

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ САПРОПЕЛЯ, УНИКАЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И БЕЗОПАСНОСТЬ НОВОЙ ПРОДУКЦИИ

Решение проблем устойчивого развития и конкурентоспособности отечественной экономики неразрывно связано с обеспечением продовольственной безопасности страны. Одним из направлений повышения продуктивности производства в земледелии, растениеводстве и животноводстве является преобразование пищевых добавок и удобрений в наноструктурную продукцию с повышенной физико-химической активностью, высокими ионообменными, сорбционными и каталитическими свойствами. Настоящее исследование посвящено новой технологии переработки сапропеля, издавна используемого в сельском хозяйстве. С помощью ультразвуковой обработки сапропеля были созданы ультрадисперсные гумато-сапропелевые суспензии с частицами размером 86–89 нм, относящихся к наночастицам. В ходе исследований было установлено, что полученные суспензии эффективно дезактивируют распространённые экотоксиканты. Включение в рацион питания сельскохозяйственных животных полученных ультрадисперсных гумато-сапропелевых суспензий приводит к значительному среднесуточному приросту живой массы. Разработанные новые безопасные и натуральные средства могут быть использованы для замещения дорогостоящих импортных пищевых добавок и ветеринарных препаратов.

Ключевые слова:

безопасность, биологически активная добавка, наноструктура, сапропель, суспензия.

Румянцев В.А., Митюков А.С., Загребин А.О., Тонкопий В.Д., Крюков Л.Н. Инновационная технология переработки сапропеля, уникальная эффективность и безопасность новой продукции // Общество. Среда. Развитие. – 2016, № 3. – С. 120–124.

- © Румянцев Владислав Александрович – академик РАН, доктор географических наук, научный руководитель, Институт озера-ведения Российской академии наук, Санкт-Петербург; e-mail: rum.ran@mail.ru
- © Митюков Алексей Савельевич – доктор сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, Институт озера-ведения Российской академии наук, Санкт-Петербург; e-mail: mitals@yandex.ru
- © Загребин Анатолий Олегович – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, Институт озера-ведения Российской академии наук, Санкт-Петербург; e-mail: zigzag.56@mail.ru
- © Тонкопий Валерий Дмитриевич – доктор медицинских наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Институт озера-ведения Российской академии наук, Санкт-Петербург; e-mail: tonkopi@hotmail.ru
- © Крюков Леонид Николаевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Институт озера-ведения Российской академии наук, Санкт-Петербург; e-mail: kryukovln@yandex.ru

Решение проблем устойчивого развития и конкурентоспособности отечественной экономики неразрывно связано с обеспечением продовольственной безопасности страны. В виду этого в последние годы ряд фундаментальных и прикладных научных исследований государственных академий наук Российской Федерации были направлены на изыскания путей повышения продуктивности производства в земледелии и животноводстве. При этом Россия обладает значительными природными ресурсами типа бентонитов, фосфоритов, глау-

конитов и сапропелей, которые издавна используются в агропромышленном комплексе экономики страны [1; 15]. Одним из направлений увеличения эффективности действия этих веществ является их преобразование в наноструктурную продукцию с повышенной физико-химической активностью, высокими ионообменными, сорбционными и каталитическими свойствами. Закономерно, что основные усилия научных коллективов были сосредоточены на внедрении новых технологий переработки перечисленных выше нетрадици-

онных видов нерудного сырья [3, с. 41; 4, с. 100]. К примеру, с помощью ультразвука из фосфорита была произведена безопасная наноструктурная минеральная кормовая добавка с размерами частиц 60–120 нм и получено новое удобрение в виде наноструктурной водно-фосфоритной суспензии [5, с. 242; 14, с. 115].

Научно-исследовательские работы Института озероведения РАН (ИНОЗ РАН) направлены на всестороннее изучение водных ресурсов континентальных водоемов и перспектив их практического применения, включая различные виды сапропелей [12, с. 52; 13, с. 343]. В настоящее время сапропели рассматривают как ценное органическое и органоминеральное сырье для различных отраслей экономики страны и закономерно стали объектом детального изучения. Напомним, что сапропель – это продукт донных отложений пресноводных водоемов, образующийся в результате постморальных превращений озерных гидробионтов и трансформации почвогрунтовых частиц без доступа кислорода воздуха. Этот природный материал представляет собой желеобразную массу, которая постепенно уплотняется по мере увеличения глубины отложений. Скорость седиментации и накопления сапропеля зависит от многих факторов – биотических (планктон и бентос) и абиотических (освещенность, градиент солености воды, концентрация растворенных и коллоидных веществ) [2, с. 79; 10, с. 525].

Однако, несмотря на мощные и постоянно пополняющиеся запасы сапропеля в России, широкого применения этого природного сырья в экономике страны и, в частности, в сельском хозяйстве до сих пор не наблюдается. В этой связи целью настоящего исследования является эколого-биологическая оценка безопасности и возможности применения в сельскохо-

зяйственном производстве ультрадисперсных гумато-сапропелевых суспензий в соответствии с международными рекомендациями, руководящей документацией РФ и разработками ИНОЗ РАН [6, с. 92; 7, с. 3; 8, с. 4].

Материалы и методы

В работе были использованы воздушно-сухие образцы погребенного сапропеля месторождения «Середка» Псковской области. Сапропель обрабатывали тремя способами. Во-первых, подвергали щелочной экстракции по известной методике [9, с. 1–272], получая концентрат № 1 гумато-сапропелевой суспензии. Во-вторых, концентрат № 1 обрабатывали ультразвуком, поддерживая температуру массы <20°C (концентрат № 2). В-третьих, ту же смесь облучали ультразвуком при температуре <40°C за счет кавитационного нагрева (концентрат № 3). Ультразвуковое воздействие на водные суспензии сапропеля в течение 30 мин. осуществлялось на установке ПСБ-ГААС 18035-05 (частота 35 кГц, ультразвуковое давление 2 Вт/см²). Далее гумато-сапропелевые суспензии стабилизировали деионизированной водой в отношении концентраций 1 к 100 и более. В интересах энергосбережения результаты более длительной ультразвуковой обработки суспензий сапропеля (60 и 90 мин.) в настоящей работе не рассматриваются.

Контроль динамики изменений объектов исследования производился в волновом диапазоне от 190 до 1000 нм на сканирующем спектрофотометре SHIMADZU UVmini-1240. Физико-химический и гранулометрический анализ образцов базировался на возможностях энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720/800HS (SHIMADZU) и лазерного анализатора частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments).

Таблица 1

Результаты физико-химического анализа образцов переработанного сапропеля

№ п/п	Способ переработки сапропеля	Содержание Сорг в концентратах, г/л	Медианы гранулометрического состава концентрированных суспензий, нм (%)	Медианы гранулометрического состава разбавленных суспензий (1:100 вода), нм (%)
1	Щелочная экстракция суспензии сапропеля	12,5	127,1 (29,5) 1032 (63,4) – агрегация 4379 (7,1) – агрегация	131,7 (32,4) 482,6 (67,6)
2	Щелочная экстракция и ультразвуковая обработка суспензии при <20°C	14,2	187,4 (43,8) 1307 (56,2) – агрегация	88,5 (12,8) 412,4 (87,2)
3	Щелочная экстракция и ультразвуковая обработка суспензии при <40°C	16,5	229,1 (64,0) 1312 (32,0) – агрегация 4554 (4,0) – агрегация	85,7 (20,4) 330,5 (72,6) 5044 (7,0) – агрегация

Результаты экспресс-анализа полученных суспензий приведены в табл. 1.

Из анализа данных табл. 1 следует, что в концентратах распределение частиц по крупности во всех вариантах переработки сапропеля имеет полимодальный характер. Количество частиц размерами от 127 до 229 нм в концентратах гумато-сапропелевых суспензий синхронно возрастает по мере увеличения концентраций Сорг, а содержание частиц размером более 1 мкм (>1000 нм) – падает. Причем гуминовые вещества, выделенные из сапропелей и других источников гумусообразования, способны детоксицировать действие тяжелых металлов, полиароматических углеводородов, различных пестицидов и радионуклидов [11, с. 1–359]. Заметим, что при разбавлении полученных в работе концентратов водой в соотношении 1 к 100 количество наноразмерных частиц увеличивается. При этом доля частиц размером 86–89 нм, относящихся к наночастицам (<100 нм), достигает максимальных величин (>20%) при ультразвуковой обработке суспензий сапропеля (особенно при <40°C), что имеет важное практическое значение. Известно, что для наночастиц характерны необычайно высокие значения величины удельной поверхности, кризисны поверхности, свободной поверхностной энергии и напряженности электростатического поля у поверхности. Высокоразвитые поверхности подобных объектов легко адсорбируют из окружающей среды различные экотоксиканты с последующей седиментацией агрегатов.

Между тем в настоящее время окружающая среда изобилует токсичными веществами и патогенными микроорганизмами как природного, так и антропогенного происхождения. Среди множества экотоксикантов, попадающих в организм живых существ с водой и пищей, особую опасность представляют микотоксины, цианотоксины, фосфор- и хлорорганические соединения, карбаматы, пиретроиды и тяжелые металлы, которые обладают высокой токсичностью и способностью к биоаккумуляции. При этом тяжелые металлы могут постоянно присутствовать в используемой воде.

В этой связи на примере культуры рачков *Daphnia magna* (возраст – 2 сут) была исследована биологическая активность некоторых тяжелых металлов (ТМ) и полученных гумато-сапропелевых суспензий по ранее разработанной в ИНОЗ РАН методике [6, с. 92]. Известно, что эти гидробионты обладают чрезвычайно высокой чувствительностью ко многим опасным субстанциям. При этом, зная механизмы специфического токсического действия ядовитых веществ, можно с помощью различных фармакологических средств ослабить или усилить их эффекты.

Токсичность ТМ определяли по величине $ЛК_{50}$ – концентрации, приводящей к гибели 50% гидробионтов при инкубации 24 ч с ТМ. Эти данные служили контролем. В опытных группах определяли концентрацию $ЛК_{50}$ изучаемых ТМ и водно-сапропелевых суспензий, о влиянии которых на токсичность судили по коэффициентам защиты (КЗ), представляющим собой от-

Таблица 2

Влияние гумато-сапропелевых суспензий на токсичность солей тяжелых металлов в опытах на дафниях

Препараты	$Pb(NO_3)_2$, $ЛК_{50}$, мг/л	КЗ	$Cu[O(O)CCH_3]_2$, $ЛК_{50}$, мг/л	КЗ
Контроль, мг/л	0,83 + 0,18	–	0,16 + 0,07	–
Концентрат № 1 и вода				
1:100	–	–	0,22 + 0,03	1,4
1:200	–	–	0,21 + 0,05	1,4
1:400	2,8 + 0,8	3,4	0,17 + 0,04	1,1
1: 800	1,8 + 0,6	2,1	0,21 + 0,05	1,4
Концентрат № 2 и вода				
1:100	2,3 + 0,9	2,8	0,39 + 0,11	2,4
1:200	2,1 + 0,7	2,5	0,36 + 0,07	2,3
1:400	2,13 + 0,3	2,5	0,42 + 0,09	2,6
1:800	1,44 + 0,5	1,7	0,22 + 0,05	1,4
Концентрат № 3 и вода				
1:100	2,8 + 0,6	3,4	0,83 + 0,19	5,1
1:200	3,6 + 0,8	4,3	0,75 + 0,2	4,7
1:400	3,1 + 0,5	3,7	0,42 + 0,09	2,6
1:800	4,2 + 0,9	5,1	0,17 + 0,03	1,1

ношение концентрации LK_{50} в опыте к контролю, табл. 2 ($P < 0,05$).

При рассмотрении данных табл. 2 не трудно видеть, что ультрадисперсные гумато-сапропелевые суспензии предотвращают токсическое действие ТМ, напоминая действие классических комплексообразователей типа ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота) и унитиола (дитиолпропансульфонат натрия). Следует заметить, что ЭДТА и унитиол широко используются как антидоты при отравлениях млекопитающих токсичными солями ТМ и как хелатные удобрения в растениеводстве. К сожалению, стоимость этих синтетических препаратов достаточно высока и применение их не всегда оправдано. Очевидные преимущества вновь созданных препаратов из сапропеля не вызывают сомнений. Естественно, что ультрадисперсные гумато-сапропелевые суспензии с повышенным содержанием наночастиц (табл. 1) представляют наибольший интерес для изучения их действия на млекопитающих.

Таблица 3

Сравнение эффективности применения сапропеля и продуктов его переработки с типовым рационом питания телок черно-пестрой породы

Рацион питания	Средне-суточный прирост живой массы, г	Разница в приросте живой массы, г
Типовой рацион питания	748 + 5	–
С добавлением нативного сапропеля	783 + 5	35 + 5
С добавлением ультрадисперсной гумато-сапропелевой суспензии	928 + 5	180 + 5

Исследования по сравнению эффективности использования известных концентрированных кормов, нативного сапропеля и продуктов его переработки в качестве биологически активных добавок при питании животных были проведены

на базах ОПХ «Каложицы» и Псковского НИИ сельского хозяйства. Объекты изучения – телки черно-пестрой породы в период выращивания от 6-ти до 18-ти месячного возраста. Суточный типовой рацион питания животных состоял из 4-х кг сена, 15 кг силоса и 2,5 кг концентрированных кормов. Опытным группам животных (по 10 особей в группе) в течение первого месяца в концентраты добавляли либо 200 г нативного сапропеля, либо 10 л ультрадисперсной гумато-сапропелевой суспензии. Результаты исследования суммированы в табл. 3 ($P < 0,05$).

Данные табл. 3 позволяют констатировать уникальность эффективности и безопасность применения ультрадисперсных гумато-сапропелевых суспензий в качестве натуральных биологически активных добавок при откорме сельскохозяйственных животных. Кроме того, предварительные тестовые испытания по оценке воздействия этих суспензий на пролиферацию лимфоцитов лабораторных животных и патогенные микроорганизмы подтверждают этот главный вывод по работе в целом.

С большой долей вероятности при взаимодействии экотоксикантов с гуминовыми веществами сапропеля с повышенным содержанием наночастиц (86–89 нм) происходит синергетическая активация комплексообразования, агрегация и последующее элиминирование ядовитых субстанций из организма животных. С одной стороны, наночастицы обладают необычайной способностью образовывать агрегаты с различными веществами за счет высокой химической и каталитической активности их поверхности. С другой стороны, наличие в молекулах гуминовых веществ сапропеля различных активных функциональных групп и ароматических фрагментов предопределяет способность их наночастиц вступать во взаимодействие с широким спектром экотоксикантов, тем самым снижая их токсическое воздействие на живые организмы.

Таблица 4

Содержание ядовитых элементов в сапропеле и ПДК тяжелых металлов и мышьяка в мясомолочной продукции по СанПиН 2.3.2.1078-01

Сырье и пищевые продукты	Свинец, мг/кг	Кадмий, мг/кг	Мышьяк, мг/кг	Ртуть, мг/кг	Цинк, мг/кг	Медь, мг/кг
Сапропель	0,012	0,003	0,009	0,005	0,121	0,113
Сыр и творог	0,3	0,2	0,2	0,02	4,0	50,0
Масло сливочное	0,1	0,03	0,1	0,03	0,5	5,0
Мясо и колбасы	0,5	0,05	0,1	0,03	5,0	70,0
Консервы из мяса	1,0	0,1	0,1	0,03	5,0	70,0

В завершение дополним, что содержание ядовитых элементов в исходном сапропеле как сырье для производства ультрадисперсных гумато-сапропелевых суспензий существенно ниже предельно допустимых концентраций (ПДК) для тяжелых металлов и мышьяка в мясомолочной продукции, табл. 4.

Таким образом, учитывая огромные возобновляемые ресурсы сапропеля в Российской Федерации (>90 млрд т) и необходимость замещения дорогостоящих импортных пищевых добавок и ветеринарных препаратов на отечественные бе-

зопасные и натуральные средства, представленные данные экспериментальных исследований заслуживают пристального внимания и последующего масштабирования.

Благодарности

Авторы статьи выражают искреннюю признательность за неоценимую помощь в работе Н.В.Надеждиной, Л.А. Шерстневой и О.В. Шондиной (ИНОЗ РАН), Е.А. Самоделькину (ЦНИИ КМ «Прометей») и Г.С. Ярошевичу (Псковский НИИ сельского хозяйства).

Список литературы:

- [1] Дистанов У.Г. Нетрадиционные виды нерудного минерального сырья / Под ред. У.Г. Дистанова, А.С. Филько. – М.: Недра, 1990. – 260 с.
- [2] Ермолаева Н.И., Зарубина Е.Ю., Романов Р.Е., Леонова Г.А., Пузанов А.В. Гидробиологические условия формирования сапропелей в озерах юга Западной Сибири // Водные ресурсы. Т. 43. – 2016, № 1. – С. 79–91.
- [3] Ежков В.О., Яппаров А.Х., Нефедьев Е.С., Ежкова А.М., Яппаров И.А., Герасимов А.П. Наноструктурные минералы: получение, химический и минеральный составы, структура и физико-химические свойства // Вестник Казанского технологического университета. Т. 17. – 2014, № 11. – С. 41–44.
- [4] Ежкова А.М., Яппаров А.Х., Ежков В.О., Яппаров И.А., Шаронова Н.Л., Дегтярева И.А., Хисамутдинов Н.Ш., Биккинина Л.М.Х. Изготовление наноразмерного бентонита, изучение его структуры, токсических свойств и определение безопасных доз применения // Российские нанотехнологии. Т. 10. – 2015, № 1–2. – С. 100–105.
- [5] Ежкова А.М., Яппаров А.Х., Ежков В.О., Биккинина Л.М.–Х., Яппаров И.А., Герасимов А.П. Разработка наноструктурного фосфорита: исследование безопасности применения // Доклады Академии наук. Т. 467. – 2016, № 2. – С. 242–245.
- [6] Загребин А.О., Румянцев В.А., Тонкопий В.Д. Разработка методов биоидентификации ксенобиотиков для оценки качества воды // Водные ресурсы. Т. 43. – 2016, № 1. – С. 92–96.
- [7] Международные рекомендации (этический кодекс) по проведению медико-биологических исследований с использованием животных. – М.: Совет Международных научных организаций, 1985.
- [8] МУ 1.2.2520-09. Гигиена, токсикология, санитария. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. Методические указания. – М.: Федеральный Центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009.
- [9] Орлов Д.С., Триш Л.А. Практикум по химии гумуса. – М.: МГУ, 1981. – 272 с.
- [10] Остроумов С.А., Колесов Г.М. О роли биогенного детрита в аккумуляции элементов в водных системах // Сибирский экологический журнал. – 2010, № 4. – С. 525–531.
- [11] Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот / Дисс. ... докт. хим. наук. – М.: Московский государственный университет, 2000. – 359 с.
- [12] Румянцев В.А., Драбкова В.Г., Измайлова А.В. Крупнейшие озера мира и перспективы их практического использования // Вестник Российской академии наук. Т. 84. – 2014, № 1. – С. 52–61.
- [13] Румянцев В.А., Крюков Л.Н., Поздняков Ш.Р., Жуковский А.В., Митюков А.С. Влияние древнего сапропеля на «цветение» воды // Доклады Академии наук. Т. 460. – 2015, № 3. – С. 343–345.
- [14] Шаронова Н.Л., Яппаров А.Х., Хисамутдинов Н.Ш., Ежкова А.М., Яппаров И.А., Ежков В.О., Дегтярева И.А., Бабынин Э.В. Наноструктурная водно-фосфоритная суспензия – новое перспективное удобрение // Российские нанотехнологии. Т. 10. – 2015, № 7–8. – С. 115–122.
- [15] Штин С.М. 2005. Озерные сапропели и их комплексное освоение / Под ред. И.М. Ялганца. – М.: Московский государственный горный университет, 2005. – 373 с.