{-2}$	115	150	196
$0,5 \cdot 10^{-3}$	377	465	546
$0,5 \cdot 10^{-4}$	150	208	271
$0,5 \cdot 10^{-5}$	100	100	100

Таблица 5 Термическая инаktivация кератинащепляющей протеиназы *Str. chromogenes* s.g. 0832

Температура, °C	$K \cdot 10^{-2}, \text{ч}^{-1}$					
	pH 6,0		pH 7,0		pH 10,0	
	Контроль	Ca ²⁺	Контроль	Ca ²⁺	Контроль	Ca ²⁺
50	61,05	12,84	34,99	19,87	46,32	10,88
60	136,99	35,71	62,91	30,35	104,62	26,95

Исследованные физико-химические свойства ферментов *Str. chromogenes* s.g. 0832 позволяют эффективнее проводить очистку стоков мясокомбинатов с учетом выявленных особенностей.

5. Сорбционные свойства клеток *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 и его ферментных систем. Для выяснения сорбционных характеристик рассматриваемого микроорганизма были проведены исследования сорбции белков, характерных для сточных вод мясной промышленности, и ионов железа (II),(III).

Целью исследования было провести сравнительную оценку адсорбции наиболее распространенных белков стоков мясной промышленности: коллагена, кератина, гемоглобина, миозина на культуре *Str. chromogenes* s.g. 0832. Процесс сорбции лучше протекал с коллагеном и кератином (рис.6).

Возможно, переход коллагена и кератина в растворимую форму позволил увеличить количество гидрофильных остатков аминокислот на поверхности белка, что в свою очередь привело к увеличению адсорбции (табл.6).

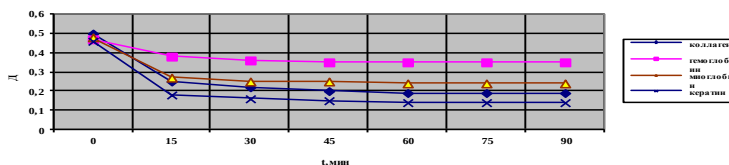


Рисунок 6 Изменение оптической плотности (Д) от времени контакта сорбента с раствором белка

Таблица 6 Сорбционные характеристики *Str. chromogenes s.g 0832* по отношению к некоторым белкам

Показатели	Кератин	Гемоглобин	Миоглобин	Коллаген
Предельная адсорбция, A_{∞} , мг/г	167	71,4	125	143
Константа адсорбционного равновесия, К	0,22	0,23	0,22	0,21

Были проведены экспериментальные исследования сорбционной способности актиномицета *Str. chromogenes s. g. 0832* к ионам железа (рис.7). Представленные зависимости позволяют отметить тот факт, что максимальная скорость сорбции наблюдается в течение первого часа после внесения биофлокулянта и составляет 30 % для Fe^{3+} и 10 % – для Fe^{2+} , что подтверждает эффективность использования клеток микроорганизма *Str. chromogenes s.g. 0832* в качестве сорбента.

Рассматриваемый микроорганизм в качестве биосорбента проявляет высокую специфичность к ионам Fe^{3+} (табл.7).

Таблица 7 Сорбционные характеристики *Str. chromogenes s.g 0832* по отношению к ионам железа

Показатели	Fe^{3+}	Fe^{2+}
Предельная адсорбция A_{∞} , мг/г	400	133
Константа адсорбционного равновесия К	0,004	0,013

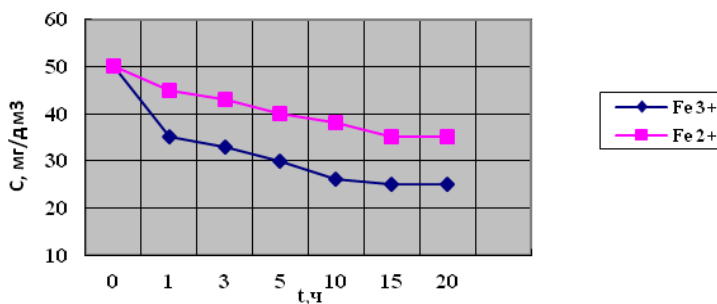


Рисунок 7 Кинетика сорбции катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} биомассой *Str. chromogenes s.g. 0832*

Учитывая, что очистка сточных вод — сложный физико-химический процесс, в котором участвуют многофазные и многокомпонентные потоки веществ, дать строгое математическое описание поведения этих потоков в большинстве случаев невозможно. Поэтому моделирование процесса флокуляции более эффективно можно осуществить с использованием ячеечных представлений. Согласно этому методу, каждая хаотично расположенная частица дисперсии заключается в жидкую сферическую ячейку, на поверхности которой задаются специальные граничные условия, учитывающие влияние соседних частиц. Данная модель позволяет исследовать диффузию примеси в пористое тело (биофлокулянт) и определить скорости этого процесса. При построении математической модели учитывались экспериментальные данные изменения размера флокул. Кинетику очистки можно декомпозировать на три взаимосвязанные стадии (рис.8). Первая стадия (I) заключается в том, что пока скорость осаждения флокул незначительна, их рост за счет аккумуляции примесей происходит в результате флокуляционного потока, который связан с адгезионными силами. По мере укрупнения частиц (стадия II) их вес возрастает, скорость осаждения увеличивается и эта скорость становится уже больше скорости флокуляционного потока, и поэтому дальнейшее укрупнение частиц происходит конвективным путем, т. е. путем захвата встречного потока примесей. Третья стадия (III) характеризуется тем, что основная масса композитных частиц флокулянт-примесь в силу большого веса находится практически в осадке, и процесс флокуляции протекает через его поверхность. При построении математической модели флокуляции примем условие, что форма флокул - правильный цилиндр высотой h и радиусом r_1 . Дисперсным анализом было установлено, что диапазоны изменения размеров флокул таковы: $h \in [50 - 600]$ мкм; $r_1 \in [0,2 - 2]$ мкм, причем численная функция плотности их распределения по размерам близка к равномерной.

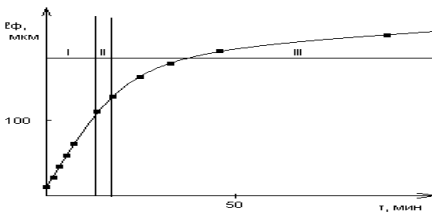


Рисунок 8 Кинетика изменения размеров центров флокуляции

Это позволяет выбрать в качестве характеристик h и r_1 их математические ожидания как среднее, т.е. $h = 325$ мкм, $r_1 = 1,1$ мкм и определить среднеожидаемый объем репрезентативной флоккулы

$$V_\phi = \pi r_1^2 h = \pi \cdot 1,1^2 \cdot 325 = 1235 \text{ мкм}^3, \quad (1)$$

откуда эффективный размер такой флоккулы есть

$$l_\phi = \sqrt[3]{V_\phi} = \sqrt[3]{1235} = 10,73 \text{ мкм}, \quad (2)$$

что коррелирует с экспериментальными данными. Если допустить, что в процессе флоккуляции отношение высоты флоккулы к её радиусу остается постоянным $\xi = h/r_1 = 325/1,1 = 295,45$, то по увеличению объема клетки можно вычислить текущие геометрические размеры репрезентативной флоккулы из системы соотношений $V_\phi = \pi r_1^2 h$, $\xi = h/r_1$. Так как, согласно (1) и (2), начальный объем флоккулы и характерный её размер соответственно равны $1,235 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ и $10,73 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, а объем сухих клеток в $2,5 \text{ см}^3$ составляет $V_d = 0,05 \cdot 2,5 = 0,05 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6} = 1,25 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$,

то число центров флоккуляции будет

$$n = V_d / V_\phi = (1,25 \cdot 10^{-7}) / (1,235 \cdot 10^{-15}) \approx 10^8.$$

Биофлоккулянт вносили в 100 см^3 сточной воды, т.е. $V_{oc} = 100 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$, поэтому объем среды на один центр флоккуляции будет определяться по формуле $V_{yc} = V_{oc} / n = (100 \cdot 10^{-6}) / 10^8 = 1000 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$ или в линейном размере $r_2 = \sqrt[3]{V_{yc}} = \sqrt[3]{1000 \cdot 10^{-15}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 100 \text{ мкм}$.

Это означает, что характерный размер центра флоккуляции намного меньше свободного объема, окружающего частицу, т.е. геометрической формой центра на первой стадии можно пренебречь. Учитывая, что плотности дисперсной среды $\rho = 1000 \text{ кг/м}^3$ и примесей $\rho_m = 1700 \text{ кг/м}^3$ близки, скорость осаждения композитной частицы флоккула-примесь может быть рассчитана по формуле Стокса:

$u_c = g l_\phi^2 (\rho_m - \rho) / (18 \nu \rho) = 9,81 \cdot (10,73 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (1700 - 1000) / (18 \cdot 10^{-5} \cdot 1000) = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$, где g – ускорение свободного падения, м/с^2 ; ν – кинематическая вязкость дисперсионной среды, $\text{м}^2/\text{с}$. Справедливость применения формулы Стокса подтверждается расчетным числом Рейнольдса для максимального центра флоккуляции:

$$Re = (u_c l_\phi) / \nu = (2215 \cdot 10^{-6} \cdot 241 \cdot 10^{-6}) / 10^{-5} = 0,05.$$

Если при построении математической модели процесса флоккуляции воспользоваться ячеечными представлениями, считая, что ячейка представляет собой среду радиуса r_2 (рис.9), заполненную загрязненной средой, с центром флоккуляции r_1 , то миграцию коллоидных частиц примесей можно рассматривать, исходя из диффузионных представлений, т.е. принять условие, что концентрация примесей зависит только от текущего радиуса r .

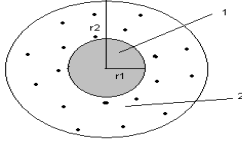


Рисунок 9 Схема ячейки: 1 – центр флокуляции; 2 – загрязненная среда

Для первой стадии процесса была получена математическая модель следующего вида:

$$\frac{\partial \Omega(R, \Theta)}{\partial \Theta} = - \frac{\partial \Omega(R, \Theta)}{\partial R}; \quad (3)$$

$$\Omega(R, 0) = R^2; \quad (4)$$

$$\Omega(1, \Theta) = 0. \quad (5)$$

где $\Omega = \omega / (c_0 r_1^2)$; $R = r / r_1$; $\Theta = \tau u / r_1$; – относительные переменные (u – скорость движения примеси к центру флокуляции под действием адгезионных сил, м/с; c – массовая концентрация примеси ($c_0 = c(r, 0)$ – начальное условие) кг/м³; сфера радиуса r ($r_1 < r < r_2$), τ – продолжительность процесса, с; $\omega = r^2 c$.

Математическое описание второй стадии процесса флокуляции получили, учитывая, что штучный поток центров флокуляции есть $j(x, \tau) = \omega[l(\tau)] n(x, \tau)$, (6)

где $\omega[l(\tau)]$ – скорость центров флокуляции по Стоксу, м/с; $l(\tau)$ – характерный размер флокулы, м; $n(x, \tau)$ – локальная счетная концентрация центров флокуляции, 1/м³.

Выделив элементарный объем по высоте зоны очистки между секущими плоскостями x и $(x + \partial x)$ (рис.10), рассмотрим для него штучный баланс центров флокуляции:

$$\partial \bar{N} = \partial \bar{N}(x, \tau) - \partial \bar{N}(x + \partial x, \tau), \quad (7)$$

$$\text{где } \partial \bar{N}(x, \tau) = \omega[l(\tau)] n(x, \tau) S \partial \tau; \quad (8)$$

$$\partial \bar{N}(x + \partial x, \tau) = \omega[l(\tau)] n(x + \partial x, \tau) S \partial \tau; \quad (9)$$

S – единичная площадь поперечного сечения зоны осаждения, м²

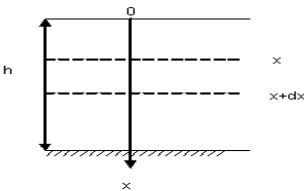


Рисунок 10 Расчетная схема II стадии флокуляции

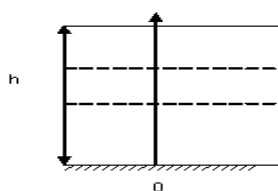


Рисунок 11 Расчетная схема III стадии процесса флокуляции

Уравнения (10) – (12) описывают вторую стадию процесса флокуляции

$$\partial N(X, \Theta) / \partial \Theta = - (A\Theta + 1)^2 (\partial N(X, \Theta) / \partial X); \quad (10)$$

$$N(X, 0) = 1; \quad (11)$$

$$N(0, \Theta) = 0. \quad (12)$$

где $A = ah/(l_0 \omega_0)$, $N(X, \Theta) = n(x, \tau)/n_0$; $\Theta = (\tau \omega_0)/h$; $X = x/h$, $n(x, 0) = n_0$ - начальное условие.

Третья стадия характеризуется тем, что центры флокуляции с адгезионными примесями перешли в осадок, а флокуляционный поток продолжается из объема среды к поверхности осадка.

В этом случае примем диффузионные представления для системы координат, как показано на рисунке 11.

$$\partial c(x, \tau) / \partial \tau = D \partial^2 c(x, \tau) / \partial x^2, \quad (13)$$

где D – коэффициент диффузии примеси в среде, $\text{м}^2/\text{с}$; $c(x, \tau)$ – локальная массовая концентрация примеси, $\text{кг}/\text{м}^3$, которые дополняются начальным условием $c(x, \tau) = c_0$, условием отсутствия диффузионного потока на свободной границе $\partial c(h, \tau) / \partial x = 0$; кинетическим соотношением на поверхности осадка $D \partial c(0, \tau) / \partial x = k \cdot c(0, \tau)$, где k – кинетический коэффициент скорости поглощения примеси осадком.

С помощью относительных параметров $\Theta = \tau D/h^2$; $X = x/h$; $C(X, \Theta) = c(x, \tau)/c_0$; $K = kh/D$ и математических преобразований были получены уравнения, описывающие третью стадию процесса флокуляции:

$$\partial C(X, \Theta) / \partial \Theta = \partial^2 C(X, \Theta) / \partial X^2; \quad (14)$$

$$C(X, \Theta) = 1; \quad (15)$$

$$\partial C(1, \Theta) / \partial X = 0; \quad (16)$$

$$\partial C(0, \Theta) / \partial X = KC(0, \Theta). \quad (17)$$

Анализ модели первой стадии флокуляции показал, что она протекает за счет конвективной адгезии. Полученные характерные профили локальной концентрации примесей (рис.12) подтверждают, что концентрация примесей в ячейке зависит от текущего радиуса:

$$C(R, \Theta) = \begin{cases} (1 - \Theta/R)^2, & \text{при } 0 \leq \Theta \leq R-1, \\ 0, & \text{при } \Theta > R-1 \end{cases} \quad (18)$$

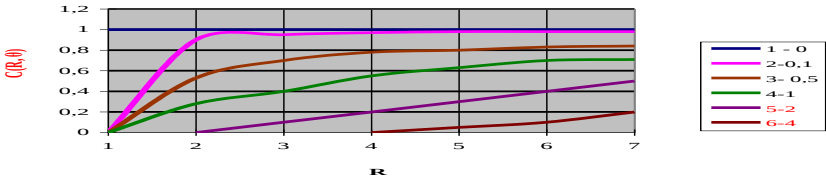


Рисунок 12 Нестационарное поле относительных концентраций примесей в ячейке при различных Θ :

1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 4. ($R = r/r_1$; $\Theta = \tau u/r_1$)

Анализ системы уравнений (10) – (12) с учетом одностороннего преобразования Лапласа позволил получить математическое выражение, описывающее кинематику укрупняющихся центров флокуляции при осаждении и переходе их в осадок:

$$\bar{N}(\Theta) = \int_0^1 N(X, \Theta) / \partial X = 1 - \bar{A}\Theta, \quad (19)$$

где $\bar{A} = A / (\zeta^3 \sqrt{I} + 3A - 1)$.

Используя одностороннее преобразование Лапласа по переменной Θ , было получено аналитическое решение изменения концентрации примесей в зоне очистки после перехода практически всех центров флокуляции в осадок:

$$C(X, \Theta) = 2K \sum_{n=1}^{\infty} \cos[\mu_n(1-X)] / (\mu_n[(1+K)\sin\mu_n + \mu_n^2 \cos\mu_n]) \exp(-\mu_n^2 \Theta),$$

Верификация математической модели первой стадии заключалась в определении средней линейной скорости движения примесей. При этом учитывали следующее: адгезионное граничное условие на поверхности центра флокуляции, суммарный конвективный поток примесей к нему. Последний определяли через изменение средней относительной концентрации, которая в сферической системе координат вычисляется из соотношения:

$$\begin{aligned} \bar{C}_m(\Theta) &= 3/(\zeta^3 - 1) \int_1^{\zeta} R^2 C(R, \Theta) dR = 3/(\zeta^3 - 1) \int_1^{\zeta} (R - \Theta)^2 d(R - \Theta) = \\ &= 3/(\zeta^3 - 1) 1/3 (R - \Theta)^3 \Big|_1^{\zeta} = 1/(\zeta^3 - 1) [(\zeta - \Theta)^3 - (1 - \Theta)^3]. \end{aligned}$$

Так как $\Theta = 2\tau u / l_0$ и $\zeta = r_2/r_1 = (100 \cdot 10^{-6}) / (10 \cdot 10^{-6}) = 10$, то из условия $\min \left| \int_0^{\tau^*} [\bar{C}_m(\tau) - \bar{C}_s(\tau)] d\tau \right|$ определяем u , которая составила $u = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$.

Проверку полученной математической модели второй стадии проводили, используя метод наименьших квадратов: $l(\tau) = a\tau + l_0$, где $a = 10^{-7} \text{ м/с}$; $l_0 = 48 \cdot 10^{-6} \text{ м}$.

Для центра флокуляции размером 48 мкм скорость осаждения по Стоксу составит $8,789 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$, тогда безразмерный параметр $A = ah/(l_0 w_0) = (10^{-7} \cdot 0,05)/(4,8 \cdot 10^{-6} \cdot 8,789 \cdot 10^{-4}) = 0,12$

и длительность безразмерного периода осаждения Θ^* составит

$$\Theta^* = (\sqrt[3]{1+3A} - 1)/A = (\sqrt[3]{1+3 \cdot 0,12} - 1)/0,12 \approx 0,9,$$

но так как $\Theta^* = \tau u/h$, то $u = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$. Это означает, что на второй стадии происходит существенное увеличение линейной скорости флокуляционного потока за счет конвективного осаждения центров флокуляции, т.е. в этом случае поток примесей захватывается осаждающимся центром флокуляции и практически совпадает со скоростью осаждения.

Верификация третьей стадии процесса флокуляции позволила получить выражение средней концентрации примесей:

$$C(\Theta) = 2K \exp(-\mu_1^2 \Theta) / (\mu_1^2 (1 + K + \mu_1^3/K)) \quad (20)$$

Очевидно, что при $\Theta = 0$ должно выполняться соотношение:

$$2K / (\mu_1^2 (1 + K + \mu_1^3/K)) = 1.$$

Так как $0 < \mu_1 < \pi/2$, то взяв $\mu_1 \approx \pi/4$, получим уравнение относительно K : $2K / (\pi^2/16(1 + K + \pi^3/64K)) = 1$, (21)

которое имеет решение $K = 0,737$, что означает $k = 1,474 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$.

Рассчитанные скорости осаждения флокул всех трех стадий процесса $u_1 = 25 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$; $u_2 = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$; $k = 1,474 \cdot 10^{-8} \text{ м/с}$ подтверждают предположение о трехстадийности процесса биофлокуляции *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832. При этом наибольшая скорость процесса отмечена на второй стадии процесса, что коррелирует с фактической скоростью биофлокуляции, рассчитанной по экспериментальным данным и равной $u_c = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ м/с}$,

Согласно разработанной математической модели наибольшая скорость процесса очистки сточных вод *Str. chromogenes* s.g. 0832 наблюдается на второй стадии флокуляции, где происходит рост и укрупнение центров флокуляции за счет конвективного потока примесей.

6. Экспериментальные и теоретические исследования процесса флокуляции клетками *Str. chromogenes* s.g. 0832. Была проведена сравнительная оценка известных флокулянтов и актиномицета *Str. chromogenes* s.g. 0832. Лучшие флокулирующие свойства проявил среднекатийный флокулянт 852 ВС. Степень очистки стока по ХПК

составила в этом случае 86% от исходного значения, мутность обрабатываемой сточной воды также снизилась на 74% от исходного значения (рис.13,14).

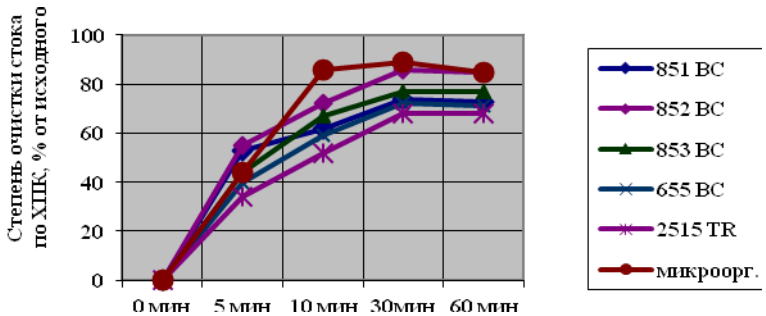


Рисунок 13 Влияние вида флокулянта на степень очистки стока

Очистка сточных вод *Str. chromogenes s. g.0832*, предлагаемого в качестве биофлокулянта, увеличила степень очистки до 89% по ХПК и до 72,6 % - по показателю «мутность».

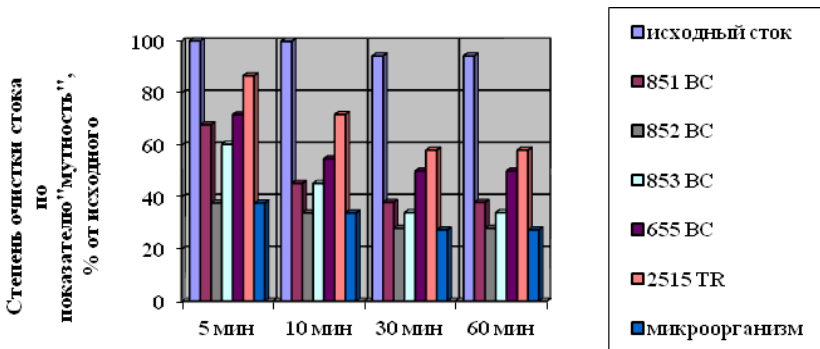


Рисунок 14 Влияние вида флокулянта на изменение мутности стока

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод, что из всех рассмотренных флокулянтов предлагаемый микроорганизм *Str. chrovogenes s. g. 0832* занимает выгодную позицию, вполне конкурентоспособен современным синтетическим аналогам и может быть рекомендован для удаления из загрязненных вод органических примесей.

Экспериментально было установлено, что значительная роль в процессе биофлокуляции принадлежит ферментным системам актиномицета. Известно, что ультразвук способен повышать активность фер-

ментных систем микроорганизмов. При его использовании возможно частичное разрушение белков стока. Это делает их более доступными ферментативному гидролизу. Кроме того, ультразвуковая обработка стока увеличивает содержание аминокислот в нем. А это, в свою очередь стимулирует активность щелочных протеаз. Следует отметить, что протеолитический комплекс ферментов *Str. chromogenes s. g. 0832* представлен именно щелочными протеазами. Результаты эксперимента представлены в таблице 8. В целом, при обработке ультразвуком протеолитическая и кератиназная активности *Str. chromogenes s. g. 0832* возрастают при всех интенсивностях ультразвука. При этом уровень активности увеличивается в среднем на 20%. Однако, интенсивность и продолжительность ультразвукового воздействия оказывают неоднозначное влияние на рост ПА и КА. Это связано с тем, что при более мягких режимах происходит не только разрушение белков стока, индуцирующих синтез протеаз, но и активизация ферментных систем микроорганизма под действием ультразвука.

Таблица 8 Влияние низкочастотного ультразвука на ферментативную активность *Str. chrovogenes s. g. 0832*

Показатели	Эффективность, %			
	Исходный сток	0,5 мин	1,5 мин	2,5 мин
	I = 4 Вт/см ²			
ПА	100	115,2	126,5	135,6
КА	100	130,1	146,8	152,5
I = 6 Вт/см ²				
ПА	100	110,0	124,8	130,1
КА	100	128,1	137,3	150,7
I = 8 Вт/см ²				
ПА	100	106,0	117,3	111,2
КА	100	132,3	136,2	131,2

Таким образом, на основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы: ультразвуковая обработка способствует интенсивному высвобождению внеклеточных ферментов *Str. chromogenes s. g. 0832*, и способствует более интенсивному гидролизу белков.

Проведенные исследования позволяют предположить, что на первом этапе очистка сточных вод в большей степени протекает за счет электростатических сил, а уже затем за счет образования мостиков между дисперсными частицами через клетки актиномицета. Это подтверждают экспериментальные исследования (рис.15).

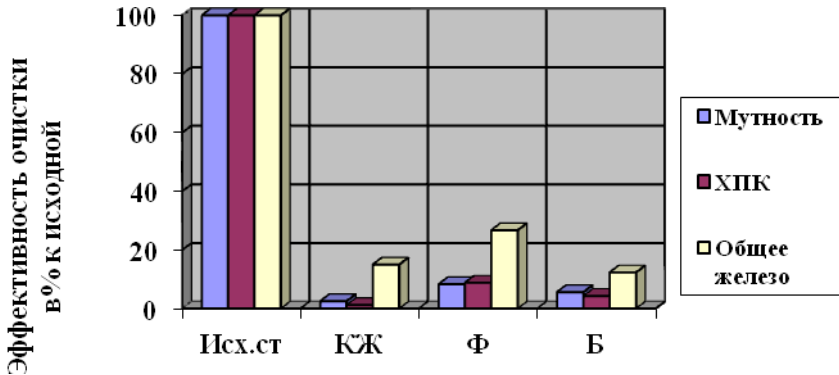


Рисунок 15 Влияние условий проведения флокуляции на эффективность очистки отработанных технологических жидкостей

Лучше всего процесс очистки проходил при внесении в очищаемую жидкость живой культуры микроорганизма, т.е. ферменты, выделяемые актиномицетом в окружающую среду (сточную воду) играют ведущую роль на первом этапе очистки, а затем в очистку включается и сама биомасса. Она по эффективности очистки занимает второе место, за счет накопившихся ферментов и самого мицелия эффективность очистки выше, чем при очистке стока фильтратом культуральной жидкости, содержащей только ферменты, успевшие выделиться на этапе биосинтеза *Str. chromogenes s. g. 0832*.

Подбор оптимальных условий очистки сточных вод проводился с помощью пакета «Анализ данных» Microsoft Excel. Результаты моделирования процесса очистки белоксодержащих сточных вод биофлокулянтном *Str. chromogenes s.g 0832* представлены в виде уравнений линейной множественной регрессии

$$Y = 66,5 + 9X_1 + 10X_2 + 4,25X_3 + 2,5X_1X_2 + 2,75X_1X_3 - 2,25X_2X_3$$

$$Y = 79,1 + 9,1X_4 + 4,6X_5 + 8,4X_6 - 2,3X_4X_5 - 6,1X_4X_6$$

где Y – степень очистки стока по ХПК, % от исходного; X_1 – возраст микроорганизма; X_2 – величина pH; X_3 – соотношение $V_{ст}/V_{кж}$; X_4 – температура, при которой происходит очистка; X_5 – интенсивность аэрации; X_6 – продолжительность очистки стока. При проведении очистки загрязненных вод в оптимальных условиях удалось снизить ХПК на 88%, БПК – на 95% (табл.9).

Ранее было установлено, что обработка культуральной жидкости ультразвуком способствует повышению ферментативной активно-

сти рассматриваемого микроорганизма, а также культивирование его совместно с ПАА и Al^{3+} повышают эффект очистки на 20 – 50 %, поэтому была проведена очистка сточных вод в оптимальных режимах, с учетом указанных особенностей.

Физико-химические показатели очищенной сточной воды, представленные в таблице 10, подтверждают, что предлагаемый микроорганизм в качестве биофлокулянта обеспечивает уровень очистки по нормативным требованиям.

7. Утилизация осадков сточных вод. Физико-химические показатели осадка, образовавшегося после биологической очистки стоков *Str. chromogenes s.g. 0832*, представлены в таблице 10. Исследуемый ОСВ представляет собой источник органического азота. Исследования белковой составляющей ОСВ *Str. chromogenes s.g. 0832* показали, что она представлена высоким содержанием свободных аминокислот.

Таблица 10 Физико-химический состав осадка сточных вод

Наименование показателя	ОСВ <i>Str. chromogenes s.g. 0832</i>	Требования к ОСВ, используемым в качестве удобрений
Массовая доля органических веществ, % в пересчете на сухое вещество, не менее	57,3	20 (ГОСТ 26213)
Массовая доля общего азота, % в пересчете на сухое вещество, не менее	5,2 – 5,7	0,6 (ГОСТ 26715)
Массовая доля общего фосфора, % в пересчете на сухое вещество, не менее	5,0 – 5,5	1,5 (ГОСТ 26717)
рН	6,8 – 8,0	5,5 – 8,5 (ГОСТ 26483)

Аминокислоты имеют огромное значение как факторы роста и представляют собой готовый запас веществ, необходимых для протекания физиолого-биохимических процессов, повышают сопротивляемость к неблагоприятным факторам окружающей среды, незаменимы для качественного образования плодов, повышают уровень усвоения растениями макро- и микроэлементов, ускоряют процесс фотосинтеза. Сумма незаменимых аминокислот в ОСВ составляет 41,48 %.

По содержанию органического вещества полученный ОСВ после биосорбционной очистки стоков превышает нормативное значение

в 2,9 раза, азота – в 9,5 раз (табл.10). Органическое вещество, вносимое в почву вместе с осадком сточных вод, увеличивает почвенную воду. Это объясняется тем, что в почву дополнительно вносятся спиртовые, фенольные группы, повышающие влагоемкость. Все биоудобрения повышают содержание обменного калия в почве на 45 – 59 % .

Сохранение калия в почве в обменной форме при внесении биоудобрений объясняется экранирующей ролью органического вещества. Калий участвует в синтезе белков, жиров, оптимизации кислотно-щелочного баланса растительных клеток, образовании хлорофилла и ферментов, синтезе целлюлазы и пектиновых веществ, регулировании осмотического давления и водного режима. Кроме того, калий сдерживает поступление радионуклидов в продукты растениеводства.

Осадки сточных вод являются стабильным источником пополнения запасов фосфора в почве. Исследуемый ОСВ по содержанию фосфора превышает значение ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» значение в 3,7 раза (табл.10). Высокое содержание элемента можно объяснить активным использованием моющих средств на производстве, а также малой растворимостью и подвижностью в сравнении с калием, который вымывается и уносится очищенными водами. Внесение биоудобрения в почву индуцирует работу многих ферментов, в частности, активизируются кислая и щелочная фосфотазы. Это приводит к повышению содержания доступного фосфора, что в условиях длительного регламентированного внесения осадков может рассматриваться как положительный момент.

Биоудобрения сохраняют или повышают рН почвы, увеличивают нитрифицирующую способность, содержание подвижных фосфатов и обменного калия. Реакция среды (рН) – один из показателей, влияющих на плодородие почвы. Он определяет продуктивность растений, так как обеспечивает подвижность и скорость поступления анионов и катионов в растение. Реакция ОСВ находится в пределах допустимых значений, но ближе к слабощелочной. Это влияет на видовое изменение микроорганизмов в почве: увеличивается число бактерий и уменьшается количество грибов. Регулируя кислотность почвы можно поддерживать на определенном уровне численность соответствующей популяции микроорганизмов в почве.

По содержанию тяжелых металлов ОСВ делятся на две группы: I группу составляют осадки с меньшим их содержанием, во II группе их содержание увеличивается в 2 раза по отношению к I группе. ОСВ, полученный в результате очистки сточных вод *Str. chromogenes s.g. 0832*, по

содержанию тяжелых металлов можно отнести к осадкам I группы. Из указанных в стандарте в нем были обнаружены только Zn и Cu. При этом содержание Zn в 7,9 раза ниже допустимого, Cu – в 3,8 раза (табл.11). Поглощение тяжелых металлов почвами зависит от реакции среды, а также от состава анионов почвенного раствора. Установлено, что в кислой среде преимущественно сорбируют свинец, цинк, медь, в щелочной – кадмий, кобальт. Цинк характеризуется слабой фитотоксичностью, угнетение растений наблюдается при содержании этого элемента свыше 300 мг/кг почвы, медь более токсична и вызывает депрессию микробиологических процессов в почве при концентрации 70–384 мг/кг почвы.

Наиболее чувствительны к тяжелым металлам бактерии рода *Bacillus*, устойчивы псевдомонады, стрептомицеты. Поэтому можно утверждать, что осадок сточных вод, содержащий клетки *Str. chromogenes* s.g. 0832, будет снижать содержание тяжелых металлов, присутствующих в почве. Анализ ОСВ показал, что его микрофлора представлена грибами, бактериями и актиномицетами. Доминирующей формой являются бактерии. В сырой биомассе осадка от 1,3 до $4,4 \cdot 10^8$ экз./1г биомассы. Это на три порядка выше содержания грибов.

В состав бактериального пула в основном входят бактерии рода *Bacillus*, *Pseudomonas*, грибы родов *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium* sp.

Количество актиномицетов в осадке определяется очень редко. Это связано с тем, что их численность достигает заметных значений лишь спустя три и более месяцев, и превышает содержание грибов в 10 – 100 раз. К этому времени в осадке, вносимом в почву, исчезают легко минерализуемые органические вещества и остаются трудноразлагаемые биополимеры, разрушить которые могут актиномицеты. Высокой активностью в этом отношении обладают роды *Streptomyces*, *Micromonospora*.

Внесение осадка сточных вод способствует поддержанию пула метаболитов на определенном уровне в почве. Вместе с осадком в почву поступают гидролитические ферменты *Str. chromogenes* s.g. 0832. Пул этих ферментов (протеаза, кератиназа) гидролизует сложные органические вещества почвы, пополняя тем самым пул простых органических веществ. Благодаря этому увеличивается уровень популяционной плотности актиномицета и поддерживается длительное время на высоком уровне.

Таблица 9 Физико-химический состав загрязненных вод до и после очистки культурой

Str. chromogenes s.g 0832

Показатели состава загрязненных вод	Концентрация веществ в сточной воде, мг/дм ³					
	До очистки	По нормативным требованиям	После очистки	С добавлением ПАА, 0,003%	С добавлением $Al_2(SO_4)_3$, 0,003%	Обработанного ультразвуком I = 4Вт/м ² , τ = 2,5 мин
pH	7,96	6-8,5	6,76	6,75	6,8	6,77
ХПК, мг O_2 / дм ³	606,8	350	73,8	47,9	59,0	44,3
Взвешенные вещества, мг/ дм ³	54,0	15	8,9	5,8	7,1	5,3
БПК _{полн} , мг/ дм ³	317,4	90	16,4	10,7	13,1	9,8
Хлориды, мг/ дм ³	269,7	350	10,7	7,0	8,6	6,4
Сульфаты, мг/ дм ³	66,2	500	8,2	5,3	6,6	4,9
Сухой остаток, мг/дм ³	898,4	500	10,4	6,8	8,3	6,2
Азот аммонийный, мг/ дм ³	0,92	2,0	0,12	0,08	0,1	0,07
Азот нитратов, мг/дм ³	0,52	1,0	0,09	0,06	0,07	0,06
Азот нитритов, мг/дм ³	0,026	1,0	0,003	0,002	0,0024	0,0018
Жиры, мг/ дм ³	20,1	20	0,09	0,06	0,07	0,06

Таблица 11 Содержание тяжелых металлов в ОСВ

Наименование показателя, мг/кг сухого вещества, не более	ОСВ <i>Str. chromogenes</i> <i>s.g. 0832</i>	Осадок группы I	Осадок группы II
Свинец (Pb)	-	250	500
Кадмий (Kd)	-	15	30
Никель (Ni)	-	200	400
Хром (Cr)	-	500	1000
Цинк (Zn)	221	1750	3500
Медь (Cu)	197	750	1500
Ртуть (Hg)	-	7,5	15
Мышьяк (As)	-	10	20

Таким образом, проведенный анализ позволяет сделать вывод о возможности использования ОСВ, полученного после биосорбционной очистки сточных вод *Str. chromogenes s.g. 0832*, в качестве органического удобрения.

Сравнительный анализ данных ОСВ и ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 «Охрана природы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений» свидетельствует о том, что предлагаемый ОСВ в качестве органического удобрения может использоваться в количестве не более 10 т сухой массы осадков или компостов на их основе с периодичностью 5 лет. В связи с этими рекомендациями ОСВ вносили осенью под вспашку в количестве 5т/га сухого вещества.

При использовании ОСВ в качестве удобрений необходимо учитывать экологические последствия от его внесения в почву. Поэтому в первую очередь важно определить токсичность почвы в зависимости от внесения ОСВ.

В качестве биотеста использовали семена рапса (сорт Ратник). Результаты эксперимента представлены в таблице 12.

Всхожесть семян рапса показывает низкий уровень фитотоксичности почвы с внесением ОСВ во всех образцах. Порог токсичности 20% не превышен. Наименьший показатель фитотоксичности отмечен в 2011г. Длина корней семян превысила контрольные образцы на 22%. В последующие годы все опытные образцы превышали контрольные, но наблюдалась тенденция к снижению роста корней, и в 2015г разница с контрольными образцами составила лишь 8,7%. Вероятно, это связано

с более высоким содержанием органического вещества в почве в первый год внесения удобрения.

Таблица 12 Токсичность почвы при внесении ОСВ

Вариант	2011г.		2012г.		2013г.		2014г.		2015г.	
	Длина корня, мм	Всхожесть семян, %	Длина корня, мм	Всхожесть семян, %	Длина корня, мм	Всхожесть семян, %	Длина корня, мм	Всхожесть семян, %	Длина корня, мм	Всхожесть семян, %
Контроль	2,3	98,1	2,5	98,0	2,3	97,7	2,4	97,9	2,3	97,3
ОСВ	2,8	99,3	2,8	98,6	2,6	98,7	2,7	98,7	2,5	98,4

Внесение ОСВ оказывало положительное влияние на содержание органического вещества в почве. В первый год после внесения ОСВ его содержание увеличилось на 6,8 % в сравнении с контролем (табл.13).

Таблица 13 Содержание органического вещества в почве (0-20 см),%

Вариант	Сроки отбора образцов почвы				
	05.2011	05.2012	05.2013	05.2014	05.2015
Контроль	3,70	3,70	3,65	3,63	3,60
ОСВ	3,95	3,87	3,83	3,76	3,74

Такое высокое содержание органической составляющей объясняется увеличением доли азота, источником которого является ОСВ. В дальнейшем происходит разложение сложных органических соединений и высвобождение легкоусвояемых форм элементов питания, и как следствие - снижение содержания органического вещества.

Процесс трансформации органического вещества в почве контролируется микроорганизмами. Внесение ОСВ повышает ферментативную активность почвы за счет увеличения количественного и качественного состава микрофлоры. Ферментативная активность почвы позволяет судить о биохимических процессах, протекающих в ней. В основном это разложение органических растительных остатков, которое протекает при участии гидролаз и оксидоредуктаз. Их активность является существенным показателем плодородия почв. Чаще всего ферментативная активность почвы определяется по каталазной актив-

ности. Фермент каталаза участвует в биологическом окислении и связан с процессами дыхания живых организмов, обитающих в почве. Установлена корреляционная связь между активностью каталазы и численностью микроорганизмов. Результаты проведенных исследований показали, что активность каталазы при внесении ОСВ была выше в сравнении с контролем на протяжении всего эксперимента (рис.16).

Это свидетельствует о том, что органическое вещество ОСВ активизирует микробиологические процессы в почве. Следует обратить внимание на тот факт, что в период исследования каталазная активность в контрольном образце снизилась на 23%, в то время как в опытном – лишь на 9,5%. Таким образом, ОСВ активизирует развитие микроорганизмов, улучшая тем самым структуру почвы. Обильные осадки и высокая температура в 2012 г. оказали благоприятное влияние на деятельность микроорганизмов, и их ферментативная активность была максимальной в сравнении с другими годами эксперимента.

Одним из показателей, отражающим удобрительную ценность ОСВ, является микробная биомасса. Она отражает уровень трансформации органики в почве. Определение микробной биомассы проводили в почве после внесения ОСВ в модельном опыте. Опыт показал, что микробная биомасса в образце почвы с ОСВ увеличивалась интенсивно в течение 60 дней, максимальное её значение было достигнуто на 50 сутки. В то время как в контрольном образце наибольшее накопление биомассы соответствовало 30 суткам эксперимента, и было ниже опытного значения в 4,5 раза (рис.17).

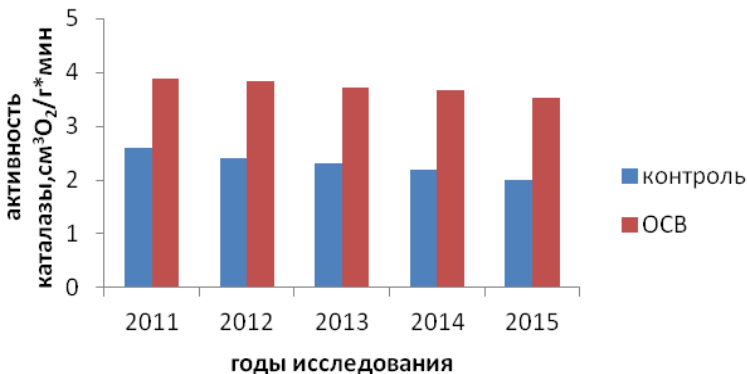


Рисунок 16 Ферментативная активность почвы

Это можно объяснить тем, что с внесением ОСВ в почву поступают дополнительно микроорганизмы, которые активно включаются в биохимический цикл почвенного сообщества. Доминирующим микроорганизмом в ОСВ является *Str. chromogenes* s.g 0832, который, как уже упоминалось ранее, проявляет высокую протеолитическую активность, участвуя в процессах биоконверсии органических веществ.

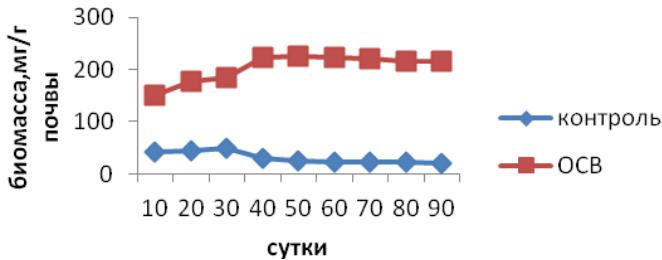


Рисунок 17 Динамика накопления биомассы

Активная деятельность микроорганизмов способствует быстрой минерализации органического вещества осадка сточных вод при внесении в почву. При этом гидролитическому расщеплению, прежде всего, подвергаются азотсодержащие соединения. Возрастает концентрация доступного для растений азота. Следует учитывать и тот положительный факт, что во вносимом в почву ОСВ содержание тяжелых металлов минимально, и представлено цинком и медью, и не будет ингибировать биодоступность ряда важных элементов питания для растений.

Исследования по внесению ОСВ в агроценозы рапса показали положительное изменение основных агрохимических показателей чернозема выщелоченного (табл.14).

Содержание подвижного фосфора при внесении ОСВ было выше контрольных образцов на 13,5% (2011 г.). В дальнейшем под культурой запасы подвижного фосфора уменьшались как в опытном, так и в контрольном образцах (2012, 2013 гг.), что связано с поглощением фосфора растениями.

В 2014, 2015 гг. при недостатке влаги в почве высвобождаются активные места на поверхности коллоидных и других частиц, которые замещаются фосфат-ионами, что приводит к повышению содержания подвижного фосфора в почве контрольного образца.

Таблица 14 Динамика агрохимических показателей почвы в агроценозах рапса на VIII этапе органогенеза

Вариант	P ₂ O ₅	K ₂ O	N
2011 г.			
Контроль	108,7	105,4	0,20
ОСВ	123,4	95,7	0,26
2012 г.			
Контроль	102,7	95,7	0,19
ОСВ	98,6	93,9	0,23
2013 г.			
Контроль	100,4	93,9	0,19
ОСВ	95,6	91,6	0,21
2014 г.			
Контроль	103,8	110,9	0,19
ОСВ	93,9	97,4	0,20
2015 г.			
Контроль	101,5	111,3	0,19
ОСВ	93,2	98,7	0,20

В почвах с добавлением ОСВ в этот же период исследования содержание подвижного фосфора продолжало снижаться, что можно объяснить повышенной деятельностью микроорганизмов, способствующей увеличению доступности растениям фосфора почвы.

Содержание калия под культурой рапса на протяжении 2011 – 2013 гг. снижалось и в контрольных, и в опытных образцах. Его усвояемость растениями на почвах с ОСВ была выше на 9,3% в 2011г. и на 2 – 2,5% - в 2012,2013 гг. соответственно.

В 2014, 2015 гг. содержание подвижных форм калия в почве контрольного и опытного образцов возрастает. В.Д. Панников, В.Г. Минеев отмечают, что в черноземах с высоким содержанием двухвалентных катионов обменный калий практически не накапливается. Преобладает необменное поглощение калия, которое обуславливается, в частности, большим количеством органического вещества.

Таким образом, внесение в почву ОСВ, полученного в результате очистки сточных вод *Str. chromogenes s.g 0832*, улучшает основные показатели почвы. Для подтверждения этого вывода были проведены исследования по влиянию ОСВ на урожайность рапса. Результаты эксперимента представлены в таблице 15.

Таблица 15 Основные элементы структуры урожайности и высота растений ярового рапса

Вариант	2011г.		2012г.		2013г.		2014г.		2015г.	
	Высота растения, см	Урожайность, ц/га	Высота растения, см	Урожайность, ц/га	Высота растения, см	Урожайность, ц/га	Высота растения, см	Урожайность, ц/га	Высота растения, см	Урожайность, ц/га
Контроль	107	19,2	109	20,5	108	19,5	106	19,4	106	19,3
ОСВ	120	26,3	123	27,5	120	25,8	118	25,3	115	24,2

Проведенные исследования показали, что выращивание растений на почвах с добавлением ОСВ положительно влияет на урожайность рапса. Его продуктивность возросла в среднем за рассматриваемый период на 31,6%. Максимальная урожайность была отмечена в 2012 г. Рапс предъявляет повышенные требования к влаге, особенно в начальные периоды роста. Климатические условия 2012 г. были наиболее благоприятными для развития данной культуры. Кроме того, внесение в почву ОСВ позволило поддерживать активное функционирование почвенно-климатического комплекса. В первые 20-30 дней всходы рапса росли медленно и на контрольном, и на опытном вариантах. Но улучшение питательного и водного режима на почвах с внесением ОСВ существенно влияло на урожайность рапса. Высота растений на почвах с ОСВ превышала контрольные образцы на 8 – 13 %.

При использовании ОСВ густота посева уменьшилась на 21шт/м², хотя норма высева была одинаковой. Очевидно, что ОСВ увеличивает высоту, облиственность и ветвистость рапса, что усиливало взаимозатенение их в посеве. Это приводило к гибели более слабых растений. При этом число стручков на растении увеличилось на 30 %, масса 1000 семян также была выше на почвах с ОСВ (табл.16).

Проведенные исследования позволяют судить о том, что на протяжении эксперимента культура рапса в процессе онтогенеза подвергалась интенсивному антропогенному воздействию (в виде внесения ОСВ в почву).

Таблица 16 Влияние ОСВ на основные характеристики ярового рапса

	Число растений в посе- ве перед уборкой, шт/м ²	Число струч- ков на 1 рас- тение, шт	Число се- мян в стручке, шт	Масса 1000 се- мян, г
Контроль	148	20	19	2,75
ОСВ	127	26	23	2,94

При этом полученные высокие значения уровня продуктивности растения свидетельствуют о стабильности агроэкосистемы после внесения ОСВ. В ходе эксперимента повысилось содержание органического вещества, фосфора, увеличилась микробная биомасса, возросла биологическая активность почвы.

Полученные результаты показали реальную возможность утилизации ОСВ, образующегося после очистки стоков мясокомбинатов *Str. chromogenes s.g 0832*, в качестве удобрения, обеспечивающего увеличение урожая выращиваемых культур при отсутствии негативно-го воздействия на агрохимические показатели почвы. В целях повышения плодородия почвы и урожайности сельскохозяйственных культур можно рекомендовать использовать ОСВ как органическое удобрение в норме 5т/га, что не приведет к загрязнению почв тяжелыми металлами выше допустимых уровней.

Предотвращенный ущерб окружающей среде ($У_{пр}$) определяли по укрупненной оценке ущерба при загрязнении стоками водных объектов (табл.17).

Таким образом, предотвращенный ущерб водным объектам после внедрения данного способа очистки отработанных технологических жидкостей только для одного предприятия составит 1463797р/год. Использование актиномицетов, и в частности *Str. chromogenes s.g 0832*, в качестве биофлокулянта создает условия для очистки специфичных стоков, а именно отработанных белоксодержащих стоков мясной промышленности. Сравнительная характеристика эффективности очистки предлагаемым актиномицетом и другими известными флокулянтами и сорбентами показала, что *Str. chromogenes s.g 0832* способен работать самостоятельно, а не как дополнительный биосорбент в очистке загрязненных вод (характерно для всех известных флокулянтов).

Таблица 17 Укрупненная оценка ущерба при загрязнении сточными водами

Показатели состава сточных вод, мг/дм ³	У _п , р/г Неочи- щен- ный сток	У _ф , р/г Биоло- гиче- ская очис- тка пред- при- ятия	У _ф , р/г Очист- ка Str.chr. s.g.083 2	У _п , р/г Очист- ка Str.chr. s.g.083 2 + Al ³⁺	У _ф , р/г Очист- ка Str.chr. s. g.0832+ ПАА	У _{пр} , р/г Очист- ка Str.chr. s.g.083 2+ УЗ
ХПК	52942	557,3	5875,3	4736,9	3813,4	3526,8
Взвешенные вещества	351086	13932	16533	13096	10774	9845
БПК	80806	835,9	5077,4	4179,6	3312,7	3034,1
Хлориды	61301	33437	851,8	696,6	557,3	509,5
Сульфаты	5572,8	4736,9	457,0	362,2	295,4	273,1
Сухой оста- ток	84707	48483	579,6	473,7	379,0	345,5
Азот аммо- нийный	429106	25914	1671,8	1393,2	1114,6	975,2
Азот нитрат- ов	402635	66177 0	2507,8	1950,5	1671,8	1671,8
Азот нитри- тов	3343,7	3622,3	83,6	66,9	55,7	50,2
Жиры	12539	975,2	125,4	97,5	83,6	8,4
Итого факти- ческий ущерб ОС	1484037	79426 3	33 762,3	27 053	22 058	20 240
Итого предотвра- щенный ущерб ОС, Упр,р/г		68977 3	1450274	1456984	1451979	1463797

Предложенная технологическая схема очистки сточных вод позволяет довести содержание вредных веществ в них до таких мини-

мальных значений, что позволит использовать очищенную воду повторно в замкнутом цикле. Образующийся после такого способа очистки осадок может эффективно применяться в качестве удобрения, что обеспечит увеличение урожая выращиваемых культур при отсутствии негативного воздействия на агрохимические показатели почвы. Реализация такого биотехнологического способа очистки сточных вод представляет собой безотходную и экологически безопасную технологию, внедрение которой открывает большие перспективы российскому рынку.

Выводы и результаты

1 Проведенный анализ состава сточных вод предприятий мясной промышленности показал, что наиболее эффективным методом их очистки является биологический. Популяция актиномицетов наиболее эффективна для очистки сточных вод, содержащих органические примеси. Из 50 проверенных штаммов микроорганизмов протеолитическая активность была обнаружена у 96%. Установлена прямая зависимость между общей протеолитической (гидролитической) активностью и флокулирующим эффектом;

2 На скорость роста популяции *Str. chromogenes* s.g. 0832 влияют картофельный крахмал, такие источники органического азота, как кератин (перо, волос, рога), соевая мука. Установлено, что они выступают индукторами биосинтеза ферментов. Наибольшую специфичность *Str. chromogenes* s.g. 0832 проявляет к кератину пера. К 48 часам биосинтеза в растворимую форму переходит 84% пера;

3 Определены оптимальные условия, при которых ферменты *Str. chromogenes* s.g. 0832 проявляют максимальную активность: pH 7,0-9,0; $t=30-50^{\circ}\text{C}$, позволяющие проводить глубокий гидролиз белков. Выявлена зависимость активности ферментов от ионов Ca^{2+} . В их присутствии глубина гидролиза увеличивается на 27%;

4 *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 проявляет хорошие флокулирующие свойства не только по отношению к белковой составляющей стока, но и весьма эффективно удаляет из сточных вод жир, железо и может рассматриваться как флокулянт для очистки сточных вод мясной промышленности широкого спектра, обеспечивая очистку стока на уровне ПДК и ниже по основным показателям, характеризующим эффективность водоочистки: мутность (58,7 %), содержание общего железа (91,1 %), ХПК (91,3 %);

5 Актиномицет *Str. chromogenes* s.g. 0832 вполне конкурентоспособен современным синтетическим аналогам и может применяться для очистки сточных вод от органических загрязнителей;

6 На основании экспериментальных данных разработана математическая модель очистки сточных вод *Str. chromogenes* s.g. 0832, позволяющая упростить технологию водоочистки, повысить её экологическую безопасность;

7 По содержанию Zn и Cu осадок сточных вод ниже ПДК в 3,8 – 7,9 раза. По содержанию органического вещества превышает нормативное значение в 2,9 раза, азота – в 9,5 раз;

8 Использование осадка сточных вод в агроценозах рапса позволяет повысить биологическую активность почвы, продуктивность агроценоза рапса возросла на 31,6%;

9 Предотвращенный ущерб окружающей среде в результате внедрения предлагаемого способа очистки сточных вод для предприятия с расходом сточных вод 75000 м³/год, составит от 1 450 274,4 до 1 463 796,8 рублей в год в зависимости от способа очистки.

Предложения производству

1. Разработанную биосорбционную технологию очистки сточных вод рекомендуется внедрять на предприятиях мясной промышленности и животноводческих комплексах в оборотном водоснабжении.

2. Осадок сточных вод может использоваться в агроэкосистемах Центрального Черноземья, обеспечивая повышение продуктивности посевов на 30 и более процентов.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

I. Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ

1. Жеребцов Н.А. Влияние источников углеродного и азотного питания на биосинтез протеиназ с кератинарщепляющим действием / Н.А. Жеребцов, Л.В. Насонова (Брындина) // Прикладная биохимия и микробиология. – 1989. – Т.25. – №4. – С.508-512.

2. Брындина Л.В. Переработка кератинсодержащего сырья методом ферментации / Л.В. Брындина, В.В. Варваров // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. – 1996. – № 1. – С. 79-80.

3. Полянский К.К. Нетрадиционная очистка смывных вод с технологического оборудования в молочной промышленности / К.К. Полянский, Л.В. Брындина // Хранение и переработка сельхозсырья.. – 1999. – № 2. – С.12-13.

4. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод мясокомбинатов биосорбционным способом / **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева, С.Н. Перов // Мясная индустрия. – 2005. – №9. – С.36-38.
5. Корнеева О.С. Совместное использование микроорганизмов в биологической очистке сточных вод / О.С. Корнеева, С.Н. Перов, **Л.В. Брындина** // Экологические системы и приборы. – 2006. – № 11. – С. 13-15.
6. **Брындина Л.В.** Интенсификация процесса очистки сточных вод мясоперерабатывающих производств / **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева, С.Н. Перов // Биотехнология. – 2006. – №5. – С.67-69.
7. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод биофлокулянтom на основе актиномицета *Streptomyces chromogenes* / **Л.В. Брындина**, С.Н. Перов, О.С. Корнеева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6. – Вып.4. – С.648-652.
8. **Брындина Л.В.** Анализ качества сточных вод мясоперерабатывающих предприятий / **Л.В. Брындина**// Мясная индустрия. – 2007. – № 11. – С.63-65.
9. **Брындина Л.В.** Оценка предприятий мясной промышленности с экологических позиций / **Л.В. Брындина** // Экологические системы и приборы. – 2007. – № 12. – С.27-29.
10. **Брындина Л.В.** Влияние УЗ на протеолитическую активность биофлокулянта *Str. chromogenes* s.g. 0832 / **Л.В. Брындина**, В.Ф. Асминин // Экология и промышленность России. – 2010. – №12. – С.18-19.
11. **Брындина Л.В.** Сорбционные свойства *Str. chromogenes* s.g. 0832 / **Л.В. Брындина** // Экология и промышленность России. – 2011. – № 11. – С.14-15.
12. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод от ионов железа клетками *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 / **Л.В. Брындина** // Безопасность жизнедеятельности. – 2011. – №12. – С.15-17.
13. **Брындина Л.В.** *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 – биофлокулянт для очистки сточных вод мясной промышленности / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Всё о мясе. – 2012. – №4. – С.44-48.
14. **Брындина Л.В.** Изучение физико-химических свойств ферментных систем флокулянта *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 / **Л.В. Брындина** // Экология и промышленность России. – 2012. – №11. – С.48-50.
15. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод с помощью биофлокулянта / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Мясная индустрия. – 2012. – №10. – С.48-50.

16. **Брындина Л.В.** Биосорбционная очистка сточных вод / **Л.В. Брындина**, А.Н. Пономарев, К.К. Полянский // Молочная промышленность. – 2013. – № 2. – С.22-23.
17. **Брындина Л.В.** Математическое обоснование условий биосорбционной очистки белковосодержащих отработанных технологических вод / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2013. – Т.18. – Вып.4. – С.1466-1470.
18. **Брындина Л.В.** Сорбционные возможности биофлокулянта *Streptomyces chromogenes* s.g. 0832 и его специфические свойства. / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2013. – Т.18. – Вып.4. – С.1463-1465.
19. **Брындина Л.В.** Использование актиномицетов в очистке сточных вод / **Л.В. Брындина**, М. А. Елагина // Безопасность жизнедеятельности. – 2014. – № 2. – С.18-20.
20. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод предприятий отрасли от белково-жировых комплексов / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Мясная индустрия. – 2014. – № 6. – С.44-45.
21. **Брындина Л.В.** Математическое моделирование процесса флокуляции *Str. chromogenes* s.g. 0832 / **Л.В. Брындина**, В.И. Ряжских // Экология и промышленность России. – 2014. – № 9. – С.29-31.
22. **Брындина Л.В.** Изучение способности актиномицетов к биодegradации труднорастворимых белков в сточных водах мясокомбинатов / **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева, Полянский К.К. // Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2015. – Т.20. – Вып.4. – С.931-935.
23. **Брындина Л.В.** Влияние ферментных систем на эффективность очистки сточных вод/ **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский, О.С. Корнеева// Мясная индустрия. – 2015. – №10. – С.47-49.
24. **Брындина Л.В.** Современные возможности утилизации осадков сточных вод / **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский, Д.С. Лазарев// Вестник Тамбовского университета. Сер. Естественные и технические науки. – 2016. – Т.21. – Вып.1. – С.297-301.
25. **Брындина Л.В.** Применение осадка сточных вод в качестве биоудобрения/ **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский, Н.В. Стазаева // Аграрная наука. – 2016. – №4. – С.2-3.

II. Монографии

26. Инновационные подходы в сфере товарного менеджмента и консалдинга потребительских товаров[Текст]: коллективная монография /[под общ. науч. ред. К.К. Полянского]. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2014. – 265с.

III. Публикации в других изданиях

27. **Брындина Л.В.** Очистка протеолитического комплекса *Str. chromatogenes s.g. 0832* / **Л.В. Брындина**, Н.А. Жеребцов // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Технология ключевых соединений, используемых в синтезе биологически активных веществ». – Пенза, 1991. – С.74-75.

28. Николаенко С.В. Выделение ферментов методом сублимации / С.В. Николаенко, **Л.В. Брындина** // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Технология ключевых соединений, используемых в синтезе биологически активных веществ». – Пенза, 1991. – С.75-76.

29. **Брындина Л.В.** Ферментативный гидролиз фибриллярных белков / **Л.В. Брындина** // Тезисы докладов Всесоюзной научной конференции «Биологически активные соединения, синтез и использование». – Пенза, 1992. – С.70-72.

30. Варваров В.В. Исследование температурных режимов очистки сточных вод молочных заводов / В.В. Варваров, **Л.В. Брындина**, Е.Б. Ширнина // Международная научно-техническая конференция «Прогрессивные технологии и оборудование для пищевой промышленности». – Воронеж, 1997. – С. 327-328.

31. Варваров В.В. Особенности биологической очистки сточных вод молочной промышленности / В.В. Варваров, **Л.В. Брындина**, Е.Б. Ширнина // Межвузовский сборник научных трудов «Экология и безопасность жизнедеятельности». – Воронеж, 1997. – Вып. 2. – С.162-164.

32. Варваров В.В. Влияние соотношения сточная вода-микроорганизм на степень очистки / В.В. Варваров, **Л.В. Брындина**, Е.Б. Ширнина // 2-я Международная научно-практическая конференция «Безопасность жизнедеятельности в Сибири и на Крайнем Севере». – Тюмень, 1997. – С.105-106.

33. **Брындина Л.В.**, Обезвоживание производственных сточных вод предприятий молочной промышленности на основе биологических методов обработки / **Л.В. Брындина**, С.Б. Зуева, М.Г. Иванова // Экология ЦЧО РФ. Научно-технический журнал по проблемам экологии, охраны окружающей среды и рационального природопользования. – 1999. – № 2. – С.103-104.

34. Ананьева Л.Н. Снижение антропогенных выбросов мясоперерабатывающих предприятий путем целенаправленной переработки жидких отходов / Л.Н. Ананьева, **Л.В. Брындина** // Экология ЦЧО РФ. Научно-технический журнал по проблемам экологии, охраны окружающей среды и рационального природопользования. – 1999. – № 2. – С.100-102.
35. **Брындина Л.В.** Возможные пути снижения загрязнения сточных вод / **Л.В. Брындина** // Материалы Первой международной научно-практической конференции «Экологические и правовые аспекты эксплуатации водохранилищ». – Воронеж, 2003. – С.195-199.
36. **Брындина Л.В.** Проблемы экологической безопасности / **Л.В. Брындина** // Материалы Первой международной научно-практической конференции «Экологические и правовые аспекты эксплуатации водохранилищ». – Воронеж, 2003. – С.272-282.
37. Асминин В.Ф. Экологические проблемы очистки сточных вод мясоперерабатывающей промышленности / В.Ф. Асминин, **Л.В. Брындина** // Труды 6-ой международной научно-практической конференции «Высокие технологии в экологии» / Воронежское отделение Российской Экологической академии, 21-23 мая. – Воронеж, 2003. – С.192-195.
38. Асминин В.Ф. Интенсификация процесса очистки сточных вод / В.Ф. Асминин, **Л.В. Брындина** // Труды 7-ой международной научно-практической конференции «Высокие технологии в экологии» / Воронежское отделение Российской Экологической академии, 19-21 мая. – Воронеж, 2004. – С.166-168.
39. **Брындина Л.В.** Способ очистки сточных вод/ **Л.В. Брындина**// Материалы международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию лесоинженерного факультета «Технологии, машины и производство лесного комплекса будущего».– Воронеж, 2004. – С.169-170.
40. **Брындина Л.В.** Комплексная очистка сточных вод биофлокулянтами / **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева, В.Ф. Асминин // Международный форум «Биотехнология и современность», 2-3 июня. – С.-Пб, 2004. – С.46-47.
41. **Брындина Л.В.** Применение биофлокулянтов в очистке сточных вод / **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева, С.Н. Перов // Материалы III Международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития». – Москва, 2005. – С. 59.

42. **Брындина Л.В.** Современные методы очистки сточных вод / **Л.В. Брындина** // Материалы VI научно-практической конференции «Совершенствование техники, технологии и методов управления на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности». – Воронеж, 2006. – С.169-179.
43. **Брындина Л.В.** Влияние физико-химических факторов на флокулирующие свойства актиномицета *Str. chromogenes* s. g. 0832 / **Л.В. Брындина** // Первый международный экологический конгресс «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов». – Тольятти, 2007. – С.277-281.
44. Корнеева О.С. Совместное использование микроорганизмов в очистке сточных вод / О.С. Корнеева, С.Н. Перов, **Л.В. Брындина** // Химическая и биологическая безопасность. – 2007. – № 2-3. – С.179.
45. **Брындина Л.В.** Очистка сточных вод биофлокулянтами / **Л.В. Брындина**, В.Ф. Асминин, С.Н. Перов // II Международный экологический конгресс «Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов». – Тольятти, 2009. – С.140-144.
46. **Брындина Л.В.** Оценка уровня экологичности производств по степени использования водных ресурсов / **Л.В. Брындина**, В.Ф. Асминин // Материалы IX научно-практической конференции «Совершенствование техники, технологии и методов управления на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности». – Воронеж, 2009.–С. 82-86.
47. **Брындина Л.В.** Влияние ультразвука на очистку сточных вод/ **Л.В. Брындина**, В.Ф. Асминин, А.В. Болучевский// Материалы X научно-практической конференции «Совершенствование техники, технологии и методов управления на предприятиях пищевой и перерабатывающей промышленности». – Воронеж, 2010. – С. 160-165.
48. **Брындина Л.В.** Сорбционная способность *Streptomyces chromogenes* 0832 / **Л.В. Брындина** // Materiały VII Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Perspektywiczne opracowania sa nauka i technikami – 2011» . Volume 44. Weterynaria. Ekologia.: Przemysl. Nauka I studia – S. 80-84.
49. **Брындина Л.В.** Эколого-экономическое обоснование способа биосорбционной очистки сточных вод / **Л.В. Брындина**, С.С. Морковина, О.В. Расторгуева // Materialy IX mezinarodni vedecko-prakticka conference «Vedecky prumysl evropskeho kontinentu – 2013» - Dil 36, Vystavba a architektura. Telovychova a sport.: Praha. Publishing House «Education and Science» s.r.o. – S.34-38.

50. **Брындина Л.В.** Использование актиномицетов в очистке сточных вод/ **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский// Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. –2013. – №7. –С.145-149.
51. Полянский К.К. Оценка эффективности способов очистки сточных вод / К.К. Полянский, **Л.В. Брындина**, О.С. Корнеева // Переработка молока. – 2014. – № 6. – С. 23-25.
52. Корнеева О.С. Сравнительная оценка использования микроорганизмов в очистке смывных вод молочного производства / О.С. Корнеева, **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский // Переработка молока. – 2014. – № 11. – С. 48-49.
53. **Брындина Л.В.** Сорбционные свойства актиномицетов в очистке сточных вод/ **Л.В. Брындина**, К.Л. Минаков, О.С. Корнеева// Актуальная биотехнология. –2014. – №3. – С. 103-104.
- 54.**Брындина Л.В.** Влияние ферментного комплекса *Streptomyces chromogenes* на эффективность очистки сточных вод/ **Л.В. Брындина**, К.А. Минаков, О.С. Корнеева// Материалы LIII отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2014 год, посвященной 85-летию ВГУИТ.– Воронеж,2015. – С.159.
55. **Брындина Л.В.** Возможные пути использования осадков сточных вод /**Л.В. Брындина**, Н.Е. Воронин //Наука и хозяйство.–2015.–№3.– С.5-7.
56. **Брындина Л.В.** Возможные пути использования осадков сточных вод/**Л.В. Брындина**,О.С. Корнеева, К.К. Полянский// Матер.II Международный. науч.-техн. конф. «Продовольственная безопасность: научное, кадровое и информационное обеспечение».– Воронеж: ВГУИТ, 2015.-748с.
57. **Брындина Л.В.** Биосорбционная очистка сточных вод предприятий АПК/ **Л.В. Брындина**, К.К. Полянский// Материалы VI Международной научно-практической конференции «Современные достижения биотехнологии. Новаии пищевой и перерабатывающей промышленности». – Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2016. – 395с.
58. Полянский К.К. Укрупненная оценка ущерба водным объектам при загрязнении сточными водами/ К.К. Полянский, **Л.В. Брындина**// Материалы Международной научно-практической конференции»Товарный менеджмент: экономический, логистический и маркетинговый аспекты. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2016. – 608с.

59. **Bryndina L.V.** Environmentally-friendly technology of the wastewater sludge use in agriculture/ **L.V.Bryndina**, A.A.Venevitin, M.I. Mikhaylova//Materials of the XI international research and practice conference, Munich, vol.1, april 6-7, 2016/ publishing office Vela Verlag Waldkraiburg – Munich-Germany, 2016/ – 238p.

IV. В авторских свидетельствах и патентах

60. Жеребцов Н.А. Способ получения кератиназы / Н.А. Жеребцов, **Л.В. Насонова (Брындина)**. – А.С. № 1565888. – 24.07.90., Б.И. № 19.

61. **Насонова Л.В. (Брындина)** Способ получения кормовой добавки из пера птицы / **Л.В. Насонова (Брындина)**, Н.А. Жеребцов, Н.М. Ильина, Т.А. Калинина, И.Н. Аникина. – А.С. № 1635309. – 16. 02.90., Б.И. № 12.

62. Корнеева О.С. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов / О.С. Корнеева, С.Н. Перов, **Л.В. Брындина**, И.В. Попова. – Патент № 2312073. – 10.12.2007. – Б.И. № 34.