

УДК 504.5

Е.В. ЧАСОВА, канд. хімім. наук, доц., В.В. ІВЧУК, канд. біолог. наук, доц.  
Криворізький національний університет

## ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ СУРФАКТАНТІВ РІЗНОЇ ПРИРОДИ ПОХОДЖЕННЯ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ВАЖКІ МЕТАЛИ

Розглянуті можливості використання біосурфактантів, як нових перспективних речовин природного походження, у технологіях біологічної ремедіації ґрунтів. Показані механізми вилучення важких металів з ґрунту за допомогою біосурфактантів. Біосурфактанти мають ряд переваг перед синтетичними аналогами – природне походження, низька токсичність, біодеградабельність, висока активність в екстремальних умовах зовнішнього середовища, а також можливість отримання на нетрадиційних та відносно дешевих джерелах сировини. Комплекси кадмій-рамноліпід стійкі при pH = 6.0-7.0, а невеликі розміри їх везикул полегшують рух в ґрунті. Слід зазначити, що зазвичай присутні в ґрунті катіони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) практично не конкурують з важкими металами за комплексоутворення з рамноліпідами. Зв'язування важких металів з лігандами катіонних біосурфактантів базується на формуванні координаційних сполук. При цьому метали діють як кислота Льюїса (акцептор електронів), а органічні ліганди – як основа Льюїса (донор електронів). Експериментальні дані з очищення ґрунту, забрудненого кадмієм і свинцем, за допомогою обробки аесцином (біосурфактант, що синтезується *Aesculus hippocastanum* L.) показали, що метали інтенсивно мігрують у водну фазу ґрунту залежно від значення pH середовища.

Додавання біосурфактантів в ґрунт, забруднений важкими металами і органічними поллютантами, сприяє одночасній десорбції органічних забруднювачів і важких металів. В експериментах рамноліпідний біосурфактант знижував токсичність важких металів і прискорював процес деградації нафтопродуктів. Можливий механізм даного процесу полягає у зв'язуванні металу з мицелами сурфактанту, які містять солюбілізовані молекули вуглецю. Сурфактант, що продукується *V. subtilis*, ефективний у видаленні важких металів з ґрунту, забрудненого сумішшю  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і вуглеводнів. Трегалозоліпідний біосурфактант, що синтезується *Rhodococcus ruber*, успішно використовується для десорбції нафти з ґрунту і біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів. В даний час досліджується можливість застосування бактеріальних сурфактантів для біоремедіації ґрунтів, забруднених поряд з нафтовими вуглеводнями такими токсичними металами, як уран, кадмій, свинець і цинк.

**Проблема та її зв'язок з науковими та практичними завданнями.** Синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) входять до числа ксенобіотиків, потенційно небезпечних для навколишнього середовища. Інтенсивне виробництво та застосування детергентів обумовлює присутність СПАР в якості постійного компонента відходів та викидів різних галузей промисловості і сільського господарства. Насичення ними біосфери може призвести до незворотних наслідків зважаючи на їх багатоплановий негативний вплив на живі організми [1].

Збільшення обсягів активного видобутку корисних копалин і хімічного виробництва призвело до накопичення в гідросфері СПАР і важких металів (ВМ), які мають істотний вплив на функціонування живих систем різних екосистем. Скидання СПАР і солей важких металів носять залповий характер з подальшим їх акумулюванням гідросферою. Завдяки здатності акумулювати різні типи поллютантів, водні рослини є ефективними маркерами екологічного стану гідросфери. Для розуміння механізмів накопичення та впливу поллютантів на живі системи важливим є аналіз змін у структурі рослини на клітинному рівні [10, 11].

Зв'язуючою ланкою між атмосферою, гідросферою, літосферою і живими організмами є ґрунт. Ґрунт - природний фільтр для техногенних забруднювачів, особливо ВМ, які впливають на його біологічні властивості. При цьому спостерігається зміна загальної чисельності ґрунтових мікроорганізмів, звуження біорізноманіття, зміна структури мікробіоценозів і зниження ферментативної активності. Присутність ВМ змінює консервативні ознаки ґрунтів: гумусний стан, структуру, показник кислотності, що призводить до часткової або повної втрати родючості. Вміст ВМ у верхніх шарах ґрунту визначається близькістю до локальних джерел забруднення і перенесенням поллютантів нижніми шарами атмосфери. Важкі метали швидко накопичуються в ґрунті і повільно виводяться: час виведення Zn - 500, Cd - 1000, Cu - 1500, Pb - до декількох тисяч років. У ґрунтах ВМ присутні у водорозчинній, іонообмінній і слабо адсорбованій формі. Вони виявляються в декількох пулах ґрунту: розчиненими в ґрунтового розчині; такими, що займають сайти обміну на неорганічних компонентах ґрунту; міцно адсорбованими з ґрунтовими частками; асоційованими з нерозчинною органічною речовиною ґрунту; такими, що випали в осад у вигляді твердих частинок; присутніми в структурі вторинних мінералів; присутніми в структурі первинних мінералів. Характер взаємодії ВМ з ґрунтовими компонентами обумовлений типом мінералів. Метали, інтродуковані в навколишнє середовище в результаті виробничої

діяльності людини, асоціюються з першими шістьма пулами, в той час як «природні» метали можуть асоціюватися з будь-яким з пулів ґрунту залежно від геологічної історії даного району [4].

**Аналіз досліджень і публікацій.** У зв'язку зі збільшенням антропогенного впливу, забруднення навколишнього середовища ВМ, до яких можна віднести Hg, Pb, Cd, Cu, Zn і деякі інші, стає однією з гострих екологічних проблем сучасності. Потрапляючи різними шляхами в навколишнє середовище, ВМ надходять спочатку в рослини, а потім - в організми тварин і людини. Серед неорганічних забруднювачів ВМ є найбільш токсичними і представляють серйозну загрозу для багатьох форм життя. Раніше нами вже розглядався вплив важких металів [6] та СПАР [7] на екологію оточуючого середовища та людини. На наш погляд, значний інтерес мають екологічні аспекти забруднення різних об'єктів СПАР та ВМ при їх сумісній присутності. В останні два десятиліття значно зріс інтерес до екологічних аспектів забруднення водних об'єктів СПАР, одержаними з вуглеводнів нафти і солям ВМ. Це обумовлено, з одного боку, зростаючими масштабами виробництва та обсягами використання цих сполук у різних галузях промисловості і сільського господарства, а з іншого - широким діапазоном негативного впливу СПАР як на водні екосистеми, так і на організм людини, а також їх стійкістю до біодеградації. При цьому найбільш небезпечними для живих організмів є катіонні СПАР [3].

Активні форми кисню (АФК), що утворюються при надходженні полютантів в організм, здатні пошкоджувати клітинні мембрани та ініціювати процеси перекисного окиснення ліпідів (ПОЛ), а це може призвести до розвитку окисного стресу. У клітинах існують антиоксидантні системи, що включають ферменти (каталазу, пероксидазу (ПО), супероксиддисмутазу (СОД) та ін.) і низькомолекулярні сполуки, які забезпечують захист живих організмів від АФК. На сьогоднішні відповідні реакції вищих водних рослин, які є об'єктом біотестування і біоіндикації природних вод, на вплив ксенобіотиків залишаються маловивченими. Відсутні відомості про можливість виведення полютантів з організмів вищих водних рослин [6].

Дослідження прісноводного макрофіту куширу зануреного (*Ceratophyllum demersum* L.) показують, що катіонні СПАР є більш агресивним полютантом, ніж іони свинцю. Після інкубації в середовищі іонів свинцю у рослин дослідної групи спостерігалися ознаки хлорозу, що проходять після періоду реабілітації. Вплив 1% катіонних СПАР призводив до фрагментації рослини аж до окремого листа, оточених осадами пластівців полютанту, при цьому реабілітація не пройшла. Обопільна дія ксенобіотиків викликала хлороз і фрагментацію рослин на окремі мутовки, які здатні до подальшого вегетативного розмноження, осади катіонних СПАР не спостерігалися. Динаміка ферментативної активності, вмісту малонового діальдегіду (МДА) і фенольних сполук свідчить про різноспрямований характер дії іонів свинцю і катіонних СПАР; в обопільній дії переважають ефекти катіонних СПАР. Каталазна активність рослин після дії іонів свинцю знижується в 2 рази, після реабілітації рівень ферментативної активності перевищує контрольні значення в 1,5 рази. Інкубація рослин в середовищі катіонних СПАР призводить до того, що каталазна активність у дослідній групі перевищила контрольні значення в 18 разів. У той час як на п'яту добу реабілітації, ферментативна активність знизилася і склала близько 70% від контрольних значень. Очевидний різноспрямований характер дії ксенобіотиків. Можливо, під час інкубації каталазна активність інгібувалась внаслідок надходження іонів свинцю всередину пероксисом, де зосереджений великий пул ферменту каталази. У період реабілітації, мабуть, відбувалося видалення іонів свинцю з цих органел, що призводило до відновлення рівня каталазної активності до нормальних фізіологічних значень. Відзначається багаторазове підвищення каталазної активності в період інкубації рослин в середовищі 1% катіонних СПАР. Синтетичні поверхнево-активні речовини мають властивість утворювати плівки на межі розділу фаз. Можливо, плівки катіонних СПАР на поверхні води і клітини перешкоджали нормальному диханню рослини, тому багаторазове підвищення каталазної активності слід розглядати як компенсаторний механізм. Зниження ферментативної активності на п'яту добу реабілітації на 25% від контрольних значень, може бути обумовлено виснаженням пулу каталази. Динаміка каталазної активності в досліді з обопільним впливом ксенобіотиків була схожа з такою при впливі тільки 1% катіонних СПАР, що говорить про останні як більш потужні токсиканти. Після трьох діб інкубації ферментативна активність зросла в 6 разів в порівнянні з контролем, а на п'яту добу реабілітації каталазна активність склала 80% від контрольних значень. Таким чином, іони свинцю, ймовірно, пом'якшують дію катіонних СПАР [5].

Динаміка активності ПО в тканинах *S. demersum* після впливу полютантів змінюється. Вплив іонів свинцю призводив до значного зниження активності ПО в дослідній групі щодо контролю на 70%. У період реабілітації спостерігалось подальше зниження рівня активності ПО дослідної групи в порівнянні з контрольними значеннями – на величину 85%. Після інкубації рослин в середовищі катіонних СПАР активність ПО дослідної групи зросла в 2 рази щодо контролю, а в післястресовий період, навпаки, відбувалося зниження величини даного показника на 60% у порівнянні з контрольними значеннями. Обопільна дія ксенобіотиків призводила до багаторазового підвищення рівня активності ПО в дослідній групі рослин. Так, в період інкубації рослин в середовищі полютантів активність ПО перевищувала контрольні значення в 2 рази, а під час реабілітації - в 19 разів. З літературних даних відомо, що двовалентні іони ВМ у високих концентраціях здатні частково або повністю витіснити метали з активного центру ферментів, внаслідок чого втрачається їх активність. У випадку ферменту ПО, мабуть, відбувалося витіснення іонів кальцію з молекул ферменту іонами свинцю, що й призводило до значного інгібування активності ПО в тканинах *S. demersum*. Таким чином, проявлявся прямий вплив полютанту на молекули ферменту. Після реабілітації рослин куширу в чистій воді активність ПО у дослідній групі ще більш знизилася щодо контролю, а також у порівнянні з пробами, дослідженими на 3 добу експерименту, - в 4 і 2 рази відповідно. Такий ефект можна пояснити накопиченням іонів свинцю в мітохондріях і пластидах, де, згідно з літературними даними, сконцентрований великий пул ферменту ПО. Оскільки виведення металу з органел, оточених двома мембранами, було ускладнено, то високі концентрації свинцю (100 мкМ/л), що знаходяться всередині даних органел, мабуть, не дозволяли рослині відновлювати активність ПО через 5 днів після перенесення в чисту воду. Подальше зниження рівня активності ПО в дослідній групі рослин, що спостерігається в період реабілітації, могло бути викликано тривалим інгібуванням ферменту ПО або іонами свинцю безпосередньо, або високими концентраціями АФК [5, 7].

Токсичний ефект СПАР на активність ПО може проявлятися по-різному. У літературних джерелах показано, що СПАР здатні не тільки викликати активацію ферменту ПО, а й призводити до інгібування його активності, впливаючи як на молекули ферменту безпосередньо, так і на його мембранне оточення, або на стан субстрату. Після видалення катіонних СПАР з води (період реабілітації) активність ПО не відновлювалася до нормального фізіологічного рівня, тому передбачається, що відбувається необоротна денатурація даного ферменту під впливом катіонних СПАР. Можливо, мав місце непрямий вплив катіонних СПАР на фермент ПО: індукування в рослинах окисного стресу, викликаного солюбілізацією катіонними СПАР білків і ліпідів клітинних мембран і розвитком процесів ПОЛ, супроводжувалося утворенням великої кількості АФК, які й пошкоджували молекули ферменту. Подальше зниження рівня активності ПО в період реабілітації, мабуть, було обумовлено солюбілізацією катіонними СПАР мембран мітохондрій і пластид, де зосереджений великий пул ферменту ПО, з наступним проникненням ксенобіотику всередину цих органел і пошкодженням молекул ферменту. В результаті фермент втрачав свої нативні властивості, що й призводило до інгібування його активності. Одночасна дія ксенобіотиків призводила до багаторазового підвищення рівня активності ПО в дослідній групі рослин. Динаміка зміни концентрації ферменту в період інкубації була схожа з такою при впливі тільки катіонних СПАР, а отже, механізм дії полютантів в обох випадках, мабуть, був багато в чому схожий. Після 5 днів реабілітації рослин в чистій воді активність ПО зросла у 18 разів порівняно з відповідними показниками контрольної групи. Такий ефект можна пояснити солюбілізацією катіонними СПАР мембран мітохондрій і пластид, у результаті чого, мабуть, посилювалося проникнення іонів свинцю всередину цих органел і розвивався окиснювальний стрес [6].

Дослідження показали, що ПО активність знизилася на третю добу інкубації у присутності 100 мкМ/л іонів свинцю на 92% порівняно з контролем, однак після закінчення п'яти днів реабілітації ферментативна активність досягала контрольних значень. Інкубація протягом трьох днів в присутності 1% катіонних СПАР призвела до значного зростання ПО активності в 3 рази і її різкого зниження в реабілітаційний період на 52 % від контролю. Обопільна дія ксенобіотиків призвела до багаторазового зростання рівня ферментативної активності на третю добу інкубації і п'яту добу реабілітації - в 7 і 11 разів відповідно. Концентрація фенольних сполук достовірно відрізнялася від контрольних значень тільки в експерименті з катіонними СПАР і на етапі впливу поєднання ксенобіотиків на 15, 16 і 12% вище контрольних значень. Прості фенольні сполуки можуть брати участь у регуляції клітинного метаболізму і в біосинтетичних процесах.

Багато фенольних сполук в мономолекулярній формі виконують функції дихальних катализаторів і беруть участь в окисно-відновних процесах клітин, при цьому функцію їх окиснення виконують поліфенолази і пероксидази. При порушенні стану редокс-рівноваги клітин фенольні сполуки перетворюються в дубильні речовини [5,6].

Експериментальні дані показують, що дія іонів свинцю порушувала клітинну рівновагу, але система відновлювалася після видалення ксенобіотику. Катіонні СПАР і обопільна дія токсикантів порушували рівновагу клітини без подальшого відновлення метаболізму. Катіонні СПАР руйнували клітинні мембрани, приводячи до дефрагментації рослини, тому, можливо, підвищувався вміст фенольних сполук для зміцнення клітинної стінки. Можливо, багаторазове підвищення активності ПО слугувало відповіддю клітини на зростаючі потреби в диханні, так як катіонні СПАР утворюють плівку на стеблах і листках, перешкоджаючи проникненню кисню всередину. Вміст МДА - кінцевого продукту ПОЛ - дозволяє судити про рівень окисного стресу.

Було відмічено, що під час впливу іонів свинцю вміст МДА знижувався нижче контрольних значень на 68 %, а під час реабілітації - на 22 %. Можна припустити, що антиоксидантна система впоралася з окиснювальним стресом, викликаним токсичною дією іонів свинцю. У досліді з катіонними СПАР вміст МДА спочатку підвищився на 39 %, проте в післястресовий період величина цього показника знизилася на 82 % відносно контролю. Враховуючи дані за всіма показниками, можна зробити висновок про необоротне порушення метаболізму *C. demersum* у випадку впливу 1 % катіонних СПАР. Водночас обопільна дія ксенобіотиків призводила до зростання вмісту МДА в 24 рази в стресовий період і на 71 % під час реабілітації. Одночасна дія ксенобіотиків викликала, мабуть, сильний окиснювальний стрес, але рослина впоралася з ним, багаторазово підвищивши активність ферментів антиоксидантної системи захисту. Ймовірно, боротьбі сприяло і руйнування мембран, що приводить до значного виходу ферментів з органел [7].

Накопичення ВМ у ґрунті зумовлено впливом ряду взаємопов'язаних процесів, що включають кругообіг органічних та неорганічних речовини, окиснювально-відновні реакції, осадження/розчинення і адсорбцію/десорбцію.

Ступінь адсорбції катіонів металів корелює зі значеннями рН і окиснювально-відновного потенціалу (ОВП), вмістом глини, ґрунтової органічної речовини, оксидів заліза і марганцю, карбонату кальцію. Інтенсивність адсорбції аніонів металів корелює з вмістом оксидів заліза і марганцю, а також значеннями рН і ОВП.

Метали в ґрунті знаходяться у вигляді вільних іонів ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) і різноманітних розчинних комплексів з неорганічними або органічними лігандами ( $CdSO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CdCl_2$ ), а також асоційовані з рухомим колоїдним матеріалом. Сукупність металоорганічних компонентів в ґрунті охарактеризована гірше, ніж неорганічних комплексів через складність визначення великого числа органічних лігандів, присутніх в ґрунті.

Гумусові субстанції та інші біогенні речовини забезпечують ділянки (функціональні групи, такі як карбоксильні, фенольні, спиртові, гідроксильні та аміногрупи) сорбції ВМ і, в результаті хелатування, утворюють розчинні у воді комплекси з металами, підвищуючи ступінь їх рухливості. Більшість аніонів, а також катіони та гідроксиди практично всіх ВМ значною мірою поглинаються ґрунтом за механізмом специфічної сорбції.

Поглинання ґрунтами металів, що знаходяться у формі катіонів, також може бути обумовлено осадженням важкорозчинних сполук з розчину і, меншою мірою, специфічною сорбцією, фізичною адсорбцією, а також біологічними процесами. Для аніонів велику роль відіграють процеси специфічної сорбції, осадження важкорозчинних сполук, у меншій мірі – неспецифічна сорбція, фізична адсорбція і біологічне поглинання. Чим міцніше ґрунт утримує метали, тим активніше вони будуть переходити з ґрунтового розчину в тверду фазу і, отже, тим вище буферна здатність ґрунту.

На величину буферної здатності ґрунтів впливають значення рН і ОВП, оскільки з ними пов'язані заряд поверхні твердої фази ґрунту, а також фізичний стан забруднюючих речовин і розчинність солей, до складу яких вони входять [8].

**Постановка завдання.** Розглянути можливості використання біосурфактантів, як нових перспективних речовин природного походження, у технологіях біологічної ремедіації ґрунтів. Показати механізми вилучення важких металів з ґрунту за допомогою біосурфактантів.

**Викладення матеріалу та результати.** В даний час найбільш розроблені методи добування ВМ з промислових і побутових стічних вод, а також їх опадів.

Вони включають мембранні технології, зворотний осмос, електрохімічні методи, цементування, адсорбцію активованим вугіллям і твердими відходами (тирса, кора, пінокераміка і текстильні глини), випаровування, розбавлення, використання іонообмінних смол, а також відмивання ВМ синтетичними сурфактантами. Ефективність методу залежить від властивостей ґрунту, ступеня адаптації рослин, що ростуть на ньому і цілого ряду інших факторів.

Вибір конкретної технології для обробки забрудненої ділянки залежить від хімічної структури забруднюючих домішок та інших характеристик.

Очищення ґрунтів, забруднених іонами ВМ, традиційно здійснюють із застосуванням земляних робіт - зняття пластів забрудненого ґрунту (екскавація) з подальшим розміщенням в місцях складування небезпечних відходів або на ділянках для рекультивації [2,3].

Основні способи ремедіації ґрунтів, забруднених ВМ, можна розділити на три групи: обмеження, *ex situ* та *in situ* обробка. До методів обмеження поширення забруднювача в ґрунті можна віднести побудову геоконтейнерів, механічну ізоляцію, герметизацію і вітрифікацію.

Дані методи сприяють утриманню забруднювача в строго визначеному місці і запобігають інтродукції високотоксичних іонів ВМ в об'єкти природного середовища.

До методів *ex situ* можна віднести фізичну сепарацію, відмивання і пірометалургійну обробку ґрунту, забрудненого ВМ. Застосування даних методів обмежено, оскільки для їх реалізації необхідні спеціально обладнані майданчики.

Третя група методів - *in situ*, зокрема побудова ізолюючих водопроникних бар'єрів, електрокінетична обробка, відмивання ґрунту, біологічне вилуговування та фіторемердіація. Правильно підібране поєднання даних методів дозволяє ефективно відновити ґрунт, забруднений ВМ.

На жаль, застосування біологічних методів сьогодні обмежується вирощуванням трав'яних культур (фіторемердіація), які згодом скошують і відвозять в місця складування, вирішуючи локальну проблему ремедіації.

Для зниження ступеня токсичності забрудненого ґрунту здійснюють вилуговування легкорухомих і переведення інших ВМ в нерухому форму, оскільки трансформація багатьох ВМ ( $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Hg}^+$ ) часто приводить до утворення більш токсичних сполук [6].

Слід зазначити, що застосовувані технології обмеження поширення ВМ у ґрунті (зокрема механічна ізоляція, герметизація, водопроникні бар'єри) не можуть повністю видалити ці небезпечні ксенобіотики, лише стабілізуючи їх у забрудненому середовищі.

Дані методи очищення не завжди ефективні і менш рентабельні, порівняно з екологічно безпечними біологічними методами (застосування біогенних сурфактантів мікробного походження) обробки ґрунту, забрудненого ВМ. Існує думка, що біологічні способи ремедіації ґрунтів повинні з часом замінити такі традиційно використовувані методи, як вивіз забрудненого матеріалу на звалища або екстракцію з використанням органічних кислот і синтетичних сурфактантів.

Існують критерії, що дозволяють вибрати сполуки, що володіють високими металохелатуючими здібностями, для збільшення мобільності ВМ: висока спорідненість із забрудненням; значна рухливість в ґрунті (стійкість до агрегування і низька ступінь адсорбції при проходженні через пористі середовища); відносно тривалий час існування; нетоксичність і безпеку для навколишнього середовища.

Усім перерахованим вимогам повністю задовольняють біосурфактанти, що синтезуються мікроорганізмами.

Переваги біосурфактантів перед синтетичними аналогами – природне походження, низька токсичність, біодеградабельність, висока активність в екстремальних умовах зовнішнього середовища, а також можливість отримання на нетрадиційних та відносно дешевих джерелах сировини.

Можливість використання біосурфактантів для вилучення ВМ з ґрунту багато в чому залежить від нашого розуміння механізмів утворення комплексів «сурфактант-метал». Показано, що ефективність комплексоутворення іонів кадмію з 5 мМ розчином рамноліпідів складає 92 %. Експериментальні дані можна порівняти з даними комплексоутворення  $\text{Cd}^{2+}$  з екзополімерами представників *Arthrobacter* і *Klebsiella*.

Комплекси Cd-рамноліпід стійкі при рН = 6,0-7,0, а невеликі розміри їх везикул полегшують рух в ґрунті. Слід зазначити, що зазвичай присутні в ґрунті катіони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ) практично не конкурують з ВМ за комплексоутворення з рамноліпідами [8].

Ліганди біосурфактантів взаємодіють з іонами ВМ у ґрунті, зв'язуючи дані забруднювачі, що зазвичай розсіяні в природному середовищі і є стійкими до мікробного розкладання.

Можна відзначити, що біосурфактанти можуть зв'язувати іони ВМ, залишаючись рухомими в ґрунтових середовищах і збільшуючи тим самим рухливість ВМ.

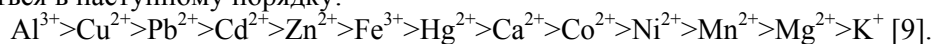
Зв'язування ВМ з лігандами катіонних біосурфактантів базується на формуванні координаційних сполук. При цьому метали діють як кислота Льюїса (акцептор електронів), а органічні ліганди - як основа Льюїса (донор електронів).

Міцність хімічного зв'язку між металом і лігандом визначається кількісно через константи умовної стабільності (КУС) комплексів - металоорганічний ліганд. Утворення комплексу відбувається, коли ліганд утворює координаційні зв'язки з металом за допомогою більш однієї пари загальнодоступних електронів, формуючи кільцеву структуру.

Комплексоутворення ВМ можливо з фульвовими і гуміновими кислотами ґрунту, а також мулом стічних вод.

Однак слід зазначити, що бактеріальні біосурфактанти, зокрема рамноліпіди, успішно конкурують з природними лігандами за комплексоутворення з більшістю ВМ.

Так, значення КУС комплексів рамноліпідів з ВМ аналогічні або перевищують такі для фульвової, щавлевої, оцтової та лимонної кислот. Величини КУС комплексів рамноліпід-метал розташовуються в наступному порядку:



При виборі оптимального способу очищення забрудненого ВМ ґрунту необхідно враховувати екологічну безпеку використовуваних реагентів. Застосування синтетичних лігандів небажано внаслідок їх токсичності і низькою деградабельності, незважаючи на високі показники КУС даних сполук. Існує два передбачуваних механізми вилучення ВМ з ґрунту за допомогою біосурфактантів.

Перший - утворення комплексів біосурфактантних молекул з вільними іонами металу, що перебувають у розчині, що знижує його хімічну активність в ґрунтовому середовищі. Другий механізм заснований на збільшенні ступеня солюбілізації ВМ, сорбованих ґрунтом, в результаті їх прямого контакту з біосурфактантами, що призводить до зниження міжфазового натягу на поверхні розділу фаз тверда речовина-розчин. Найбільш ймовірно, що іони металів приєднуються до зовнішньої негативно зарядженої поверхні сурфактантної міцели. Проте можлива деяка хімічна спорідненість ВМ з неполярною частиною сурфактантної міцели, що мають відмінну від сферичної форму поверхні.

Метали мають більш високу спорідненість з міцелами при низьких концентраціях сурфактанту, що обумовлює можливість більш ефективного відмивання ґрунту за використання зниженої (до 0,3%) концентрації рамноліпиду. При високих концентраціях сурфактанту збільшується розмір міцел, що знижує ступінь пакування активних аніонних головок і скорочує час утримання металів на міцелах. Біосурфактанти виводять ВМ з ґрунтового розчину ефективніше, ніж глини.

При цьому ефективність вилучення металів розчинами біосурфактантів залежить від типу ґрунту, характеру і рівня забруднення, показника кислотності середовища. Експериментальні дані з очищення ґрунту, забрудненого кадмієм і свинцем, за допомогою обробки аесцином (біосурфактант, що синтезуються *Aesculus hippocastanum* L.) показали, що метали інтенсивно мігрують у водну фазу ґрунту залежно від значення рН середовища [8-10].

Складну екологічну проблему представляє комплексне забруднення ґрунту органічними речовинами і ВМ. Так, більше 40% нафтозабруднених ґрунтів містять високі концентрації ВМ, таких як As, Hg, V, Pb, Zn, Ni і Mo. Ділянки, забруднені сумішшю металів і нафтових вуглеводнів, ставлять унікальні завдання перед ремедіацією.

Можна припустити, що додавання біосурфактантів в ґрунт, забруднений ВМ і органічними поллютантами, сприятиме одночасній десорбції органічних забруднювачів і ВМ. В експериментах рамноліпідний біосурфактант знижував токсичність ВМ і прискорював процес деградації нафтопродуктів.

Можливий механізм даного процесу полягає у зв'язуванні металу з міцелами сурфактанту, які містять солюбілізовані молекули вуглецю. Багатьма дослідниками показано, що біосурфактанти збільшують швидкість деградації гідрофобних органічних забруднювачів ґрунту і сприяють видаленню з нього солей  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та  $Pb^{2+}$ . Інгібування процесу мінералізації фенантрени іонами  $Cd^{2+}$  знижується в результаті додавання рамноліпиду, який достовірно зменшує ступінь токсичності даного ВМ відносно ґрунтової мікрофлори. Механізм зниження токсичності, мабуть, включає формування комплексів Cd-рамноліпід і взаємодію рамноліпиду з поверхнею мікробних клітин. Сурфактин, що продукується *B. subtilis*, ефективний у видаленні ВМ з ґрунту, забрудненого сумішшю  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  і вуглеводнів.

Трегалозоліпідний біосурфактант, що синтезується *Rhodococcus ruber*, успішно використовується для десорбції нафти з ґрунту і біоремедіації нафтозабруднених ґрунтів.

У даний час досліджується можливість застосування бактеріальних сурфактантів для біоремедіації ґрунтів, забруднених поряд з нафтовими вуглеводнями такими токсичними металами, як U, Cd, b і Zn [9,12].

**Висновки та напрямки подальших досліджень.** Таким чином, ступінь поширення ВМ в ґрунтовому та водному середовищі залежить від цілого ряду взаємообумовлених фізико-хімічних і біологічних факторів, тому відносний розподіл ВМ між абіотичними і біотичними компонентами ґрунту і водного середовища динамічний і варіабельний.

Найбільш ефективні та рентабельні біологічні методи обробки забрудненого ґрунту і водного середовища постійно удосконалюються і стають дешевшими, оскільки існує значна потреба в їх розвитку. Технологія вилучення ВМ з ґрунту, заснована на застосуванні біосурфактантів, є екологічно безпечною і перспективною альтернативою традиційним фізико-хімічним методам.

З урахуванням потенційної ефективності використання біосурфактантів для біоремедіації забруднених ВМ ґрунтів розвиток даної технології вимагає більш детального дослідження, як-то: ступеня вибірконості біосурфактантів відносно ВМ в розчинах і ґрунтових системах та ультрафільтрації комплексу сурфактант-полутант (вуглеводень і метал), також механізмів взаємодії іонів ВМ з сурфактантними міцелами в комплексі метал-біосурфактант.

При проведенні біоремедіації необхідно також враховувати той факт, що на вилучення ВМ з ґрунту впливають: хімічна структура, розмір міцели біосурфактанту, тип і значення рН ґрунту, склад і ступінь забруднення та інші фактори.

#### Список літератури

1. Айздайчер Н.А. Токсическое действие детергентов на водоросль *Plagioselmis prolunga* (Cryptophyta) / Н.А. Айздайчер, Ж.В. Маркина // Биол. моря. – 2006. – Т. 32, № 1. – С. 50-54.
2. Захаров В.П. Оптические методы для экологического картографирования городских территорий / В.П. Захаров, Е.В. Тимченко // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2010. – № 7. – С. 47-54.
3. Ившина И.Б. Применение экологически безопасной экспресс-технологии очистки нефтезагрязненных почв и ґрунтов / И.Б. Ившина, М.С. Куюкина, С.М. Костарев // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 9. – С. 116-119.
4. Колесников С.И. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на эколого-биологические свойства чернозема обыкновенного / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков // Экология. – 2000. – № 3. – С. 193-201.
5. Макурина О.Н. Исследования влияния ионов кадмия и некоторых поверхностно-активных веществ на содержание пигментов в тканях водного растения *Sagittaria demersum* / О.Н. Макурина, А.А. Косицына // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2009. – Т. 11, № 1(4). – С. 733-736.
6. Часова Э.В. Влияние антропогенных загрязнений на химические и биохимические изменения почв Криворожья / Э.В. Часова, Л.Д. Ермак, В.В. Ивчук, Л.П. Луценко // Вісник Криворізького технічного університету. – 2011. – Вип. 27. – С. 123-127.
7. Часова Е.В. Застосування синтетичних сурфактантів у промисловості та їх вплив на екологію людини / Е.В. Часова, В.В. Івчук // Збірник статей учасників XII Всеукраїнської науково-практичної конференції «Інноваційний потенціал світової науки – XXI сторіччя», Т.2., Запоріжжя 2014, С. 13-16.
8. Jouili H. Plant peroxidases: Biomarkers of metallic stress / H. Jouili, H. Bouazizi, E.E. Ferjani // Acta Physiol. Plant. – 2011. – V. 33. – P. 2075-2082.
9. Mohd M. Role of nitric oxide in regulation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediating tolerance of plants to abiotic stress: A synergistic signaling approach / M. Mohd, A.K. Taqi, M. Firoz // J. Stress Physiol. Biochem. – 2011. – V. 7, N 2. – P. 34-74.
10. Wang S. Enhanced mobilization of arsenic and heavy metals from mine tailings by humic acid / S. Wang, C.N. Mulligan // Chemosphere. – 2009. – Vol. 74. – P. 274-279.
11. Wang S. Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings / S. Wang, C.N. Mulligan // Process Biochem. – 2009. – Vol. 44. – P. 296-301.
12. Zakharov V.P. Ecological monitoring of megapolis on the basis of differential back-scattering control of the wood culture / V.P. Zakharov, E.V. Timchenko // Laser Physics. – 2009. – V. 16, N 6. – P. 1366-1372.

Рукопис подано до редакції 10.04.15