

Министерство просвещения Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тульский государственный педагогический
университет им. Л.Н. Толстого»
(ТГПУ им. Л.Н. Толстого)

УДК 631.41

Рег. № НИОКТР 122122800094-9

Рег. № ИКРБС

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-исследовательской работе
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л. Н. Толстого»
д-р. ист. наук, проф.



Е.Ю. Ромашина

« 25 » декабря 2023

ОТЧЕТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

ИММБОЛИЗАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПРОДУКТАМИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ С ПОЧВЕННЫМ
ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ И МИКРООРГАНИЗМАМИ

(промежуточный, этап 2)

Руководитель работы:
заведующий НИЛ
химии и экологии почв


М.В. Бурачевская

Тула, 2023

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР:


Зав. НИЛ химии и экологии
почв, канд. биол. Наук



М.В. Бурачевская
(разделы 1, 4, 6, Введение, Заключение)
25.12.23.


Исполнители:

Ведущий научный сотрудник,
д-р. хим. наук, проф.




Ю.М. Атрощенко
25.12.2023 (разделы 2,3)

Старший научный сотрудник,
канд. биол. наук, доц.




Л.В. Переломов
25.12.23 (разделы 1,2,3)

Старший научный сотрудник,
канд. биол. наук




А.В. Барахов
25.12.23. (раздел 1)

Научный сотрудник



Р.В. Симонов
25.12.2023. (разделы 2.1, 3.1)

Младший научный сотрудник



М.М. Герцен
25.12.23 (разделы 1, 5.2)

Младший научный сотрудник



Т.Е. Сиголаева

25.12.23

(раздел 6)

Младший научный сотрудник

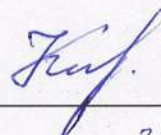


А.В. Третьякова

25.12.23

(раздел 2.2)

Младший научный сотрудник

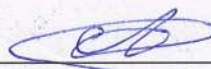


С.В. Козьменко

25.12.23

(раздел 5)

Инженер-исследователь

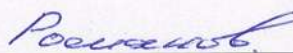


Е.С. Федоренко

25.12.23

(раздел 3.2)

Лаборант-исследователь



Ю.В. Романов

25.12.23

(разделы 2.1, 3.1)

РЕФЕРАТ

Отчет 102 с., 1 кн., 18 табл., 19 рис., 126 источн.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, АМФОТЕРНЫЕ ПАВ, НЕИОНОГЕННЫЕ ПАВ, ОРГАНОГЛИНЫ, ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ, АДСОРБЦИЯ, ТОКСИЧНОСТЬ

Целью проекта являлось изучение структурных и сорбционных свойств по отношению к катионам тяжелых металлов (на примере свинца) органо-минеральных комплексов на основе бентонита и амфотерных и неионогенных поверхностно-активных веществ и оценка их токсического воздействия на микроорганизмы и сельскохозяйственные растения. Также было оценено поглощение синтезированными органо-минеральными комплексами органических загрязнителей (на примере нафталина и бензапирена) Объектами исследования являлся бентонит, модифицированный органическими веществами, обладающими свойствами амфотерных и неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Свойства синтезированных на основе бентонита и ПАВ органоглин были изучены современными физико-химическими методами. На ИК-спектрах органоглин, в основном, фиксируются полосы поглощения имеющие высокий коэффициент экстинкции и принадлежащие однотипным группам в молекуле, например, колебания групп $-CH_2-$ в молекулах ПАВ.

Впервые было показано, что эффективными модификаторами бентонита в отношении увеличения им сорбционных свойств по отношению к свинцу выступили амфотерные ПАВ: кокоиминодипропионат натрия и кокоамфодиацетат динатрия и неионогенные ПАВ: лаураминоксид $C_{12}-C_{14}$, кокамид диэтаноламин и алкилполиглюкозид C_8-C_{10} . Очевидно, что на адсорбцию тяжелых металлов органоглинами влияют не их строение и свойства, в соответствии с которыми они относятся к этим типам ПАВ, а общие химические структура и свойства органических модификаторов.

Интеркаляция бентонита амфотерными и неионогенными ПАВ способствует гидрофобизации его поверхности, что приводит к увеличению

адсорбции ПАУ (нафталина и бенз(а)пирена) на синтезированных органоглинах в соответствии с гидрофобностью сорбатов.

Органоглины, синтезированные на основе ряда рассматриваемых неионогенных и амфотерных ПАВ токсичны для аборигенной почвенной микрофлоры при содержании в почве более 5%. При таких концентрациях они оказывают негативное влияние на рост и разнообразие микроорганизмов, выделенных из почвы.

Проведенная оценка фитотоксического действия разработанных органоглин на сельскохозяйственные растения (на примере *Lepidium sativum*) показала, что наиболее фитотоксичной является органоглина на основе неионогенного кокамида диэтанолamina, наименее токсичной – на основе неионогенного алкилполиглюкозида C₈-C₁₀.

Органоглины на основе бентонита и некоторых амфотерных и неионогенных ПАВ могут быть использованы в практике охраны природы в качестве сорбентов для очистки почв и вод, загрязненных тяжелыми металлами (при обязательном контроле токсичности). Наибольшей эффективностью они будут обладать при одновременном присутствии органических загрязнителей, к которым у органоглин наблюдается повышенное химическое сродство.

По результатам исследования были опубликованы 6 статей в журналах, индексируемых Scopus, 21 публикация в изданиях, индексируемых РИНЦ. Члены коллектива выступили с докладами на конференциях различного уровня. Получено свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Таким образом, проведенное изучение особенностей химических и физико-химических взаимодействий между глинистым минералом и амфотерными и неионогенными ПАВ, влияния свойств исходных компонентов на свойства конечного адсорбента, оптимальных условий синтеза позволяет получить органоглины с заданными сорбционными свойствами.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	8
1 Литературный обзор	10
1.1 ПАВ, их классификация и общие свойства	10
1.2 Амфотерные ПАВ и их свойства	15
1.2.1 Растворимость амфотерных ПАВ	18
1.2.2 Мицеллообразование амфотерных ПАВ	18
1.2.3 Поверхностное натяжение амфотерных ПАВ	20
1.2.4 Связывание ионов из раствора	21
1.2.5 Использование амфотерных ПАВ в биологии и медицине	22
1.3 Неионные ПАВ и их свойства	24
1.3.1 Разнообразие структур неионных ПАВ	24
1.3.2 Свойства неионогенных ПАВ	27
1.3.2.1 Гидрофильно-липофильный баланс	28
1.3.2.2 Содержание оксида этилена	29
1.3.2.3 Мицеллообразование неионных ПАВ	29
1.3.2.4 Точка помутнения неионных ПАВ	30
1.4 Адсорбция амфотерных и неионогенных сурфактантов на поверхности минералов	31
1.4.1 Модификация глин с использованием амфотерных поверхностно-активных веществ	31
1.4.2 Модификация глин с использованием неионных поверхностно-активных веществ	33
1.5 Адсорбция тяжелых металлов органоглинами на основе глинистых минералов и амфотерных и неионных ПАВ	36
1.6 Одновременное поглощение тяжелых металлов и органических загрязнителей органоглинами	39
2 Синтез и изучение структурных и сорбционных свойств по отношению к катионам тяжелых металлов органо-минеральных комплексов на основе силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и амфотерных поверхностно-активных веществ	41
2.1 Состав и свойства исходных продуктов и синтезированных органоглин с участием амфотерных ПАВ	41
2.2 Адсорбция тяжелых металлов синтезированными органоглилами на основе амфотерных ПАВ	47
3 Синтез и изучение структурных и сорбционных свойств по отношению к катионам тяжелых металлов органо-минеральных	

комплексов на основе силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и неионогенных поверхностно-активных веществ	52
3.1 Состав и свойства исходных продуктов и синтезированных органоглин с участием неионогенных ПАВ	52
3.2 Адсорбция тяжелых металлов синтезированными органоглинами на основе неионогенных ПАВ	56
4 Изучение сорбционных свойств по отношению к органическим загрязнителям (на примере ПАУ) синтезированных органоглин с участием амфотерных и неионогенных ПАВ	60
4.1 Объекты и методы	61
4.2 Результаты и их обсуждение	62
5 Оценка токсического действия разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами на автохтонные почвенные микроорганизмы <i>in vitro</i>	69
5.1 Объекты и методы	69
5.2 Результаты и их обсуждение	70
6 Оценка токсического действия разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами на сельскохозяйственные растения	74
6.1 Объекты и методы	74
6.2 Результаты и их обсуждение	76
Заключение	82
Список источников	85
ПРИЛОЖЕНИЕ А. Публикации по теме исследования	98

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды химическими поллютантами приобретает все большие масштабы и становится опасным общепланетарным антропогенным процессом [1,2]. Для решения этой проблемы наиболее актуальной задачей является поиск, разработка и синтез эффективных сорбентов для неорганических и органических поллютантов, которые обладали бы высокими сорбционными свойствами и селективностью и при этом являлись экономически доступными и нетоксичными [3,4]. Данным требованиям вполне соответствуют модифицированные органическими веществами глинистые минералы (органоглины). Сегодня ведутся активные исследования состава и свойств органоглин, их сорбционной способности, прочности связывания поллютантов, улучшения методик синтеза, подбора наилучших модификаторов и способов их применения [5,6].

Одним из перспективных органических модификаторов слоистых силикатов являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Будучи амфифильными веществами, они существенно изменяют свойства как поверхности адсорбента, так и жидкой фазы, а наличие в их составе разнообразных фрагментов и полярных групп может приводить к новым взаимодействиям между органо-минеральными комплексами, синтезированными с их участием, и катионами тяжелых металлов в растворе. При этом ПАВ могут быть получены как из растительного сырья, так и синтезированы химическим путем, что значительно увеличивает их доступность. Особый интерес как с практической, так и с научной точки зрения представляет использование в качестве модификаторов амфотерных ПАВ, имеющих как катионную, так и анионную функциональные группы, и неионогенных ПАВ, которые формально не диссоциируют в водной среде.

Для изучения процессов иммобилизации тяжелых металлов продуктами взаимодействий слоистых силикатов с амфотерными и неионогенными

поверхностно-активными веществами и разработке на их основе сорбентов для ремедиации загрязнённых почв и вод в 2023 г. были выполнены следующие виды работ:

1. Синтезированы и изучены структурные и сорбционные свойства по отношению к катионам тяжелых металлов органо-минеральных комплексов на основе силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и амфотерных поверхностно-активных веществ.

2. Синтезированы и изучены структурные и сорбционные свойства по отношению к катионам тяжелых металлов органо-минеральных комплексов на основе силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и неионогенных поверхностно-активных веществ.

3. Изучены сорбционные свойства по отношению к органическим загрязнителям (на примере ПАУ) синтезированных органоглин с участием амфолитных и неионогенных ПАВ.

4. Оценено токсическое действие разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами на автохтонные почвенные микроорганизмы *in vitro*.

5. Оценено токсическое действие разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами на сельскохозяйственные растения.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ПАВ, их классификация и общие свойства

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) образуют уникальный класс химических соединений, способных радикально изменять поверхностные и межфазные свойства веществ, а также самоассоциироваться в мицеллы и растворяться в них. Эти свойства обеспечивают возможность применения ПАВ для изменения смачиваемости, в качестве моющих свойств, для вытеснения жидких фаз через пористые среды, а также для стабилизации или дестабилизации различных дисперсных систем (включая пены и эмульсии). Благодаря таким свойствам ПАВ имеют широкий спектр областей практического применения, включающих добычу и переработку нефти и минеральных полезных ископаемых, изготовление товаров для здравоохранения и личной гигиены, продуктов питания, средств защиты сельскохозяйственных культур и др. [7].

ПАВ представляют собой амфифильные или амфипатические химические соединения, одна часть молекул которых имеет сродство к неполярной среде, а другая - к полярной среде (рис.1). Такие молекулы образуют ориентированные монослои на границах раздела и проявляют поверхностную активность (т.е. понижают поверхностное или межфазное натяжение среды, в которой они растворены). В некоторых случаях поверхностно-активные вещества определяются как молекулы, способные связываться с образованием мицелл.

Необычные свойства водных растворов ПАВ объясняются наличием в их молекуле гидрофильной головной группы и гидрофобной цепи или «хвоста» (рис.1) [8]. Высокомолекулярные соединения, в которых чередуются гидрофильные и гидрофобные группы, равномерно распределенные по всей длине полимерной цепи. Полярная (ионная) головная группа обычно активно взаимодействует с водной средой и сольватируется посредством диполь-дипольного или ион-дипольного взаимодействия. Именно природа головной полярной группы лежит в основе наиболее распространенной классификации

ПАВ, выделяющей катионные (КПАВ), анионные (АПАВ), амфотерные (цвиттерионные) (ЦПАВ) и неионные (НПАВ) сурфактанты [9]. Доминирующее положение среди ПАВ, производимых в мире, занимают наиболее дешевые и достаточно универсальные анионные ПАВ, на долю которых приходится не менее 60% мирового производства; до 30% составляют неионогенные ПАВ, около 10 % - катионные и лишь доли процента – синтетические амфотерные ПАВ [10].

Поверхностно-активные вещества также можно классифицировать на основе сырья, используемого при их синтезе, на биоповерхностно-активные вещества и обычные поверхностно-активные вещества [11], а также по поведению в окружающей среде - на химически разлагаемые, биоразлагаемые, трудноразлагаемые и неразлагаемые [12].

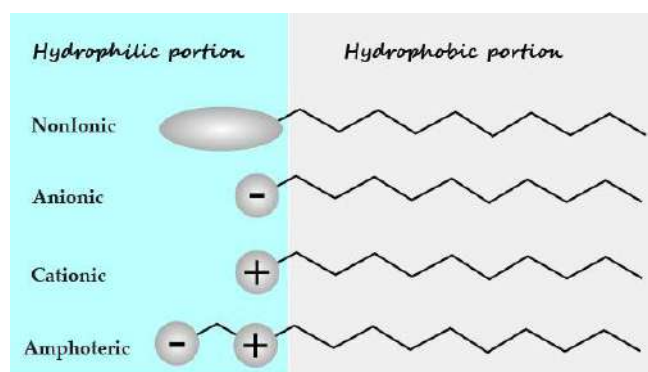


Рисунок 1- Структура и классификация ПАВ [8]

Анионные поверхностно-активные вещества при растворении в воде образуют отрицательно заряженный ион. Это наиболее широко используемый тип ПАВ для изготовления моющих средств для стирки, жидкостей для мытья посуды и шампуней. Большинство анионных поверхностно-активных веществ представляют собой карбоксилат-, сульфат- и сульфонат-ионы. Наиболее часто используемыми анионными ПАВ являются алкилсульфаты, алкилэтоксилатсульфаты и мыла. Анионные ПАВ малотоксичны. Чаще в их состав входит насыщенная или ненасыщенная алифатическая цепочка состава

C₁₂-C₁₈. Растворимость в воде ПАВ определяется наличием в нем двойных связей.

У катионных ПАВ в растворе головка молекулы заряжена положительно. Эти вещества являются хорошими эмульгаторами и обладают бактерицидными свойствами, в связи с чем могут быть использованы в качестве местных антисептиков и дезинфицирующих средств. Катионные сурфактанты притягиваются к отрицательно заряженным поверхностям. Это обуславливает их использование для синтеза классических органоглин, которые применяются для гидрофобизации отрицательно заряженных поверхностей феллосиликатов с целью поглощения ими органических поллютантов.

Амфотерные или цвиттерионные ПАВ в составе молекулы имеют как катионные, так и анионные центры. В зависимости от условий они проявляют свойства или анионных, или катионных ПАВ. Цвиттерионные ПАВ встречаются реже, чем анионные, катионные и неионные. Эти поверхностно-активные вещества очень мягкие, что делает их особенно подходящими для использования в средствах личной гигиены и бытовой химии. Они совместимы со всеми другими классами поверхностно-активных веществ, растворимы и эффективны в присутствии высоких концентраций электролитов, кислот и щелочей. Хотя положительный заряд этих ПАВ почти всегда представляет собой аммоний, источник отрицательного заряда может быть разным (карбоксилат, сульфат, сульфонат). Их часто используют в шампунях и других косметических продуктах, а также в жидкостях для мытья посуды из-за их высоких пенообразующих свойств.

Неионогенные или неионные поверхностно-активные вещества практически не ионизируются в водном растворе. Молекулы НПАВ, подобно молекулам ионогенных ПАВ, состоят из обособленных гидрофобных (алкильных, алкиларильных и др.) радикалов и гидрофильных (обычно гидроксильных и этоксильных) атомных групп. НПАВ различаются в

основном химическим строением гидрофобной части молекул. К неионогенным ПАВ относятся:

- оксиалкилированные первичные и вторичные жирные спирты;
- полиэтиленгликолевые эфиры АКК;
- оксиалкилированные алкилфенолы;
- плуроники;
- глицериды, глюкозиды, сахариды и т.п. [8]

Полиоксиэтиленовые эфиры алкилфенолов – самая распространённая группа НПАВ. Типичное сырьё для их синтеза – октил-, нонил-, додецилфенолы и некоторые др. соединения. Важное промышленное значение имеют полиоксиэтиленовые эфиры спиртов $RO(CH_2CH_2O)_nH$, т. к. они легко поддаются биохимическому разложению в природных условиях. В качестве компонентов моющих средств неионогенные ПАВ не уступают высококачественным мылам, причем применяются в воде любой жесткости, с различными значениями pH. Они обладают обычно низкой пенообразующей способностью и могут использоваться как пеногасители [13].

Все ПАВ по поведению в растворяющей среде делят на две категории - мицеллообразующие ПАВ (коллоидно-растворимые ПАВ), к другой - не образующие мицелл (истинно растворимые) ПАВ. В растворах мицеллообразующих ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) возникают коллоидные частицы (мицеллы), состоящие из десятков или сотен молекул (ионов). Мицеллы обратимо распадаются на отдельные молекулы или ионы при разбавлении коллоидной дисперсии до концентрации ниже ККМ. Таким образом, растворы мицеллообразующих ПАВ занимают промежуточное положение между истинными (молекулярными) и коллоидными растворами (золями), поэтому их часто называют полуколлоидными системами. К мицеллообразующим ПАВ относят все моющие вещества, эмульгаторы, смачиватели, диспергаторы и др. Истинно растворимые ПАВ не проявляют стабилизирующих свойств и являются слабыми смачивателями и слабыми пенообразователями [14].

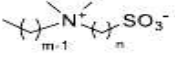
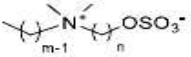
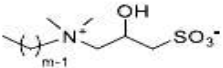

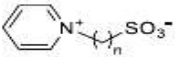
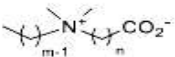

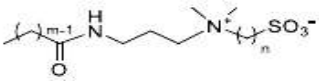

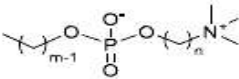
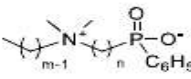
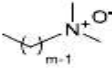
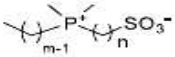
Несмотря на значительное использование поверхностно-активных веществ во многих отраслях промышленности, в основном речь идёт о применении сурфактантов с одной «головкой» и одним «хвостом». Одним из наиболее интересных достижений в области химии ПАВ является появление Гемини (Gemini) сурфактантов [15]. Гемини сурфактанты представляют собой димерные ПАВ, молекулы которых имеют две гидрофильные (в основном ионные) группы и два гидрофобных «хвоста». Эти двойные части молекулы связаны между собой спейсерной группой различной длины (чаще всего метиленовым или оксиэтиленовым спейсером). Гемини сурфактанты демонстрируют значительно более низкие значения критической концентрации мицеллообразования, повышенную поверхностную активность и более низкое поверхностное натяжение, обладают устойчивостью к жесткой воде, лучшим временем смачивания и более низкой точкой Крафта.

Адсорбционные свойства поверхностно-активных веществ следует учитывать при любом использовании, где они вступают в контакт с поверхностью или границей раздела фаз. Адсорбция ПАВ может приводить как к положительным эффектам, например, к изменению смачиваемости поверхности, так и к вредным, например, к потере поверхностно-активных веществ из раствора. Хотя состав и многие физические свойства влияют на адсорбцию поверхностно-активных веществ, для конкретного практического применения обычно основным фактором при выборе является тип используемого ПАВ. Существует ряд областей использования, где адсорбционные свойства ПАВ имеют особое значение. Это, прежде всего, флотация руды, повышение нефтеотдачи, восстановление загрязненных почв, процессы разделения, очистки моющими веществами, смачивания, синтеза органоглин. Адсорбция поверхностно-активных веществ может происходить за счет электростатического взаимодействия, сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, сольватации и десольватации адсорбата и частиц адсорбента.

1.2 Амфотерные ПАВ и их свойства

Амфотерные поверхностно-активные вещества имеют длинную гидрофобную углеводородную цепь и гидрофильные как положительно, так и отрицательно заряженные центры, связанные друг с другом спейсерной группой. Таким образом, этот тип поверхностно-активного вещества сохраняет общую нейтральность заряда. Свойства амфотерных ПАВ зависят от длины гидрофобной углеводородной цепи, числа метиленовых сегментов в спейсере, положительно и отрицательно заряженных групп и их взаимного расположения (табл.1).

Таблица 1 – Типы амфотерных ПАВ (по [16])

Serial no.	Surfactant	Short form	Model structure
1	Sulfobetaine	SBn-m	
2	Sulfobetaine	SaBn-m	
3	Hydroxypropyl sulfobetaine	HSB3-m	
4	Sulfoimidazolium	ImSn-m	
5	Sulfo-pyridinium	PySn	
6	Carboxybetaine	CBn-m	
7	Carboxyimidazolium	ImCn-m	
8	Amidosulfobetaine	ASBn-m	
9	Amidocarboxybetaine	ACBn-m	
10	Phosphocholine	PCn-m	
11	Phenylphosphinobetaine	PBn-m	
12	Amine oxide	AO-m	
13	Sulphosphonium	SPn-m	

На ионную активность амфотерных поверхностно-активных веществ влияет значение pH растворителя. Они демонстрируют катионное поведение ниже изоэлектрических точек и анионное поведение при более высоких pH. В районе изоэлектрической точки они принимают форму цвиттер-ионов. Фактически амфотерные поверхностно-активные вещества можно разделить на pH-чувствительные и pH-нечувствительные. Нечувствительные к pH поверхностно-активные вещества остаются в цвиттер-ионной форме независимо от pH раствора [16].

К амфотерным ПАВ относятся многие природные вещества, например, аминокислоты и белки. Их синтетическими аналогами являются алкиламиноуксусная кислота, например, цетиламиноуксусная кислота $C_{16}H_{33}NH-CH_2COOH$ и др.

Амфотерные ПАВ обладают рядом свойств, непосредственно связанных с их структурными особенностями. Амфотерные ПАВ имеют только одну длинную гидрофобную цепь. Отрицательно и положительно заряженные головные группы разделены небольшим метиленовым сегментом $-(CH_2)_n-$, который также играет важную роль в определении свойств ПАВ.

В большинстве случаев катионная часть амфотерных ПАВ представляет собой четвертичную аммониевую, имидазолиевую, пиридиниевую или фосфониевую группу, а анионная часть — карбоксилатную, сульфатную, сульфатную группу [17]. Примерами таких амфотерных ПАВ являются сульфобетаин, карбоксибетаин, сульфоимидазолий, карбоксимидазолий и др. Также возможно получить амфотерные ПАВ, когда гидроксильная группа присоединена четвертичным аммонием. Гидроксильная группа обычно слабокислая, но вероятность её депротонирования значительно выше, если она непосредственно присоединена к атому азота. Типичным примером этого вида ПАВ является оксид миристамина и оксид лаурилдиметиламина.

Фосфохолины представляют собой еще одну чрезвычайно важную группу амфотерных ПАВ, состоящую из положительно заряженной четвертичной аммониевой группы на внешней стороне и отрицательно

заряженной фосфатной группы на внутренней стороне метиленового сегмента [18]. Если гидроксильная группа присутствует в метиленовом сегменте между двумя заряженными головными группами, то в основном образуются поверхностно-активные вещества типа гидроксипропилкарбоксибетаина или сульфобетаина. Амидная группа также может присутствовать на длинной гидрофобной цепи и образовывать амидосульфобетаин или амидокарбоксибетаин [19].

Амфотерные поверхностно-активные вещества биологического происхождения получают исключительно из природного источника, например, олеиновой кислоты [20], растительного масла [21], включая касторовое масло [22], соевое и оливковое масло [23], отходов кулинарного масла [24]. Любая гидрофобная или гидрофильная часть амфотерных поверхностно-активных веществ биологического происхождения может быть получена из природных соединений. Амфотерные ПАВ биологического происхождения имеют более низкую ККМ, меньшую токсичность, лучшую биоразлагаемость, большую совместимость с окружающей средой. Экстремальные значения рН оказывают незначительное влияние на их действие. Они обладают широким спектром биологической активности, включая противовирусную, противомикробную и гемолитическую активность [25].

Молекулы поверхностно-активных веществ Гемини состоят из двух углеводородных цепей и двух гидрофильных групп. Сурфактанты гомогемини имеют два одинаковых гидрофобных хвоста и одинаковые гидрофильные группы - аммонийную, сульфонатную, карбоксилатную или полиоксиэтиленовую. ПАВ гетерогемини имеют различные полярные головные группы, такие как неионная-неионная, анионная-неионная, анионная-катионная, а также разную длину углеводородных хвостов [26]. Каждый тип ПАВ Гемини также можно разделить на катионные, анионные, неионогенные и амфотерные ПАВ-гемини. Обычно амфотерные поверхностно-активные вещества Гемини имеют неидентичные

гидрофильные головные группы, такие как сульфат-полиоксиэтилен, гидроксил-полиоксиэтилен и аммоний-фосфодиэфир [27]. Однако имеется относительно мало информации об амфотерных ПАВ Гемини с одинаковыми амфотерными головными группами бетаин-бетаин и сульфобетаин-сульфобетаин [28].

1.2.1 Растворимость амфотерных ПАВ

Растворимость ПАВ зависит от природы алкильной цепи, головной группы и присутствия дополнительной соли. При комнатной температуре в водной среде карбоксибетаины и фосфохолиновые поверхностно-активные вещества, как правило, более растворимы, чем сульфобетаины. Возрастающая жесткость головных групп поверхностно-активных веществ и кристаллическая упаковка, обеспечиваемая имидазольным фрагментом, ведут к более низкой растворимости ПАВ, по сравнению с карбоксибетаиновыми и сульфобетаиновыми ПАВами, имеющими катионную аммониевую группу.

Растворимость амфотерного ПАВ снижается с увеличением длины углеводородной цепи из-за её гидрофобного характера. Как правило, добавление соли (электролита) снижает межмолекулярные взаимодействия и улучшает растворимость ПАВ в водном растворе [29]. Порядок возрастания растворимости амфотерных поверхностно-активных веществ обычно соответствует ряду: сульфоимидазольные < карбоксиимидазольные < сульфобетаины < фосфохолины < карбоксибетаины [30].

1.2.2 Мицеллообразование амфотерных ПАВ

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) характеризует способность ПАВ выступать в качестве межфазных агентов. Её можно экспериментально рассчитать с помощью флуориметрии, кондуктометрии, оценки поверхностного натяжения и т. д. Величина ККМ зависит от длины гидрофобной цепи, спейсерного фрагмента, гидрофильных головных групп, а

также характеристик водной среды - наличия электролита, величины температуры и т. д.

Значения ККМ уменьшаются и способствуют более отрицательным значениям дзета-потенциала (ζ) с увеличением значений длины углеводородной цепи для гомологичных рядов сульфобетаина, карбоксибетаина, карбоксимидазолия исульфоимидазолия, поскольку длинная цепь углеводов является гидрофобной по своей природе и менее растворимой в водной среде, а гидрофобный эффект является основной движущей силой мицеллообразования [31]. Аналогичным образом на способность к мицеллообразованию амфотерных ПАВ влияет количество метиленовых групп в межзарядном пространстве. Гидрофобный эффект более длинных спейсерных групп в результате уменьшает ККМ, в то время как больший дипольный момент из-за высокого разделения зарядов двух противоположно заряженных головных групп увеличивает отталкивающие диполь-дипольные взаимодействия и увеличивает ККМ. Таким образом, ККМ может либо увеличиваться, либо уменьшаться в зависимости от состава спейсерных групп, определяющих какой из этих двух эффектов доминирует. Значения ККМ увеличиваются в сульфобетаине, фенилфосфобетаине и карбоксибетаине до $n = 3-4$, но уменьшаются при больших значениях n [32]. Однако ККМ уменьшается, а число агрегации (N_{agg}) увеличивается в ряду COO^- , SO_3^- , OSO_3^- из-за эффектов растворителя, т.е. с увеличением размера функциональной группы с отрицательным зарядом. Существование более крупного заместителя гидроксильной группы в межзарядном спейсерном фрагменте приводит к снижению ККМ и увеличению N_{agg} [33]. Замещенные более гидрофобными пропиловыми группами метильных групп при положительно заряженном атоме азота приводит к небольшому уменьшению ККМ при более выраженном снижении числа мицеллярной агрегации. Цвиттер-ионная форма амфотерных поверхностно-активных веществ демонстрирует гораздо более низкую ККМ и гораздо большую поверхностную активность по сравнению с ионной формой из-за гораздо

более слабого электростатического отталкивания между ионными головными группами [29].

Повышенная концентрация солей вызывала снижение ККМ и увеличение N_{agg} в результате высаливания гидрофобной углеводородной цепи амфотерного ПАВ [34]. Более того, преимущественная адсорбция анионов на поверхности мицелл еще больше снижает электростатическое отталкивание между головными группами и, таким образом, облегчает развитие более крупных мицелл [35]. Валентность добавленных ионов оказывает значительное влияние на значения ККМ.

В целом снижение энергии гидратации гидрофильных головных групп происходит из-за повышения температуры, что способствует мицеллообразованию или снижению ККМ. С другой стороны, из-за повышения температуры происходит возмущение молекул воды в гидрофобной части ПАВ, что приводит к нарушению мицеллообразования и повышению ККМ. С повышением температуры значения $\Delta_{mic}G^0$ становятся более отрицательными, что способствует развитию мицелл. Механизм мицеллообразования носит эндотермический характер при низких температурах [36]. С повышением температуры он становится экзотермическим. Таким образом, мицеллообразование зависит от температуры и проявляет компенсирующий эффект в системе энтальпия-энтропия; энтропия доминирует при более низких температурах, а энтальпия более важна при высоких температурах.

1.2.3 Поверхностное натяжение амфотерных ПАВ

Поверхностное натяжение поверхностно-активных веществ является важным свойством, определяющим его межфазную активность. Повышение поверхностной активности ПАВ происходит у молекул с более длинными гидрофобными хвостами [37].

Гидрофобная углеводородная цепь также влияет на максимальный поверхностный избыток Гиббса (Γ_{max}) и площадь поверхности молекул (A_{min})

[37]. Γ_{\max} увеличивается, а A_{\min} снижается с увеличением длины алкильной цепи, поскольку молекулы ПАВ с более длинной цепью, по-видимому, более плотно упакованы на границе раздела воздух-вода из-за увеличения дисперсионного взаимодействия. Наименьшее значение поверхностного натяжения при ККМ ($\gamma_{\text{смс}}$) и наименьшее значение площади поверхности на молекулу (A_{\min}) обнаружено при $n = 1$ у спейсерной группы, что свидетельствует о максимальной адсорбции ПАВ. Зависимость $\gamma_{\text{смс}}$ от n аналогична наблюдаемой для ККМ, т.е. $\gamma_{\text{смс}}$ увеличивается с увеличением n вплоть до плато вблизи $n = 4$, а затем уменьшается с увеличением n . Уменьшение $\gamma_{\text{смс}}$ при увеличении A_{\min} обусловлено адсорбцией межзарядовых сегментов на поверхности для ПАВ с большим n . Фрагмент между зарядами, возможно, имеет такую форму, что гидрофобная часть предотвращает контакт с водой, проходя через область границы раздела, богатую алкильными цепями [37].

1.2.4 Связывание ионов из раствора

Присутствие добавленной соли в растворе поверхностно-активного вещества экранирует ионную атмосферу и, следовательно, значительно уменьшает электростатическое отталкивание, способствуя мицеллообразованию. Катионы притягиваются амфотерными мицеллами очень слабо по сравнению с анионами. Для сурфактантов сульфобетаина, сульфоимидазола и карбоксимидазола притяжение катионов резко возрастает вследствие увеличения суммарной плотности заряда мицелл при взаимодействии с добавленными анионами ClO_4^- , по сравнению с более гидрофильными анионами, такими как Cl^- . Этот эффект получил название эффекта хамелеона [38].

Сильногидратированные одновалентные катионы притягиваются к отрицательному центру ПАВ хуже, чем слабогидратированные двухвалентные катионы. Ряд притяжения катионов к сульфобетаину имеет вид: трехвалентные > двухвалентные > одновалентные [38]. Как правило, добавление солей, содержащих катионы более высокой валентности, может

вытеснять ионы H_3O^+ с поверхности мицелл. В случае взаимодействия лантанидов с мицеллами амфотерного додецилфосфохолина (ДФХ) мицеллообразование увеличивается к правой части ряда лантаноидов и является эндотермическим вследствие высвобождения молекул воды из гидратной оболочки ПАВ [39].

Большие анионы с низкой плотностью заряда, такие как PF_6^- и ClO_4^- , более тесно связаны с амфотерными мицеллами и, как показано, имеют более отрицательный дзета-потенциал. Эти слабосольватированные анионы прочнее связываются с катионным центром амфотерного сульфобетаина, чем сильносольватированные анионы [40]. С другой стороны, небольшие высокогидратированные гидрофильные анионы, такие как OH^- и F^- , очень слабо связываются с мицеллами [41]. При этом экспериментально установленная предпочтительность адсорбции анионов выглядит следующим образом: $\text{PF}_6^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- \sim \text{OH}^-$ [30]. Иногда в растворителе с меньшей диэлектрической проницаемостью возникают ионные пары между ионами добавленных солей и ПАВ. Анионная составляющая карбоксибетаина сильнее, чем сульфобетаина, в результате чего сильные катионы Li^+ и Na^+ связываются с карбоксибетаином, а слабые катионы K^+ и Cs^+ - с сульфобетаином. Образование пары цвиттер-ион–катион происходит между фосфорилэтанололамином и катионом Ca^{2+} [39]. Супрамолекулярная структура спаренного цвиттер-иона с катионом и анионом имеет место между кокамидопропилгидроксисультаином и хлоридом натрия, а также кокамидопропилбетаином и хлоридом натрия в ацетоне [42].

1.2.5 Использование амфотерных ПАВ в биологии и медицине

В стратегиях биоремедиации биологические ПАВ играют значительную роль и обладают огромным потенциалом. Амфотерные биосурфактанты хорошо биоразлагаемы, нетоксичны и биосовместимы. Их применения в биосенсорах и лекарствах хорошо обосновано [43]. Амфотерные ПАВ аминоксида стабилизируют фермент лучше, чем сульфобетаины, тогда как карбоксибетаины легко его дестабилизируют [44].

Амфотерное поверхностно-активное вещество кокаמידопропилбетаин успешно снижает концентрацию бычьего сывороточного альбумина (БСА) и, таким образом, предотвращает агрегацию на границах раздела фаз в контейнере при высоких температурах [45]. Сульфобетаины с 12, 14 и 16 атомами углерода продемонстрировали широкий спектр антимикробной активности [46]. Поверхности из амфотерного поли(карбоксибетаинметакрилата) были устойчивы к долговременному образованию бактериальной биопленки грамотрицательными бактериями [47]. Подобные свойства были также характерны для поверхностей, обработанных длинноцепочечным амфотерным поли(сульфобетаинметакрилатом) [48].

В обратных мицеллах АОТ (бис2-этилгексилсульфосукцинат натрия)/изооктан/буфер с использованием сульфобетаинов в качестве косурфактанта стабильность и каталитическая активность α -химотрипсина были более стабильными и эффективными [49].

Амфотерные ПАВ могут быть использованы для модификации стационарной фазы при аналитическом разделении в ионной хроматографии, мицеллярном капиллярном электрофорезе и экстракции при температуре помутнения. Разделение является результатом преимущественного взаимодействия гидрофобных молекул или ионов с неподвижной фазой, покрытой поверхностно-активным веществом.

Таким образом, амфотерные ПАВ благодаря своей специфической молекулярной структуре обладают некоторыми уникальными характеристиками, такими как высокая растворимость в воде, высокая поверхностная активность, широкий изоэлектрический диапазон, низкая критическая концентрация мицеллообразования, высокая стабильность пены, низкая токсичность, малое раздражающее действие, отличная биоразлагаемость, биологическая активность. Из-за этих особых свойств амфотерные поверхностно-активные вещества нашли широкое применение в научных исследованиях и на производстве [16].

протонодонорами для оксиэтилирования, неионогенные ПАВ делят на 11 групп. В общем виде формулы наиболее распространённых оксиэтилированных продуктов выглядят следующим образом (табл.2).

Таблица 2 – Наиболее распространенные коммерческие ПАВ

Формула ПАВ	Название класса
$R-(O-CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) спирты
$R-C(=O)O-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилкарбоновые кислоты
$R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилфенолы
$R-NH-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкиламины
$R-C(=O)NH-(CH_2CH_2O)_nH$	Оксиэтилированные (оксиалкилированные) алкилоамиды алкилкарбоновых кислот

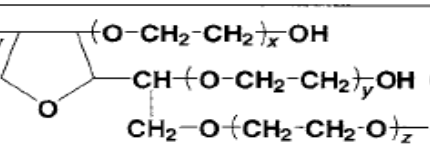
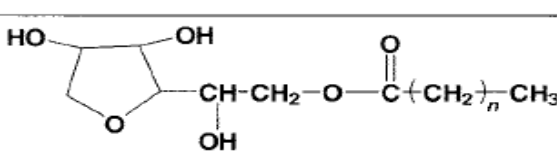
Подавляющее большинство НПАВ (до 80%) представляют собой полиоксиэтиленовые эфиры алифатических спиртов и кислот, алкилфенолов, аминов и других соединений, где полиоксиэтиленовая цепь выполняет роль гидрофильной части молекулы НПАВ.

В табл.3. перечислены классические коммерческие неионогенные поверхностно-активные вещества [50].

Ассортимент применяемых ПАВ в последнее время расширяется, изменяются и предпочтения в использовании тех или иных продуктов. В этом отношении интерес представляют неионогенные поверхностно-активные вещества типа алкилполигликозидов, которые в отличие от традиционно используемых производных этиленоксида получают из возобновляемого сырья [51]. Основные преимущества таких ПАВ: высокая скорость биоразложения, низкая токсичность для водоемов, отсутствие канцерогенности. Кроме того, алкилполигликозиды являются мягкими ПАВ и не оказывают нежелательного воздействия на кожу и слизистую оболочку [52].

Полярные группы в молекулах алкилполигликозидов представляют собой фрагменты углеводов (глюкоза, мальтоза и др.). Если в состав входят остатки глюкозы, ПАВ называются алкилполиглюкозидами (АПГ). К неполярной части относится длинноцепочечный углеводородный радикал.

Таблица 3 – Типичные коммерческие неионогенные сурфактанты [50]

Poly (alkylene-oxide) block copolymers	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \left(\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	Pluronic PEO-PPO-PEO
	$\text{HO} \left(\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{O} \right)_n \text{H}$	Pluronic R PPO-PEO-PPO
	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \left(\overset{\text{CH}_2 \text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	PEO-PBO-PEO
	$\text{HO} \left(\overset{\text{CH}_2 \text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	PBO-PEO
	$\text{H} \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{O} \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \right)_m \text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{N} \left(\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2 \text{CH}} \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$ $\text{H} \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_n \left(\text{O} \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \right)_m \text{N} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{N} \left(\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_2 \text{CH}} \text{O} \right)_m \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_n \text{H}$	Tetronic
Oligomeric alkyl-ethylene oxides	$\text{CH}_3 \left(\text{CH}_2 \right)_n \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_m \text{OH}$	Brij
	$\text{CH}_3 \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_x \text{OH}$	Tergitol
Alkyl-phenol polyethylenes	$\text{CH}_3 \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \text{CH}_2 \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}-\text{CH} \end{array} \text{C} \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_x \text{OH}$	Triton
Sorbitan esters	$\text{HO} \left(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O} \right)_w \left(\text{O} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \right)_x \text{OH}$ $x + y + z + w = 20$ 	Tween
		Span

Исходным сырьем для получения углеводных фрагментов является картофельный, кукурузный или пшеничный крахмал, который далее подвергается гидролизу. Высшие спирты получают либо из нефтехимического

сырья, либо из природных масел и жиров (кокосовое, пальмовое, рапсовое масла, говяжий жир).

АПГ синтезируют конденсацией спиртов и глюкозы или фракции гидролизованного крахмала [53]. Прямая реакция представляет собой взаимодействие глюкозы с избыточным количеством жирного спирта, что позволяет сократить до минимума олигомеризацию углевода (метод Фишера). Также возможно применение метода трансэцеталирования короткоцепных алкилглюкозидов при взаимодействии с длинноцепочечными спиртами. Каждый из процессов протекает в присутствии кислотного катализатора.

1.3.2 Свойства неионогенных ПАВ

Неионогенные поверхностно-активные вещества обладают разнообразным фазовым поведением и низкими значениями критической концентрации и критической температуры мицеллообразования. Поведение ПАВ отражают фазовые диаграммы, показывающие условия, при которых различные фазы термодинамически стабильны.

Структура самоорганизующихся агрегатов и жидкокристаллических фаз неионогенов широко изучена в зависимости от содержания воды и значений температуры, а также длины гидрофобных и гидрофильных цепей [54]. Уже при порядках концентраций μM – mM неионогенные поверхностно-активные вещества самоорганизуются в сферические мицеллы. По сравнению с другими классами НПАВ обладают необычным свойством: гидратация головной группы уменьшается с повышением температуры [55], что приводит к непрерывному изменению спонтанной кривизны границы раздела между гидрофильной и гидрофобной областями. Общая последовательность фаз при повышении температуры или уменьшении длины цепи этиленоксида следующая: сферические мицеллы, мицеллярная кубическая фаза, удлинённые мицеллы, гексагональная фаза, ламеллярная фаза, непрерывная кубическая фаза, губчатая фаза и обращенная мицеллярная фаза [56]. Помимо обычных кубических, двумерных гексагональных и пластинчатых

жидкокристаллических фаз, некоторые неионогенные ПАВ образуют необычные структуры, такие как ленточные и сетчатые фазы [57].

Ряд параметров, влияющих на свойства неионных ПАВ приведены ниже.

1.3.2.1 Гидрофильно-липофильный баланс

Неионогенные ПАВ обладают широчайшим спектром свойств в зависимости от соотношения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). На этот баланс влияет температура [58]. Гидрофобный характер НПАВ увеличивается, а растворимость снижается с повышением температуры. Обычно неионогенные поверхностно-активные вещества действуют как пеногасители при температуре помутнения или выше.

Гидрофильно-липофильный баланс - это числовая система, используемая для описания соотношения между водорастворимыми и маслорастворимыми частями неионогенного поверхностно-активного вещества. Численные значения ГЛБ обычно варьируют от 1 до 30 (иногда - выше). Например, если поверхностно-активное вещество имеет ГЛБ 1, оно считается хорошо растворимым в масле, а поверхностно-активное вещество с ГЛБ 15 считается водорастворимым. Число ГЛБ также является мерой этоксилирования соответствующего поверхностно-активного вещества. Гидрофильные поверхностно-активные вещества водорастворимы и используются для солюбилизации, моющих средств, а также для продуктов, которые легко разбавляются водой. Липофильные поверхностно-активные вещества используются для соединения водорастворимых материалов в неводную систему на масляной основе. Комбинации гидрофильных и липофильных поверхностно-активных веществ используются для приготовления эмульсий масла в воде (наиболее распространенный тип) и воды в масле. Также выделяют третий тип эмульсий - непрерывную фазу, в которой как водные, так и масляные домены охватывают весь образец. Эмульсии воды в масле требуют поверхностно-активных веществ с низким ГЛБ. Эмульсии масла в воде (м/в) требуют поверхностно-активных веществ с более высоким ГЛБ.

Не все поверхностно-активные вещества, имеющие одинаковое значение ГЛБ, могут обладать схожими свойствами. Общая химическая структура (разветвленная, линейная, ароматическая) поверхностно-активных веществ разнообразна и также является важной переменной в обеспечении свойств ПАВ. Поверхностно-активные вещества являются очень универсальными молекулами. В зависимости от того, какой тип эмульсии ищет разработчик, он может сбалансировать свою систему поверхностно-активных веществ так, чтобы для любого состава можно было найти более одного типа поверхностно-активных веществ. Следует отметить, что значения ГЛБ являются аддитивными.

1.3.2.2 Содержание оксида этилена

Функция неионогенного поверхностно-активного вещества связана с гидрофильным фрагментом молекулы, который чаще представлен этоксилированной частью. Чем больше содержание этиленоксида (ЭО), тем более водорастворимым является поверхностно-активное вещество. Как правило, специалистам в сфере клининга общеизвестно, что число, следующее за названием поверхностно-активного вещества, указывает на содержание оксида этилена. В некоторые составы может быть включено более одного неионогенного поверхностно-активного вещества. Например, в моющих средствах, где необходимо удалить грязь и масло, поверхностно-активное вещество с 1–3 молями ЭО удалит масло, а поверхностно-активное вещество с 7–12 молями ЭО поможет удалить грязь и твердые частицы.

1.3.2.3 Мицеллообразование неионных ПАВ

Мицелла представляет собой агрегатную единицу, состоящую из молекул поверхностно-активного материала. Образование мицелл обеспечивает эмульгирование, солубилизацию и диспергирование несовместимых в обычном случае материалов. Критическая концентрация мицеллообразования является мерой эффективности поверхностно-активного вещества. Более низкий ККМ указывает на то, что для насыщения границ раздела фаз и образования мицелл требуется меньше поверхностно-активного вещества.

Типичные значения ККМ составляют менее 1% по массе (например, поверхностно-активное вещество TRITON X-100 имеет ККМ 0,013%).

Для достижения оптимальной эффективности моющих средств обычно используются концентрации 1–5%. Эта концентрация выше, чем необходимая для образования мицелл; таким образом, обеспечивая запас дополнительных молекул поверхностно-активного вещества для образования мицелл. Эти мицеллы растворяют и диспергируют загрязнения, что приводит к моющим свойствам. Значения ККМ служат ценным ориентиром для сравнения моющих свойств поверхностно-активных веществ [59].

1.3.2.4 Точка помутнения неионных ПАВ

Точка помутнения неионогенного поверхностно-активного вещества представляет собой температуру, выше которой водный раствор сурфактанта становится мутным. Анионогенные поверхностно-активные вещества более растворимы в воде, чем неионогенные поверхностно-активные вещества, и обычно имеют гораздо более высокую температуру помутнения. Знание точек помутнения неионогенных поверхностно-активных веществ важно. Характеристики смачивания, очистки и пенообразования могут различаться выше и ниже точки помутнения. Как правило, неионогенные поверхностно-активные вещества обеспечивают оптимальную эффективность очистки при использовании вблизи или ниже точки помутнения. Малопенные неионогенные поверхностно-активные вещества следует использовать при температуре немного выше точки их помутнения. Хранение готовых продуктов, содержащих НПВ, при температуре значительно выше точки помутнения, может привести к расслоению фаз и нестабильности. Присутствие других компонентов в составе может снизить или повысить температуру помутнения ПАВ. Точки помутнения обычно измеряют с использованием 1% водных растворов соответствующего ПАВ [59].

1.4 Адсорбция амфотерных и неионогенных сурфактантов на поверхности минералов

1.4.1 Модификация глин с использованием амфотерных поверхностно-активных веществ

Способность глинистых минералов к адсорбции органических веществ, прежде всего, обусловлена тем, что внешняя и внутренняя поверхность глин гидрофильная и полярная. Это облегчает смачивание и проникновение в межплоскостное пространство как низко-, так и высокомолекулярных органических веществ, главным образом, катионной природы, но также и других молекул, содержащих разнообразные полярные группы.

Реакции взаимодействия и модификации происходят при замещении катионов и молекул воды в межслоевом пространстве смектитов и вермикулитов полярными молекулами. Нейтральные органические соединения могут образовывать комплексы с межслоевыми катионами. В случае смектитов адсорбция нейтральных молекул обусловлена различными химическими взаимодействиями: водородными связями, ион-дипольным взаимодействием, координационными связями, кислотно-основными реакциями, переносом заряда и силами Ван-дер-Ваальса. Межслойные катионы могут обмениваться различными типами катионов органических соединений с образованием ковалентных связей между реакционноспособными поверхностными функциональными группами и органическими частицами [60].

Среди соединений, взаимодействующих с глинистыми минералами, – ацетон и его производные, метилметакрилат, аминокислоты, белки и другие соединения с гидроксильными и аминогруппами. Так же эффективно осуществляется интеркаляция минералов веществами, в состав которых входят сложноэфирные группы за счет их специфического взаимодействия с катионами и гидроксильными группами на поверхности силикатных пластин [61].

Хотя имеется большое количество данных о модификации монтмориллонита различными ПАВ, информация о влиянии амфотерных и неионогенных ПАВ на свойства бентонита ограничена. Все типы поверхностно-активных веществ (т.е. катионный, анионный, неионный и цвиттер-ионный) обеспечивают органофилизацию межслоевого пространства глинистых минералов. Однако только катионные и цвиттер-ионные ПАВ обладают высоким химическим сродством с глинистыми минералами. Их интеркаляция в слои филлосиликатов осуществляется посредством катионного обмена, обеспечивающего стабильную и эффективную адсорбцию ПАВ. Тем не менее, только цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества могут поддерживать катионообменную способность полученных органомодифицированных глинистых минералов [62]. И наоборот, интеркаляция катионных поверхностно-активных веществ может препятствовать катионообменной способности, компенсируя отрицательный поверхностный заряд глины [63].

Цвиттер-ионные ПАВ могут интеркалироваться в межслоевое пространство бентонита, при этом на его расширение влияют длина алкильной цепи и уровень нагрузки ПАВ [64]. В исследованиях было показано, что органоглины на основе ЦПАВ имеют более сложную структуру и более высокую температуру термического разложения по сравнению с органоглинами, включающими катионные ПАВ. Однако, механизм внедрения цвиттер-ионного ПАВ в прослойку набухающей глины до сих пор неясен.

Для удаления фенола и Cu(II) из водного раствора использовали органоментмориллониты, модифицированные катионным ПАВ (бромидом гексадецилтриметиламмония) и цвиттерионным ПАВ (гексадецилдиметил(3-сульфонатопропил)аммонием). Содержание органического углерода в двух органоглинах было одинаковым, но базальное расстояние у монтмориллонита, модифицированного амфотерным ПАВ, было больше, чем у модифицированного КПАВ, что может указывать на более рыхлую плотность упаковки АПАВ [62].

В работе [65] предлагается новый механизм интеркаляции монтмориллонитов цвиттер-ионным поверхностно-активными веществами (на примере 3-(N,N-диметилпальмитил-аммонио)пропансульфоната). Результаты РФА показали увеличение базального расстояния в органоглинах с 1,47 нм до 4,13 нм при увеличении нагрузки АПАВ от 0,2 до 4,0 катионообменной емкости. Согласно результатам анализа химического состава, количество ионов Ca^{2+} , выделяющихся в процессе приготовления органоглины, очень ограничено, а соотношения Ca/Si и Ca/Al в модифицированном монтмориллоните сравнимы с таковыми в исходном минерале. Эти результаты позволяют предположить, что Ca^{2+} все еще остается в межслоевых пространствах органоглины и не происходит заметной обменной реакции между цвиттер-ионным ПАВ и межслоевым Ca^{2+} . После ЦПАВ происходит смещение ряда колебаний, что может указывать на образование новой связи между Ca^{2+} и сульфонатной группой АПАВ.

Таким образом, предполагается, что механизм интеркаляции цвиттер-ионного ПАВ представляет собой не обменный процесс, а ионно-дипольное взаимодействие между монтмориллонитом и цвиттер-ионным поверхностно-активным веществом.

1.4.2 Модификация глин с использованием неионных поверхностно-активных веществ

Что касается неионогенных ПАВ, то между их молекулами и глинистыми минералами теоретически вообще нет интеркалирующей силы. Поскольку доступные поверхностные участки глинистых минералов для связывания анионных или неионогенных поверхностно-активных веществ крайне ограничены, эти два типа поверхностно-активных веществ гораздо меньше рассматриваются для модификации набухающих глинистых минералов [66]. По сравнению с ионными поверхностно-активными веществами, глины, модифицированные неионными соединениями, отличаются гидрофобностью без изменения степени заряда [67].

Тем не менее, Shen [68] успешно использовал неионогенные поверхностно-активные вещества для получения органобентонитов. Полученные продукты обеспечивали более высокую адсорбционную способность и химическую устойчивость, по сравнению с бентонитом, модифицированным катионными ПАВ.

[69] установлено, что неионогенные ПАВ адсорбировались в разной степени различными минеральными адсорбентами, тогда как анионогенное ПАВ адсорбировалось значительно хуже. Количество ПАВ, адсорбированных адсорбентами, увеличивается по мере увеличения процентного содержания глинистых минералов в различных минеральных смесях.

Жирные кислоты и сложные эфиры сорбитола (например, Spans 80 и Tweens 80, химически известные как моноолеат сорбитана и его полиэтокселированная форма соответственно), а также этоксилаты алкилфенола (например, Triton X-100) могут быть использованы в качестве неионных поверхностно-активных веществ для модификации глин. Авторы полагают, что эти поверхностно-активные вещества образуют комплексы в межпакетном пространстве глинистых минералов типа монтмориллонита за счет водородных связей и ион-дипольных взаимодействий [67, 70]. Интересно, что гидрофобные компоненты данных органоглин склонны к биологическому разложению [71].

Гибридные материалы на основе глин и НПАВ обладают весьма перспективными свойствами [72]. Т-октилфеноксиполиэтоксиэтанол (Тритон X-100, TX100) является одним из наиболее популярных неионогенных ПАВ с точки зрения модификации глин. Рентгеноструктурный анализ систем НПАВ-бентонит показал, что неионогенные ПАВ вызывают незначительное расширение межслоевого пространства смектита. Это говорит о том, что модификация бентонита Тритоном X-100 происходит преимущественно на поверхности. Анализ удельной поверхности по БЭТ, ИК-Фурье-спектрам, СЭМ-изображениям и кривым ТГ/ДТА позволил выяснить структурные изменения в бентоните вследствие адсорбции поверхностно-активных

веществ и доказать эффективность процесса модификации. В ИК-Фурье-спектрах обнаружены полосы поглощения, указывающие на присутствие поверхностно-активных веществ, адсорбированных глинистыми минералами. Наличие полос ОН-колебаний в образцах с адсорбированным TX100 позволяет предположить взаимодействие молекул ПАВ с силикатом через функциональные группы ПАВ и воды, координированные с обменными катионами глинистых минералов ионно-дипольной или водородной связью. Анализ кривых ТГ/ДТА показывает, что интеркаляция ПАВ повышает структурную и термическую стабильность органобентонитов. Кроме того, согласно расчетам по изотермам адсорбции-десорбции азота, интеркаляция НПАВ приводит к уменьшению удельной поверхности и общего объема пор бентонита. СЭМ-изображения подтвердили, что модификация бентонита неионогенными поверхностно-активными веществами происходит преимущественно на поверхности [72].

Городновым [73] следующим образом описывают механизм действия ПАВ на глинистые минералы. Неионогенные (НПАВ) и анионные (АПАВ) поверхностно-активные вещества препятствуют адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов и их попаданию в межпакетное пространство глин. После промывки пресной водой свойства глин восстанавливаются. Адсорбция катионных ПАВ (КПАВ) происходит как на внешней базальной поверхности, так и в межпакетном пространстве глинистого минерала, что приводит к модифицированию поверхности глины. Прочность связи с глинистыми минералами у КПАВ значительно выше, чем у двух других видов ПАВ. При этом последующие многократные промывки пресной водой дают лишь частичную десорбцию катионов [73].

Таким образом, на сегодняшний день имеется достаточно ограниченное количество исследований по влиянию элементарной молекулярной структуры и природы ПАВ на поглощение их глинистыми минералами. Из обзора литературы видно, что существующие исследовательские данные о связи

между их структурой, характеристиками и одновременным применением ЦПАВ и НПАВ достаточно противоречивы.

1.5 Адсорбция тяжелых металлов органоглинами на основе глинистых минералов и амфотерных и неионных ПАВ

Одно из ранних исследований влияния разных типов ПАВ на поглощение глинами ТМ [74] показало, что для того, чтобы можно было наблюдать измеримые эффекты, должны присутствовать относительно высокие концентрации НПАВ. При этом неионогенные сурфактанты могут как способствовать, так и препятствовать поглощению ионов меди. На процесс поглощения оказывает влияние рН и поглощаемый катион. Отмечается, что неионогенные поверхностно-активные вещества адсорбируются на глинистых поверхностях за счет сочетания полярного притяжения, сил Ван-дер-Ваальса и слабых связей С--Н...О (глиняных связей) [75]. Это может привести к смещению молекул воды и образованию органических слоев в межслоевых пространствах. Такие взаимодействия будут иметь тенденцию блокировать обменные центры на частицах монтмориллонита и приводить к уменьшению поглощения металла.

Наиболее выраженный эффект адсорбции был обнаружен при использовании этоксилата октадециламина, продукта, в котором противоположные гидрофильные и липофильные группы в молекуле находятся примерно в равновесии и который растворяется в воде с образованием сильноосновного раствора (рН 8-10).

Органоглина на основе КПАВ показала гораздо меньшую способность адсорбировать Cu(II) по сравнению с необработанным монтмориллонитом [62], что подтверждается нашими данными, полученными на первом этапе проекта. Адсорбционная способность органоглины, полученной с участием АПАВ, по отношению к Cu(II) была сопоставима с адсорбционной способностью необработанного монтмориллонита. Органоглина на основе ЦПАВ может быстро и эффективно удалять фенол и Cu(II) одновременно. При

последовательной адсорбции катиона меди и фенола, на адсорбцию одного загрязнителя не влияла предварительная адсорбция другого [62].

Органоглина, синтезированная на основе синтетической глины лапонита и цвиттер-ионного поверхностно-активного вещества кокамидопропилбетаина обладала хорошей адсорбционной способностью в отношении Co^{2+} и Cs^+ по сравнению с исходным лапонитом, который в значительных количествах адсорбировал Sr^{2+} [76]. Результаты показывают, что механизм адсорбции катионов на органоглине может быть различным. Sr^{2+} адсорбируется как на лапоните, так и на органоглине посредством катионного обмена. Co^{2+} адсорбируется на лапоните посредством слабых электростатических связей. На органоглине Co^{2+} , скорее всего, адсорбируется по механизму хелатирования с определенной химической группой поверхностно-активного вещества [77]. Механизм адсорбции Cs^+ на глине и органоглине малопонятен. Она, вероятно, осуществляется посредством физической адсорбции.

Количество ЦПАВ, использованное для модификации, имеет большое значение для доступности центров адсорбции, с одной стороны, и сохранения катионообменных свойств, с другой стороны. Вероятно, что наименьшая нагрузка поверхностно-активным веществом обеспечивает самые высокие адсорбционные способности по отношению к Co^{2+} и Cs^+ . Эта минимальная нагрузка, по-видимому, позволяет избежать рекомбинации молекул поверхностно-активного вещества, а также стерических препятствий в межслоевом пространстве. В испытанных тройных растворах, содержащих все три катиона, наблюдался конкурентный характер поглощения между Cs^+ и Sr^{2+} [64].

Органоглина, синтезированная с использованием цвиттерионного ПАВ, обладала сопоставимой с исходным монтмориллонитом адсорбционной способностью по отношению к Cu(II) . При этом адсорбция меди и фенола на органоглине не была конкурентной [62].

Органо-магнитные бентониты, полученные путем модификации магнитного бентонита с амфотерным ПАВ и смесями амфотерного и катионного или анионного ПАВ исследовали с целью поглощения кадмия (Cd^{2+}). Было изучено влияние содержания модификаторов, поверхностного заряда, pH, температуры и ионной силы раствора на адсорбцию металла.

Результаты показали, что содержание модификаторов в органоглинах увеличивалось в следующем порядке: амфотерно-катионно-модифицированные > амфотерно-модифицированные > амфотерно-анионные модифицированные. Хотя ёмкость катионного обмена увеличивалась в ряду: исходный бентонит > амфотерно-модифицированный бентонит > амфотерно-анионные модифицированные > амфотерно-катионно-модифицированные. Амфотерно-модифицированный бентонит продемонстрировал самую высокую адсорбционную способность к Cd^{2+} (233,19 ммоль/кг) по сравнению с другими адсорбентами. Изотермы адсорбции удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра. Адсорбционная ёмкость по отношению к Cd^{2+} на исходном магнитном бентоните и органобентоните увеличивалась с ростом pH, температуры и с уменьшением ионной силы. Согласно результатам ИК и РФЭС исследований и сорбционных экспериментов, адсорбция Cd^{2+} на бентоните и органобентонитах, скорее всего, связана с электростатическим взаимодействием, ионным обменом и поверхностным комплексообразованием. Более того, адсорбция Cd^{2+} на органоглине, синтезированной с участием амфотерного ПАВ также была связана с хелатированием. Катионная амидная группа амфотерно-катионно-модифицированного бентонита, скорее всего, ингибировала адсорбцию Cd^{2+} за счет электростатического отталкивания, тогда как Cd^{2+} адсорбировался на амфотерно-анионно модифицированном бентоните за счет электростатического притяжения, индуцированного сульфогруппой [78].

Таким образом, имеется значительное количество достаточно противоречивых данных о влиянии разных типов ПАВ на поглощательные свойства органоглин на их основе в отношении катионов тяжелых металлов.

Анализ источников позволяет однозначно сделать выводы о незначительном влиянии на адсорбцию включение в состав глинистых минералов катионных и анионных ПАВ. Первые конкурируют с катионами металлов за сорбционные позиции на поверхности минералов, вторые – сами слабо поглощаются анионными поверхностями глин вследствие одинакового заряда.

1.6 Одновременное поглощение тяжелых металлов и органических загрязнителей органоглинами

Считается, что процессы сорбции тяжелых металлов и органических загрязнителей на модифицированных бентонитах происходят на разных участках поверхности органоглины. Тем не менее, их одновременное присутствие может вызывать затруднения, что в итоге приводит к снижению сорбции как металла, так и органического вещества. Вероятно, на одновременную сорбцию неполярных соединений и металлов влияет несколько факторов.

Так исследованиями было показано, что при совместном загрязнении тяжелыми металлами и ПАУ наблюдается снижение сорбционной способности органоглин. Отмечались конкурентные сорбционные эффекты. Несмотря на то, что сорбция снижается, изученные органоглины были эффективны для стабилизации как органических, так и металлических поллютантов в воде и потенциально могут быть использованы в инженерных барьерах, таких как облицовка свалок, ограждающие стены для навозной жижи и засыпка на полигонах опасных/радиоактивных отходов [79].

Andini с соавторами [80] исследовал снижение сорбции хлорбензола при одновременном внесении Cd и Pb к бентониту, модифицированному бензилдиметилотдадециламмонийхлоридом. Сорбция Pb(II) и Cd (II) препятствовала поглощению хлорбензола на поверхности глины, что приводило к конкурентному поведению. Fan с соавторами [81] исследовали механизм конкурентной адсорбции метиленового синего и Cu (II) на модифицированном додецилсульфобетаином монтмориллоните. В результате

сходства активных центров адсорбционная способность $\text{Cu}(\text{II})$ или метиленового синего снижалась при увеличении концентрации другого адсорбата. Модифицированный монтмориллонит также проявлял относительно более высокое сродство и селективность к метиленовому синему.

В тоже время исследованиями было подтверждено, что модифицированный бентонит одновременно удалял амоксициллин и $\text{Cu}(\text{II})$, благодаря разнообразию протекающих поглотительных процессов [82]. Как уже сообщалось, поглощение меди и фенола на органоглине, синтезированной с использованием цвиттерионного ПАВ, не было конкурентным [62].

Таким образом, амфотерные и неионогенные ПАВ в составе органоглин могут как увеличивать, так и уменьшать поглощение металлов. Очевидно, что на адсорбцию влияют не их химическое строение и свойства, в соответствии с которыми они относятся к тому или иному типу ПАВ, а общие химические структура и свойства. Многообразие амфотерных и неионогенных ПАВ ведет к разнообразию их влияния на поглотительные свойства в отношении тяжелых металлов.

Знание особенностей химических и физико-химических взаимодействий между глинистым минералом и ПАВ, влияния свойств исходных компонентов на свойства конечного адсорбента, оптимальных условий синтеза позволяет получить органоглины с заданными сорбционными свойствами.

2 СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ С РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ И АМФОТЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1 Состав и свойства исходных продуктов и синтезированных органоглин с участием амфотерных ПАВ

Для синтеза органоглин был использован бентонит Саригюхского месторождения (Армения). Образцы минерала любезно предоставлены компанией BentoGroupMinerals, Москва. Он характеризуется следующим оксидным составом: SiO_2 - 58,3%, Al_2O_3 - 14,3%, Fe_2O_3 - 4,4%, MgO - 3,6%, Na_2O - 2,3%, K_2O - 1,2%, CaO - 2,1%. Емкость катионного обмена минерала составляет 105 мг экв/100 г. Минерал имеет рН водной суспензии - 9,6. Результаты рентгенодифрактометрического анализа саригюхского бентонита показаны на рис.2. Данные анализа показывают высокое содержание монтмориллонита (12,49 Å), незначительные примеси кварца (3,32 Å) и полевых шпатов (3,20 Å).

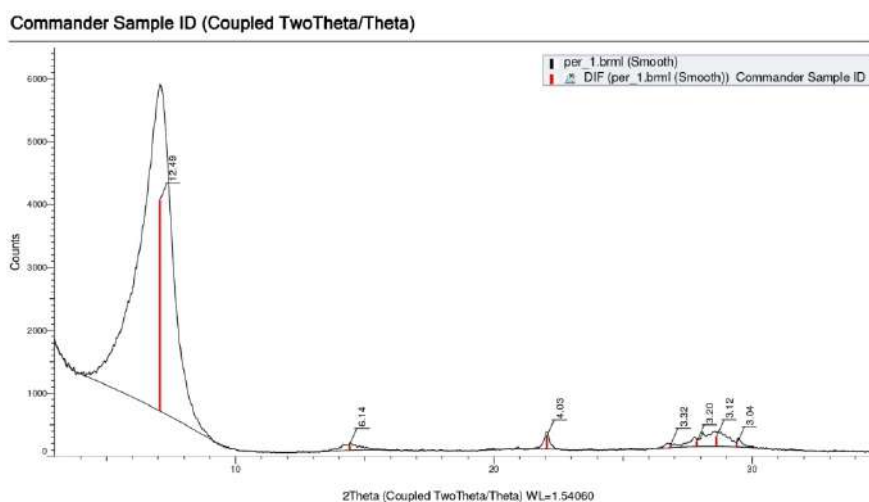


Рисунок 2 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа коммерческого бентонита, использованного для синтеза органоглин

Результаты рентгеноструктурного анализа показывает, что исходный бентонит является, преимущественно натриевым ($d_{001}=12,49 \text{ \AA}$). При переводе исходного бентонита в моноионную натриевую форму межпакетное расстояние практически не меняется ($d_{001}=12,45 \text{ \AA}$). Межплоскостное пространство равно разности между рефлексом d_{001} и толщиной силикатной пластины ($9,6 \text{ \AA}$), т.е. его величина для моноионных форм может составлять $2,85-2,89 \text{ \AA}$.

Получение ИК-спектров минерала осуществлялось на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2202 (Россия), с помощью комплектной приставки диффузного отражения ПДО в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$, режим – отражение, разрешение - 4 см^{-1} , количество сканирований – 16, аподизация Нортон-Бир средняя. Образец сравнения (чистый KBr) снимался перед получением спектра каждого образца. Порошок KBr (х.ч., предварительно прокаленный при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов) измельчался в агатовой ступке. Вещество перетиралось в агатовой ступке и после этого подсушивалось на воздухе под лучами ИК-лампы мощностью 500 Вт при температуре $95 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Температура контролировалась ИК-пирометром.

ИК-спектр исходного бентонита показан на рис.3.

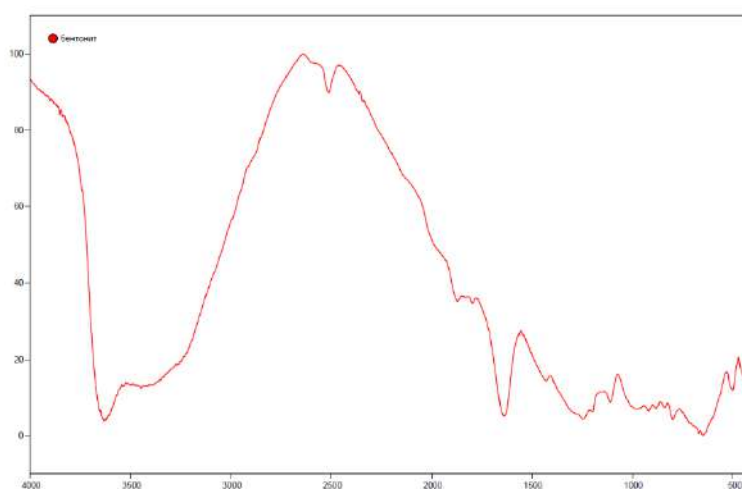


Рисунок 3 – ИК-спектр исходного бентонита

Расшифровка полос поглощения ИК-спектра исходного бентонита представлена в табл.4.

Таблица 4 – Расшифровка полос ИК-спектра исходного бентонита

Волновое число полосы, см ⁻¹	Структурный фрагмент
3634	ν свободные -ОН группы
2512	хелатный Н-мостик -ОН
1796	CO ₃ ²⁻ кальцита
1638	δ -ОН
1428	ν_{as} O-C-O CO ₃ ²⁻
1244	ν Si-O в слоистых силикатах
1197	ν_{as} O-Si-O
1111	ν Al-O в Al ₂ O ₃
978	δ -ОН в (O-Si)-ОН
918	δ Al-O-H
879	δ_{as} CO ₃ ²⁻
838	ν_s Si-O-Si
798	ν_s Si-O-Si
669	ν Si-O-Al
645	ν Si-O-Al
499	δ Si-O в тетраэдрах O-Si-O
448	δ Si-O-Fe
439	δ Si-O в тетраэдрах O-Si-O
431	δ Si-O в тетраэдрах O-Si-O
426	δ Si-O в тетраэдрах O-Si-O

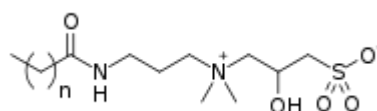
Для синтеза органоглин на основе бентонита использовали коммерческие препараты амфотерных ПАВ, любезно предоставленные ГК ЕТС (Единая Торговая Система), Москва.

Структурные формулы и свойства использованных амфотерных ПАВ приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Структурные формулы и свойства использованных амфотерных ПАВ

Название	Структурная формула	Формула
Амфотерные ПАВ		
Кокамидопропилбетаин (Лаурамидопропилбетаин)		$C_{19}H_{38}N_2O_3$
<p><i>Свойства:</i> САРВ, $M = 342.288$ г/моль, представляет собой прозрачную или слегка мутную жидкость желтоватого цвета со слабым характерным запахом. Содержание основного вещества 46–48 %. Используется в качестве усилителя пены в шампунях, в косметике в качестве эмульгатора, загустителя, антистатика в кондиционерах для волос, проявляет антисептические свойства. Совместим с другими катионными, анионными и неионогенными поверхностно-активными веществами</p>		
Кокоамфодиацетат динатрия		Соединения имидазолия, 1-[2-(карбоксиметокси)этил]-1-(карбоксиметил)-4,5-дигидро-2-норкооалкил, гидроксиды, натриевые соли
<p>$n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$</p> <p><i>Свойства:</i> Прозрачная жидкость со слабым запахом. Кокоамфодиацетат динатрия совместим со всеми поверхностно-активными веществами и толерантен к электролитам. Представляет собой водорастворимое амфотерное поверхностно-активное вещество с мягкими пенообразующими, очищающими и кондиционирующими свойствами. Не токсичен и не раздражает кожу и глаза. Обладает детоксицирующими свойствами.</p>		
Кокоиминодипропионат натрия		β -аланин, N-(2-карбоксиэтил)-, N-кокоалкильные производные, динатриевые соли
<p><i>Свойства:</i> Высокопенный ПАВ, ингибитор коррозии железа и др. металлов. Стабилен во всем диапазоне рН, является эффективным гидротропом. Обладает синергетическим эффектом с неионогенными ПАВ, обеспечивающим высокую обезжиривающую и диспергирующую способность. Смачиватель, способствует отделению загрязнений с поверхности. Находит широкое применени в средствах для мытья транспорта, очистителях духовок (в триггерной упаковке), смазочных материалах на водной основе, средствах для стирки и т.д. Выпускается в виде 30% раствора.</p>		
Этилгексилиминодипропионат натрия		$C_{14}H_{25}NNa_2O_4$ N-(2-карбоксиэтил)-N-(2-этилгексил)- β -аланинат натрия.
<p><i>Свойства:</i> 2-этилгексилиминодипропионат - 60% натриевая соль в воде. Подходит для применений, требующих низкого пенообразования. Стабилен при высоких температурах, а также в кислых и щелочных условиях. Обладает отличными гидротропными свойствами. Применяется как чистящее средство для транспортных средств и лодок, чистящее средство для пищевой промышленности, очиститель поверхностей в промышленных и быту.</p>		

Кокоамидопропилгидроксисултан
н



N,N-Dimethyl-N-(3-cocamidopropyl)-3-ammonio-2-hydroxypropylsulfonate

n = 6, 8, 10, 12, 14, 16

Свойства: Кокоамидопропилгидроксисултан (CAHS) — синтетическое амфотерное поверхностно-активное вещество из группы гидроксисульфата. Он содержится в средствах личной гигиены (мыло, шампуни, лосьоны и т. д.). Используется в качестве усилителя пены, усилителя вязкости и антистатика.

Для синтеза органоглин использовали моноионную натриевую форму бентонита. Для приготовления моноионной натриевой формы минерала к очищенному природному филлосиликату, предварительно измельчённому до частиц менее 75 мкм, дважды – в течение 6 часов, а затем в течение 18 часов был добавлен 0,2 Н раствор NaCl в соотношении 1:50 (масса : объём). По окончании процедуры минерал был промыт несколько раз деионизированной водой до отрицательного теста на хлорид-ионы с AgNO₃. Отделение твёрдой фазы от жидкой проводили путём центрифугирования при 9000 оборотов/минуту в течение 15 минут. После этого минерал был высушен при 60°C до постоянной массы и измельчен.

1 г соответствующего ПАВ был растворён в 95 мл деионизированной воды и добавлено к 5 г минерала в конической колбе. Смесь была тщательно размешана стеклянной палочкой, после чего встряхивалась на орбитальном шейкере в закрытой колбе при частоте 180 движений в минуту в течение 24 часов при температуре 22-23°C. После этого органоглина и жидкая фаза были разделены центрифугированием при 9000 оборотов/минуту в течение 15 минут с последующей декантацией надосадочной жидкости.

Осадок был трижды промыт в 40 мл деионизированной воды в центрифужных пробирках при тщательном размешивании стеклянной палочкой в течение 60 секунд. Отделение промывных вод проводили центрифугированием при 9000 оборотов/минуту в течение 15 минут с последующей декантацией надосадочной жидкости. После объединения осадков в чашке Петри, органоглину сушили при 60°C до постоянной массы.

Данная температура была выбрана для предотвращения разложения и трансформации сорбированного органического вещества. После измельчения органоглины в агатовой ступке полученный материал хранили в герметичных бюксах с притертой крышкой в эксикаторе.

ИК-спектры органоглин, полученных при использовании амфотерных ПАВ (рис.4,5), осуществлялось на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2202 (Россия), с помощью комплектной приставки диффузного отражения ПДО в диапазоне 4000-400 см^{-1} .

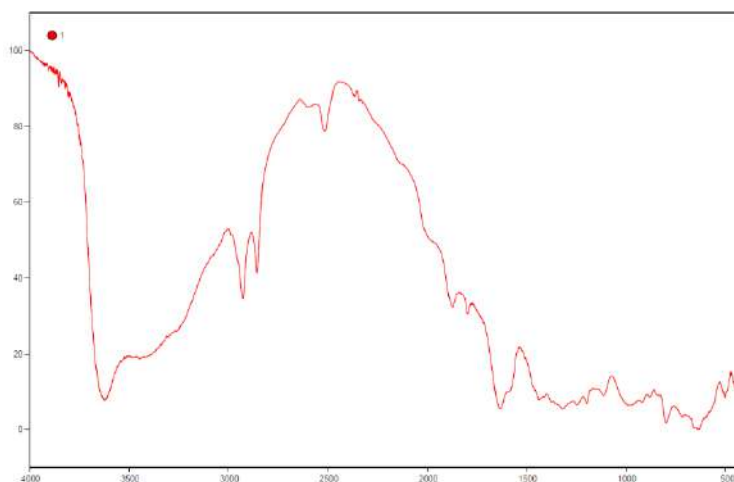


Рисунок 4 – ИК-спектр органоглины с кокоиминодипропионатом натрия

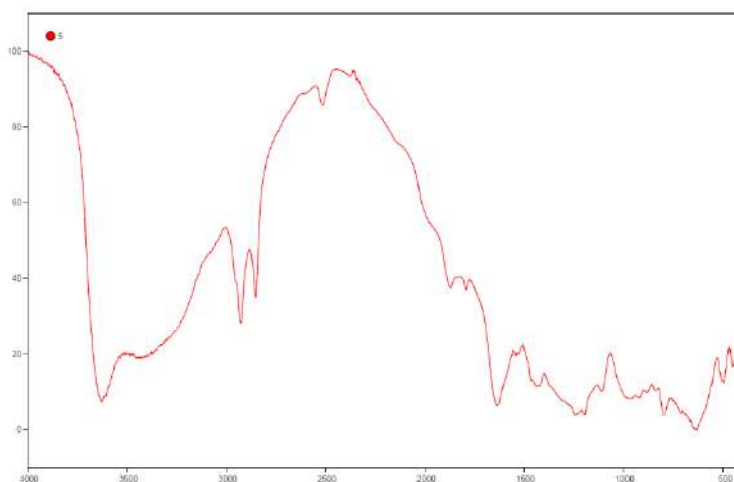


Рисунок 5 – ИК-спектр органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия

При сравнении ИК-спектров образцов органоглин из амфотерных ПАВ со спектром немодифицированного бентонита, установлено что в исследуемых объектах помимо полос, характерных для бентонита (см.выше), имеются

дополнительные полосы поглощения, обусловленные органическими соединениями (табл.6,7).

Таблица 6 – Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектре кокоиминодипропионата натрия (1)

Полоса	Структурный фрагмент
2927	ν_{as} CH ₂
2855	ν_s CH ₂
1583	ν_{as} -C-O- карбоксилата
1465	δ CH ₂ ножничное
1378	δ_s -CH ₃
1320	ν_s -C-O- карбоксилата
713	δ CH ₂ маятниковое

Таблица 7 – Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектре кокоамфодиацетата динатрия (5)

Полоса	Структурный фрагмент
2927	ν_{as} CH ₂
2853	ν_s CH ₂
1542	δ -N-H
1467	δ CH ₂ ножничное

Ввиду низкой концентрации органических веществ в неорганической матрице на ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения имеющие высокий коэффициент экстинкции и наибольшее количество однотипных групп в молекуле. Примером может служить колебания групп -CH₂- в алкильных составляющих молекул ПАВ.

2.2 Адсорбция тяжелых металлов синтезированными органоглинами на основе амфотерных ПАВ

Изучение адсорбции тяжелых металлов (на примере Pb) синтезированными органоглинами проводили в статических сорбционных

экспериментах. В качестве модельного тяжелого металла был выбран свинец. К 0,5 г органоглины в конической колбе на 100 мл добавляли раствор нитрата металла соответствующей концентрации (от 0,4 мМ до 4 мМ, соответственно 20 мМ/кг-200мМ/кг). Эксперименты проводили в среде электролита – 0,01 М KNO_3 с рН 5. Соотношение твердой фаза и жидкой фазы составляло 0,5:25. Суспензия была тщательно размешана, после чего встряхивалась на орбитальном шейкере в закрытых колбах при частоте 180 движений в минуту в течение 3 часов при температуре 22-23°C. После этого органоглина и жидкая фаза были разделены центрифугированием при 9000 оборотов/минуту в течение 15 минут с последующий декантацией надосадочной жидкости и фильтрацией через шприцевый фильтр с диаметром пор 0,45 микрометров.

Содержание свинца в жидкой фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией проб на спектрометре Analytic Jena ContrAA® 800 F в ЦТП ТГПУ им. Л.Н. Толстого. Количество адсорбированного металла рассчитывали по разности между их концентрациями в исходном и равновесном растворах.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что модификация бентонита такими амфотерными ПАВ, как кокаמידопропилбетаин (лаурамидопропилбетаин), этилгексилиминодипропионат натрия и кокоамидопропилгидроксисултаин не ведут к увеличению поглощения ими катионов свинца. Органоглины сорбировали меньше металла по сравнению с исходным минералом в выбранном концентрационном диапазоне. Эффективными модификаторами бентонита в отношении увеличения им сорбционных свойств по отношению к свинцу выступили кокоиминодипропионат натрия и кокоамфодиацетат динатрия.

Для получения качественной и количественной характеристики сорбционных свойств сорбентов по отношению к изучаемому металлу (Pb) строили графическую зависимость в координатах $C_p - C_{ад}$; где C_p - равновесная концентрация внесенного поллютанта в растворе, мг/л; $C_{ад}$ - удельное

содержание поллютанта в фазе сорбента, мг/г. Полученные изотермы адсорбции аппроксимировали моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, описание которых приведено ниже.

Двухпараметрическая сорбционная модель Ленгмюра (1):

$$C_{ад} = C_{\infty} \frac{K_L C_p}{(1 + K_L C_p)} \quad (2)$$

где $C_{ад}$ – количество поглощенных катионов, мг·г⁻¹; C_{∞} – величина максимальной адсорбции элемента, мг·г⁻¹; K_L – константа Ленгмюра, л·мг⁻¹; C_p – концентрация элемента в равновесном растворе, мг·л⁻¹.

Двухпараметрическая сорбционная модель Фрейндлиха (2):

$$C_{ад} = K_f C_p^{1/n} \quad (3)$$

где $C_{ад}$ – количество поглощенных катионов, мг·г⁻¹; K_f – константа Фрейндлиха, л·г⁻¹; C_p – концентрация элемента в равновесном растворе, мг·л⁻¹. $1/n$ – эмпирический показатель степени.

Построение экспериментальных кривых и их аппроксимация были выполнены в статистической программе «SigmaPlot 12.5» (Systat Software, США) и графическом пакете программы «Origin 2018» (OriginLab, США).

Изотермы адсорбции Pb(II) бентонитом и его модификациями с участием амфотерных ПАВ (кокоиминодипропионата натрия и кокоамфодицетата динатрия) (рис.6) в целом относятся к L-форме по классификации Джайлса [83]. Вид полученных изотерм свидетельствует о том, что сорбирующая поверхность неоднородна и обладает несколькими типами сорбционных центров, отличающихся сродством к адсорбирующемуся катиону и величинами максимальных адсорбций. Форма изотерм при малых концентрациях (приближенность к оси ординат) указывает на то, что прочность связывания с сорбентом относительно велика. По мере увеличения количества катионов происходит выполаживание кривой относительно оси абсцисс, то есть уменьшается количество адсорбированных катионов металла, связанных с адсорбентом. В начале процесса имеется избыток

функциональных групп, доступных для связывания, при этом концентрация металла в растворе высока. По мере приближения к равновесию функциональные группы становятся занятыми металлами. Заполнение адсорбционной поверхности становится затруднительным из-за сил отталкивания между ионами металла, связанными на адсорбенте, и ионами металла, все еще присутствующими в растворе [84].

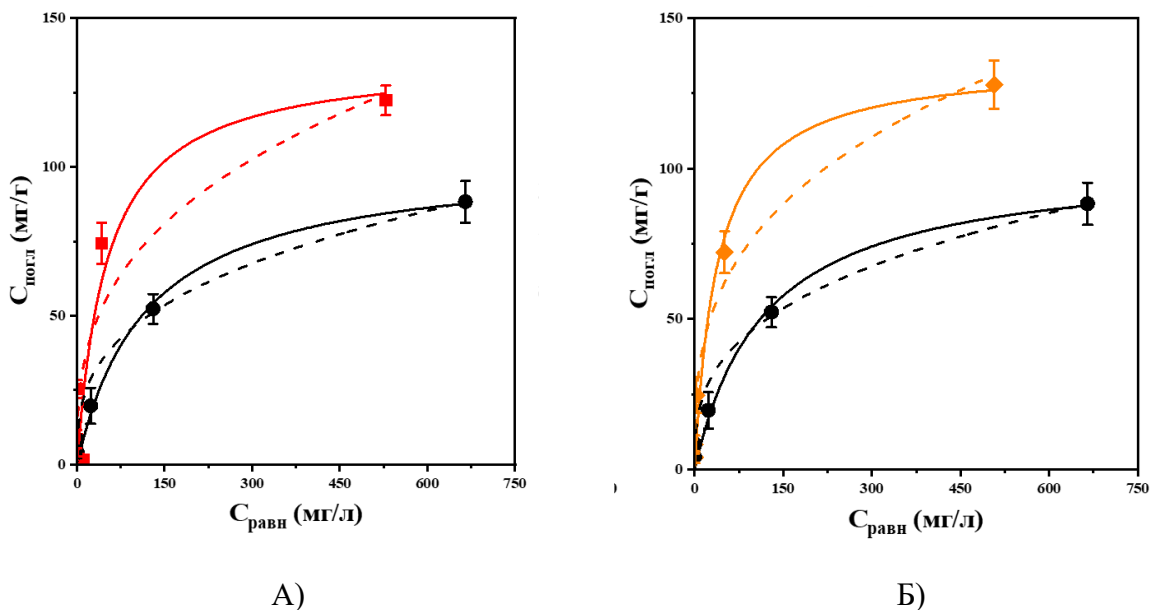


Рисунок 6 – Изотермы адсорбции Pb на бентоните (черный цвет) и на органоглинах, синтезированных с использованием амфотерных ПАВ: А- кокоиминодипропионата натрия, Б - кокоамфодицетата динатрия. Сплошной чертой – изотерма Ленгмюра, прерывистой чертой – изотерма Фрейндлиха

Рассчитанные параметры уравнения Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха и коэффициенты детерминации представлены в табл.8,9. Полученные коэффициенты детерминации имеют высокие значения, что говорит о применимости выбранных моделей для описания изотерм адсорбции.

Таблица 8 – Параметры уравнения Ленгмюра и коэффициенты детерминации R^2 изотерм адсорбции Pb (II) изучаемыми сорбентами

Сорбент	$C_{\infty}, \text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$	$K_L, \text{л} \cdot \text{мг}^{-1}$	R^2
Бентонит	$103,31 \pm 10,12$	$0,008 \pm 0,003$	0,981
Органоглина,	$136,8 \pm 27,68$	$0,019 \pm 0,014$	0,876

Сорбент	$C_{\infty}, \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	$K_L, \text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$	R^2
кокоиминодипропионат натрия			
Органоглина, кокоамфодиацетат динатрия	135,55±13,31	0,026±0,011	0,972

Таблица 9 – Параметры уравнения Фрейндлиха и коэффициенты детерминации R^2 изотерм адсорбции Pb (II) изучаемыми сорбентами

Сорбент	$K_f, \text{л}\cdot\text{г}^{-1}$	$1/n$	R^2
Бентонит	10,00±2,76	0,34±0,05	0,981
Органоглина, кокоиминодипропионат натрия	14,61±10,42	0,34±0,12	0,841
Органоглина, кокоамфодиацетат динатрия (5)	17,30±4,21	0,33±0,04	0,978

По величине максимальной адсорбции (C_{∞}) исследуемые сорбенты расположены в ряду: Органоглина, кокоиминодипропионат натрия ~ органоглина, кокоамфодиацетат динатрия > исходный бентонит. Параметр K_L , характеризующий прочность связи между ионом металла и функциональными центрами на сорбирующей поверхности, убывает в ряду: органоглина, кокоамфодиацетат динатрия > органоглина, кокоиминодипропионат натрия > бентонит.

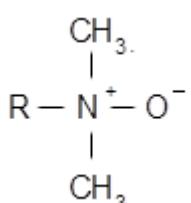
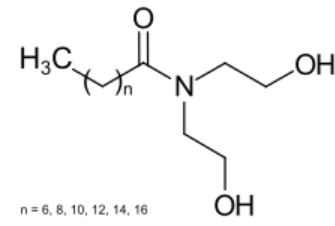
Уравнение Фрейндлиха является эмпирическим. Однако оно широко используется для описания сорбционных процессов, поскольку позволяет описывать изотермы безграничной сорбции. Параметр K_f , являющийся мерой поглотительной способности, убывает в ряду: Органоглина, кокоамфодиацетат динатрия > органоглина, кокоиминодипропионат натрия > исходный бентонит. Величина безразмерного параметра $1/n$ позволяет выявить энергетическую неоднородность реакционных центров на сорбирующей поверхности и может изменяться в интервале $0 < 1/n < \text{или} = 1$ [85]. При величине $1/n$, приближающейся к 0, возрастает неоднородность сорбционных центров, к 1 – уменьшается. Указанный параметр для сорбентов не изменяется (0,33-0,34). Значения указывают на значительную неоднородность поверхности изученных сорбентов для катиона Pb^{2+} .

3 СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ С РАСШИРЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ И НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

3.1 Состав и свойства исходных продуктов и синтезированных органоглин с участием неионогенных ПАВ

Структурные формулы и свойства использованных для синтеза органоглин неионогенных ПАВ приведены в табл. 10.

Таблица 10 – Структурные формулы и свойства использованных для синтеза органоглин неионогенных ПАВ

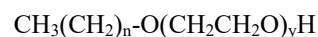
Название	Структурная формула	Формула
Неионогенные ПАВ		
Лаураминоксид, C ₁₂ -C ₁₄		
	R – алкил C ₁₂ -C ₁₄	
Кокамид диэтаноламин		CH ₃ (CH ₂) _n C(=O)N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ , n ~ 6-18

Свойства: N-оксид додецилдиметиламина (C₁₂) представляет собой оксид третичного амина, образующийся в результате формального окисления аминогруппы. Играет роль растительного метаболита и мощного средства.

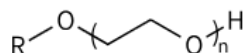
Свойства: представляет собой смесь диэтаноламидов жирных кислот, входящих в состав кокосового масла, которая состоит примерно из 48,2% лауриновой кислоты, 18% миристиновой кислоты, 8,5% пальмитиновой кислоты, 8 % каприловой кислоты, 7 % каприновой кислоты, 6 % олеиновой кислоты, 2,3 % стеариновой кислоты и 2 % линолевой кислоты.

Кокамид диэтаноламин или кокамид DEA, или, представляет собой диэтаноламид, получаемый путем реакции смеси жирных кислот кокосового масла с диэтаноламином. Это вязкая жидкость, которая используется в качестве пенообразователя в средствах для ванн, таких как шампуни и мыло для рук, а также в косметике в качестве эмульгатора. Вещество, потенциально канцерогенное для человека.

Imbentин C91,

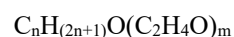
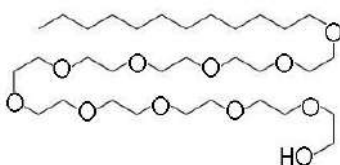


Этоксильированный
синтетический
спирт C₉-C₁₁
(6EO/8EO)



Свойства: Этоксильированные спирты C₉-11 представляют собой группу поверхностно-активных веществ, которые используются при очистке сточных вод и оказывают положительное влияние на седиментацию. Спирты C₉-11 гидрофобны, что означает, что их можно использовать в качестве смачивающего агента для разрушения нефтяных пятен. Было обнаружено, что в клетках млекопитающих этоксильированные спирты C₉-11 вызывают генетические повреждения. Этоксильированные спирты C₉-11 представляют собой гомологичные соединения с предсказуемой химической структурой, что делает их пригодными для использования в анализах.

Синтанол АЛМ
Этоксильированный
жирный спирт C₁₂-
C₁₄
(2EO/3EO/7EO/10EO)
O)



где длина углеродной цепи $n = 12-14$,

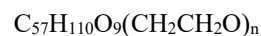
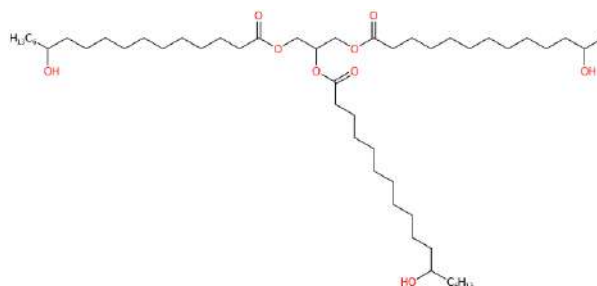
степень этоксильирования $m = 7-10$.

Синтанол - ДС10

Синтанолы — неионогенные ПАВ. Представлены оксилатами жирных высших спиртов натурального происхождения в виде фракций C₁₀-C₁₄ и количестве окиси этилена в 2, 3, 7, 10 молей.

Консистенция синтанола может варьировать от жидкости до густой пасты. Получают действием этиленоксида на алифатические спирты при 140—160 °С в присутствии 5 %-го раствора щёлочи, алкоголятов щелочных металлов, трифторида бора или четырёххлористого олова при интенсивном перемешивании реакционной смеси. Индивидуальные синтанолы получают взаимодействием алкоголятов щелочных металлов с галогенопроизводными полиэтиленгликолей.

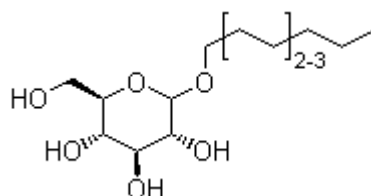
Гидрогенизированное
касторовое масло



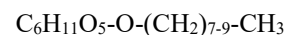
Свойства: Вязкая масса светло-бежевого цвета. Используется как эмульгатор, сурфакант или солубилизатор. Стабильно в водном растворе при pH 4-8. Производное касторового масла, которое получают в процессе гидрирования, при котором газообразный водород добавляют к жидкому касторовому маслу под высоким давлением и температурой. Этот процесс преобразует некоторые ненасыщенные связи в молекулах жирных кислот в насыщенные, в результате чего продукт становится более стабильным и имеет более длительный срок хранения. Компонент чаще всего существует в двух формах PEG-40 и PEG-60. Основное различие между ними заключается в количестве единиц этиленоксида, добавляемых в процессе химической реакции. PEG-40 означает, что в касторовое масло было добавлено 40 молей окиси этилена.

Касторовое масло — это растительное масло, получаемое из семян клещевины обыкновенной (*Ricinus communis*), которая произрастает в Африке и Индии, но в настоящее время выращивается во многих странах мира.

**Алкилполиглюко-
зид C₈-C₁₀**



Смесь олигомеров C₈-10-
алкилглюкозидов



Свойства: Алкилполиглюкозид 70%. Неионогенные ПАВ, производятся из растительного крахмала и жирных спиртов пальмового масла. Показывает превосходную растворимость, стабильность, поверхностную и межфазную активность в концентрированных соляных и щелочных растворах. Может быть использован как связующее вещество в концентрированных ПАВ. Хороший гидротроп, смачиватель и диспергатор.

ИК-спектры органоглин, полученных при использовании неионогенных ПАВ, показано на рис. 7,8,9

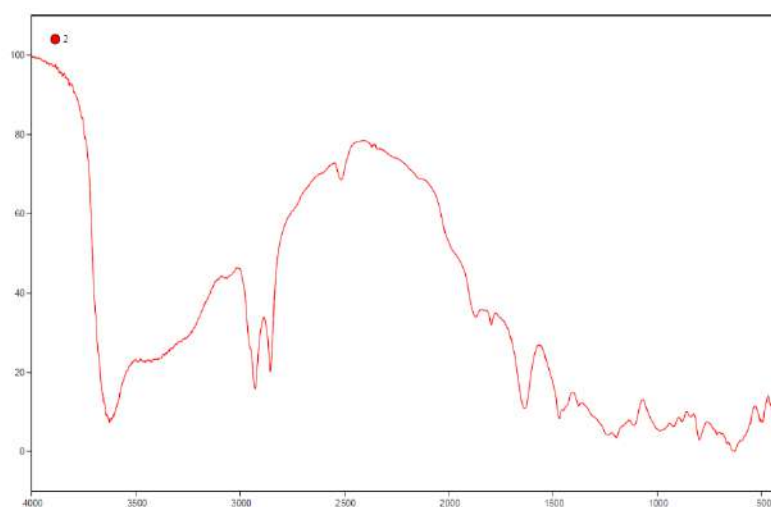


Рисунок 7 – ИК-спектр органоглины с лаураминоксидом

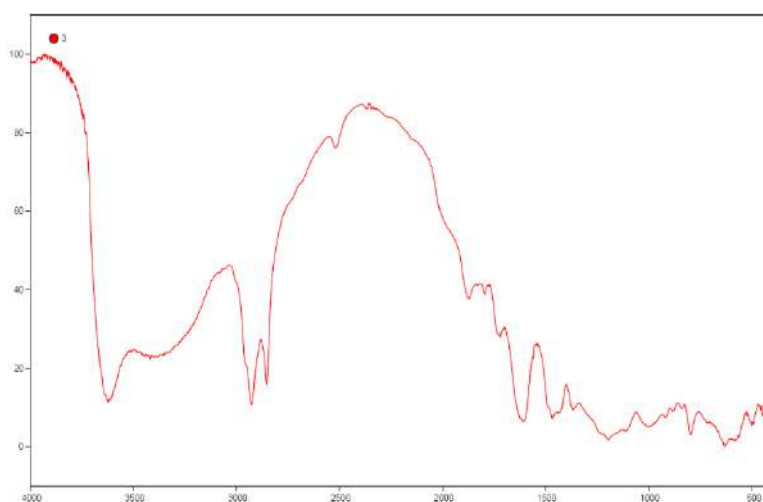


Рисунок 8 – ИК-спектр органоглины с кокамид диэтаноламином

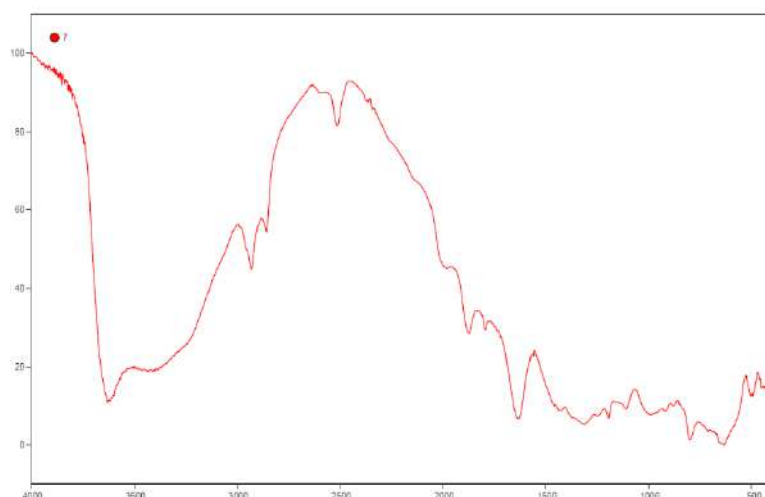


Рисунок 9 – ИК-спектр органоглины с алкилполиглюкозидом C₈-C₁₀

При сравнении ИК-спектров образцов органоглин из неионогенных ПАВ со спектром немодифицированного бентонита, установлено что в исследуемых объектах помимо полос, характерных для бентонита (см.выше) имеются дополнительные полосы поглощения, обусловленные органическими соединениями:

Таблица 11 – Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектре лаураминооксида, C₁₂-C₁₄ (2)

Полоса	Структурный фрагмент
2927	ν_{as} CH ₂
2855	ν_s CH ₂
1469	δ CH ₂ ножничное
1376	δ_s -CH ₃
714	δ CH ₂ маятниковое

Таблица 12 – Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектре кокамид диэтаноламина (3)

Полоса	Структурный фрагмент
2925	ν_{as} CH ₂
2855	ν_s CH ₂
1718	ν_s -C=O

Полоса	Структурный фрагмент
1608	сдвиг в длинноволновую область δ -ОН
1489	δ плоск -СН
1468	δ СН ₂ ножничное
1366	ν_s -С-N-

Таблица 13 – Дополнительные полосы поглощения в ИК-спектре алкилполиглюкозида С₈-С₁₀ (7)

Полоса	Структурный фрагмент
2929	ν_{as} СН ₂
2859	ν_s СН ₂
1313	δ СН в группе R R'-СН-ОН

Аналогично закономерности для ИК спектров органоглин на основе амфотерных ПАВ можно сделать вывод, что ввиду низкой концентрации органических веществ в неорганической матрице на ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения имеющие высокий коэффициент экстинкции и наибольшее количество однотипных групп в молекуле. В основном, это колебания групп -СН₂- в алкильных составляющих молекул ПАВ.

3.2 Адсорбция тяжелых металлов синтезированными органоглинами на основе неионогенных ПАВ

Изучение адсорбции тяжелых металлов (на примере Рb) синтезированными органоглинами показало, что модификация бентонита такими неионогенными ПАВ, как Imbentin С91 (этокселированный синтетический спирт С₉-С₁₁), Синтанол АЛМ (этокселированный жирный спирт С₁₂-С₁₄) и гидрогенизированное касторовое масло не ведёт к увеличению поглощения катионов свинца. Органоглины сорбировали меньше свинца по сравнению с исходным минералом в выбранном концентрационном ряду. Эффективными модификаторами бентонита в отношении увеличения им

сорбционных свойств по отношению к металлу выступили лаураминоксид C_{12} - C_{14} , кокамид диэтаноламин и алкилполиглюкозид C_8 - C_{10} .

Изотермы адсорбции $Pb(II)$ бентонитом и его модификациями с участием неионогенных ПАВ (рис.10) также, как и при использовании амфотерных ПАВ, можно отнести L-типу по Джайлсу [66]

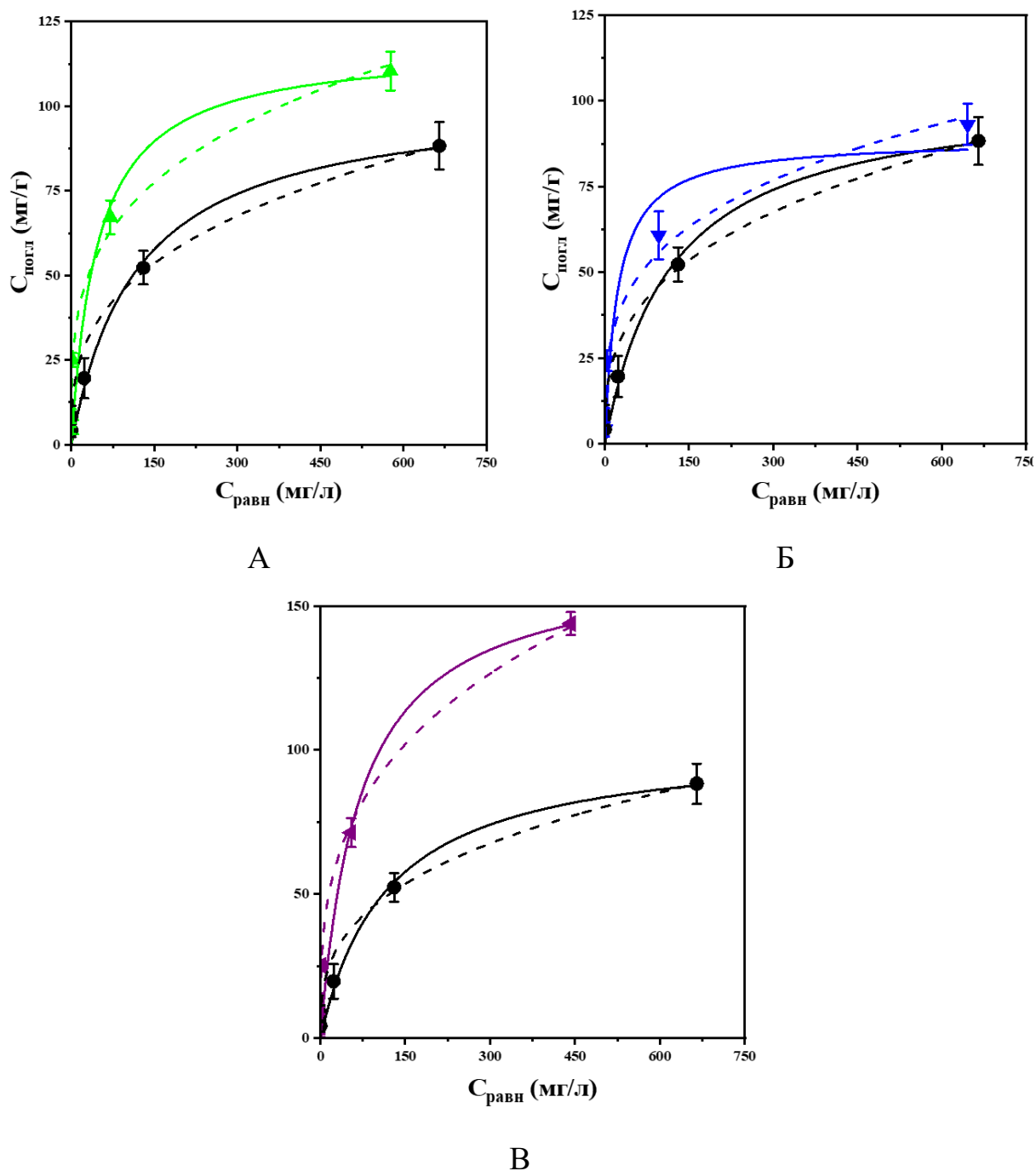


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции Pb на бентоните (черный цвет) и на органоглинах, синтезированных с использованием амфотерных ПАВ: А - лаураминоксид, C_{12} - C_{14} , Б - кокамид диэтаноламин, В - алкилполиглюкозид C_8 - C_{10} . Сплошной чертой – изотерма Ленгмюра, прерывистой чертой – изотерма Фрейндлиха

Полученные параметры уравнения Ленгмюра и коэффициенты детерминации представлены в табл. 14.

Таблица 14 – Параметры уравнения Ленгмюра и коэффициенты детерминации R^2 изотерм адсорбции Pb (II) изучаемыми сорбентами

Сорбент	$C_{\infty}, \text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$	$K_L, \text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$	R^2
Бентонит	103,31±10,12	0,008±0,003	0,981
Органоглина, лаураминоксид, $C_{12}\text{-}C_{14}$	117,93±18,48	0,021±0,015	0,934
Органоглина, кокамид диэтаноламин	88,73±10,99	0,044±0,033	0,944
Органоглина, алкилполиглюкозид $C_8\text{-}C_{10}$	165,89±23,84	0,014±0,007	0,956

По величине максимальной сорбции (C_{∞}) исследуемые сорбенты расположены в ряду: органоглина, алкилполиглюкозид $C_8\text{-}C_{10}$ > органоглина, лаураминоксид, $C_{12}\text{-}C_{14}$ > исходный бентонит > органоглина, кокамид диэтаноламин. Несмотря на то, что величина максимальной адсорбции Pb бентонитом превосходит максимальную адсорбцию органоглины с кокамид диэтаноламином, на определенном концентрационном интервале органоглина поглощает больше металла, чем минерал (рис.10).

Параметр K_L , характеризующий прочность связи между ионом металла и функциональными центрами на сорбирующей поверхности, в органоглинах, синтезированных из неионогенных ПАВ, убывает в ряду: органоглина, кокамид диэтаноламин > органоглина, лаураминоксид, $C_{12}\text{-}C_{14}$ > органоглина, алкилполиглюкозид $C_8\text{-}C_{10}$ > исходный бентонит.

По величине максимальной адсорбции органоглины, синтезированные на основе как амфотерных, так и неионогенных ПАВ, образуют убывающий ряд: органоглина, алкилполиглюкозид $C_8\text{-}C_{10}$ (НПАВ) > органоглина, кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) ~ органоглина, кокоамфодиацетат динатрия (ЦПАВ) > органоглина, лаураминоксид, $C_{12}\text{-}C_{14}$ (НПАВ) > бентонит > органоглина, кокамид диэтаноламин (НПАВ).

Коэффициент Ленгмюра изменяется в ряду: органоглина, кокамид диэтаноламин (НПАВ) > органоглина, кокоамфодиацетат динатрия (ЦПАВ) > органоглина, лаураминоксид, C₁₂-C₁₄ (НПАВ) > органоглина, кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) > органоглина, алкилполиглюкозид C₈-C₁₀ (НПАВ) > бентонит. Таким образом, исходя из значения K_л, как амфотерные, так и неионные ПАВ увеличивают прочность связи синца с металло-органическим комплексом по сравнению с исходным бентонитом.

Таблица 15 – Параметры уравнения Фрейндлиха и коэффициенты детерминации R² изотерм адсорбции Pb (II) изучаемыми сорбентами

Сорбент	Кф, л·г ⁻¹	1/n	R ²
Бентонит	10,00±2,76	0,34±0,05	0,981
Органоглина, лаураминоксид, C ₁₂ -C ₁₄	19,44±2,87	0,28±0,03	0,990
Органоглина, кокамид диэтаноламин	15,45±2,33	0,28±0,03	0,990
Органоглина, алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀	21,53±1,75	0,31±0,01	0,998

Значения K_ф (табл.15) всех неионных ПАВ превышают значение этого коэффициента у бентонита. Величина 1/n изучаемых сорбентов изменяется в узком интервале: 0,28-0,34, что близко к 0 и указывает на значительную неоднородность поверхности сорбентов для катиона Pb²⁺.

4 ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ОРГАНИЧЕСКИМ ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМ (НА ПРИМЕРЕ ПАУ) СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНОГЛИН С УЧАСТИЕМ АМФОТЕРНЫХ И НЕИОНОГЕННЫХ ПАВ

В настоящее время в глобальном масштабе происходит накопление химических загрязнителей компонентами биосферы ввиду того, что поступление поллютантов в природные и техногенные ландшафты превышает их естественное удаление [86]. Широкое распространение во всех природных средах получили полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), образующиеся в результате термообработки углеводородных материалов [87]. По отношению к живым организмам ПАУ проявляют канцерогенную активность [88]. Структура ПАУ представлена двумя и более сконденсированными бензольными кольцами. По мере повышения количества колец в молекуле ПАУ возрастает их молекулярный вес, гидрофобность, устойчивость в среде и токсичность [89, 90]. При этом наиболее опасным представителем ПАУ является бенз(а)пирен – канцероген первого класса опасности [91].

Сорбционная ремедиация природных сред является наиболее распространенной среди всех существующих способов детоксикации почв, отложений и вод от органических поллютантов [92]. Благодаря развитой системе мезо- и микропор природные минеральные сорбенты (силикаты, алюмосиликаты и гидроалюмосиликаты) и органоглины на их основе широко используются для восстановления природных сред [93,94]. При этом эффективность удаления ПАУ из почв при применении модифицированных глинистых минералов может достигать 99% [95]. В этой связи цель работы состояла в изучении сорбционных свойств синтезированных органоглин по отношению к ПАУ.

4.1 Объекты и методы

Проведено изучение адсорбции ПАУ бентонитом и его модификациями ПАВ. Исследование проведено на примере двух полиаренов, сильно различающихся по физическим и химическим свойствам, а также канцерогенности – бенз(а)пирена, относящегося к высокомолекулярным соединениям, и нафталина, относящийся к низкомолекулярным соединениям. Для изучения особенностей адсорбции ПАУ органоглинами использовали методику сорбции ПАУ по [96, 97]. Для приготовления рабочих растворов использовали бенз(а)пирен (х.ч. CAS 50-32-8, Sigma-Aldrich, США) и нафталин (х.ч., CAS 91-20-3, Sigma-Aldrich, США). Поскольку растворимость в воде ПАУ очень низкая, рабочий раствор был приготовлен в присутствии раствора ацетонитрила с концентрацией ПАУ 0,2 мг/мл. Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло - 1:100. Для чего в-навески массой 0,2 г помещали в центрифужную пробирку объемом 50 мл и вносили 1, 3, 5, 6, 8, 9 и 10 мл рабочего раствора, доводили до 12 мл ацетонитрилом и приливали по 8 мл воды для достижения заданных концентраций: 0,1, 0,3, 0,5, 0,6, 0,8, 0,9 и 1,0 мг/мл. Взбалтывание пробирки с содержимым производили 24 ч на обратнопоступательном шейкере ULab US-1350L (Китай) при 180 об/мин, после чего смесь центрифугировали на центрифуге Biobase ВКС-ТН21 (Китай), 12000 rpm в течение 15 минут. Содержание ПАУ определяли согласно [98] методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent Technologies (Santa Clara, CA, USA) с флуоресцентным и ультрафиолетовым детектированием (UV-1000 и FL-3000). В качестве жидкой фазы использовали смесь ацетонитрила (75%) и бидистиллята (25%) при скорости потока 0,5 мл/мин и температуре 20°C. Объем введенного раствора (укола) составлял 20 мкл. Идентификацию проводили по относительным временам удерживания стандартного образца при одновременном детектировании на двух имеющихся детекторах, что позволяет идентифицировать пики ПАУ с достаточно высокой степенью достоверности

благодаря большой разнице в чувствительности детекторов. Расчет результатов проводится по методу внешнего стандарта согласно формуле 1.

$$X = \frac{S_x * V_e * 100}{A * C_c * M} * 1000 \quad (1)$$

где: X – массовая концентрация отдельного ПАУ в экстракте, нг/г;

S_x – площадь пика определяемого ПАУ, мВ×с;

V_e – объем экстракта, см³;

A – относительный градуировочный коэффициент, мВ×с×см³/мкг;

C_c – поправочный коэффициент, учитывающий потери при пробоподготовке;

M – масса образца, отобранного для анализа, г;

Пределы обнаружения (LOD) и пределы количественного определения (LOQ) 0,17 нг/г и 0,09 нг/г для нафталина, а также 0,10 нг/г и 0,05 нг/г для бенз(а)пирена, соответственно. При хроматографировании время удерживания нафталина составило 5,2 мин, а бенз(а)пирена – 26,8 мин.

Изучение качественной и количественной характеристики сорбционных свойств сорбентов изучали при помощи уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха, характеристики которых приведены в разделах, посвященных сорбции ТМ органоглинами.

4.2 Результаты и их обсуждение

Экспериментально полученные изотермы сорбции бенз(а)пирена и нафталина бентонитом и его модификациями ПАВ относятся к L-форме по классификации Джайлса [83] и к I(b) группе по классификации ИЮПАК [99] (рис.11), что свидетельствует о наличии микропор в изучаемых материалах и указывает на преимущественно монослойную адсорбцию ПАУ. Интеркаляция бентонита неионогенными и амфотерными ПАВ способствует гидрофобизации поверхности сорбента [100], что приводит к интенсивной адсорбции ПАУ на органоглинах, чем на бентоните [101]. Высокое сродство между ПАУ и органоглинами обусловлено взаимодействием полиаренов с

поверхностью адсорбатов посредством π - π -связи [102]. При одинаковых условиях проведения эксперимента сорбция нафталина на порядок ниже, чем бенз(а)пирена, что связано с различиями в гидрофобности исследуемых веществ, что согласуется с результатами [102]. В исследовании [103, 104] отмечено, что поглотительная способность сорбентов по отношению к ПАУ повышается по мере увеличения липофильности поллютантов. Близость изотерм адсорбции к оси ординат характерна для бенз(а)пирена, что свидетельствует о высокой прочности связи полиарена с поверхностью органоглин при концентрации поллютанта в растворе, не превышающей 30000 нг/г. При увеличении концентрации бенз(а)пирена до 80000-100000 нг/г кривая выходит на плато, что свидетельствует о насыщении поверхности сорбентов поллютантом и уменьшении прочности связывания в системе бенз(а)пирен-органоглин [105] Прочность связи нафталина, исходя из формы изотерм, менее выражена за счет меньшей гидрофобности его молекулы [106]. Форма изотерм адсорбции исследуемых ПАУ бентонитом приближена к оси абсцисс, так как сорбент и сорбат имеют низкую прочность связи, что связано с меньшей гидрофильностью поверхности минерала по сравнению с его модификациями [94] (рис. 11).

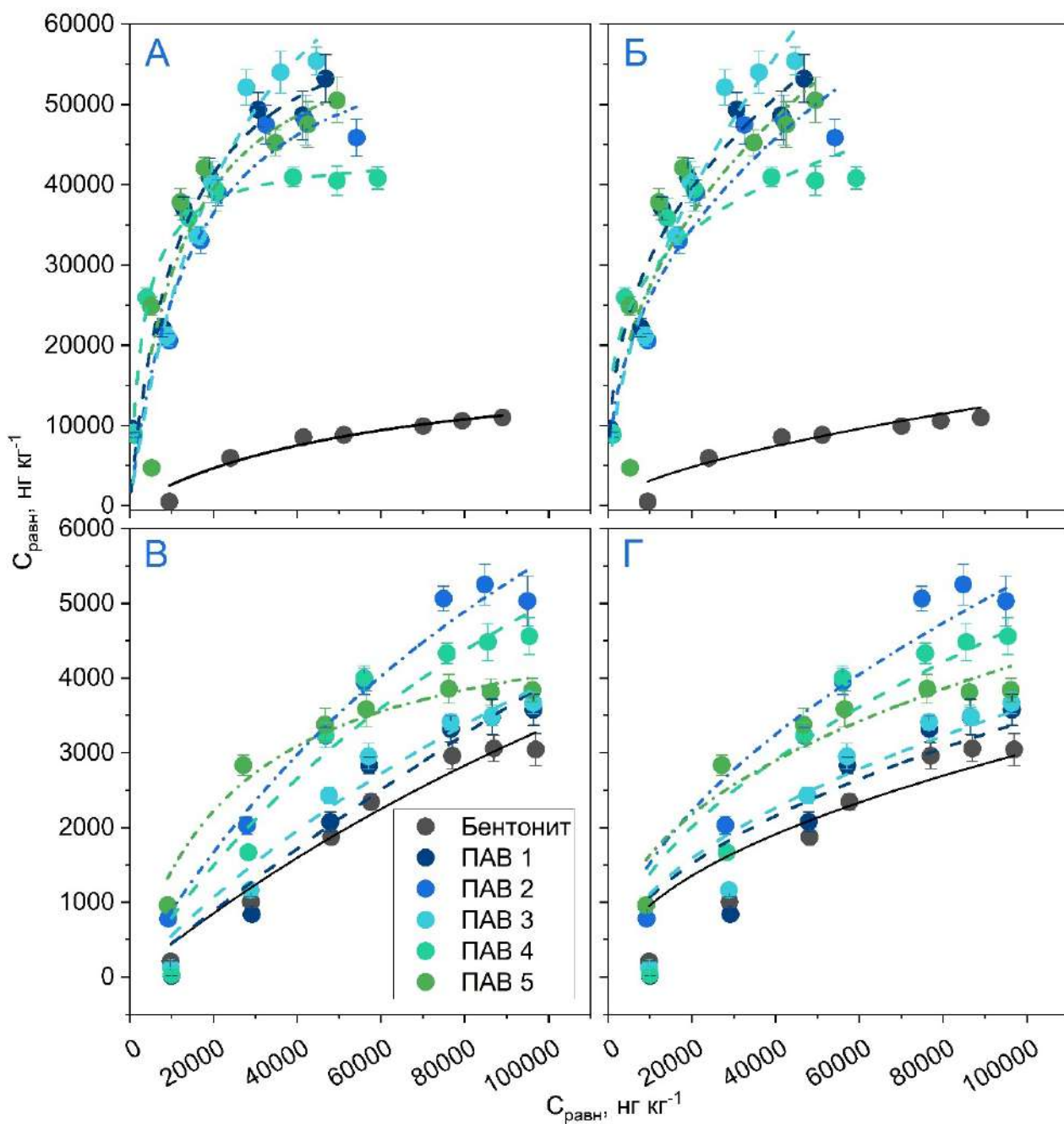


Рисунок 11 - Изотермы адсорбции Ленгмюра (А, В) и Фрейндлиха (Б, Г) для бенз(а)пирена (А, Б) и нафталина (В, Г) бентонитом и его модификациями различными поверхностно активными веществами:
 ПАВ 1 - кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ),
 ПАВ 2 - лаураминоксид, $C_{12}-C_{14}$ (НПАВ),
 ПАВ 3 - кокамид диэтаноламин, (НПАВ)
 ПАВ 4 - кокоамфодиацетат динатрия (5) ЦПАВ
 ПАВ 5 - алкилполиглюкозид C_8-C_{10} (7) НПАВ

По результатам аппроксимации полученных данных показано, что для нафталина в большей степени подходит модель Ленгмюра ($R^2=0.919-0.972$). Это согласуется с результатами сорбции ПАУ бентонитом модифицированным бромидом цетилтриметиламмония [107]. Изотерма Ленгмюра основана на предположении, что, как только молекула растворенного вещества занимает определенный участок, дальнейшая адсорбция в этом месте не может происходить, т.е. происходит так называемая монослойная адсорбция [101]. Модель Фрейндлиха с меньшей точностью описывает зависимость $C_{\text{погл}}$ к $C_{\text{равн}}$ ($R=0.747-0.907$) (табл. 17). Аппроксимация изотерм адсорбции бенз(а)пирена с использованием обоих уравнений отличается незначительно, за исключением ПАВ 5, что может свидетельствовать о возможной полислойной адсорбции полиарена органоглинами (табл. 2, 3). Изотерма Фрейндлиха предполагает, что адсорбция происходит на гетерогенных поверхностях [101]. При этом первоначально процесс адсорбции ПАУ протекает как монослойное явление, однако этот механизм не сохраняется в диапазоне более высоких концентраций, и в этих случаях адсорбция представляется многослойным процессом [108].

По величине максимальной сорбции (C_{∞}) нафталина исследуемые сорбенты образуют убывающий ряд: органоглины с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) > органоглины с лаураминоксидом $C_{12}-C_{14}$ (НПАВ) > органоглины с алкилполиглюкозидом C_8-C_{10} НПАВ \approx органоглины с кокамид диэтаноламином (НПАВ) \approx органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) > бентонит. Прочность связи характеризуемая K_L между молекулой нафталина и функциональными группами поверхности сорбентов убывает в ряду: кокоамфодиацетат динатрия (ЦПАВ) > алкилполиглюкозид C_8-C_{10} (НПАВ) > кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) > кокамид диэтаноламин (НПАВ) > лаураминооксида, $C_{12}-C_{14}$ (НПАВ) > бентонит. Для бенз(а)пирена величина C_{∞} убывает в ряду: органоглины с кокамид диэтаноламином (НПАВ) > органоглины с

кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) > органоглины с лаураминоксидом C₁₂-C₁₄ (НПАВ) ≈ органоглины с алкилполиглюкозидом C₈-C₁₀ НПАВ > органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) > бентонит (табл. 16). При этом прочность связи уменьшается в ряду: кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) ≈ алкилполиглюкозид C₈-C₁₀ (НПАВ) > лаураминооксида, C₁₂-C₁₄ (НПАВ) > кокамид диэтаноламин (НПАВ) > бентонит > кокоамфодиацетат динатрия (ЦПАВ) (табл. 16).

Таблица 16 – Параметры уравнения Ленгмюра и коэффициенты детерминации R² изотерм адсорбции нафталина и фенантрена бентонитом и его модификациями различными ПАВ

Сорбент	K _л , л·мг ⁻¹	C _∞ , мг·г ⁻¹	R ²
Нафталин			
Бентонит	3.6*10 ⁻⁶ ±8.9*10 ⁻⁷	10076±382	0.966
Кокоиминодипропионат натрия, ЦПАВ	1.5*10 ⁻⁶ ±6.8*10 ⁻⁷	30187±6766	0.932
Лаураминоксид, C ₁₂ -C ₁₄ , НПАВ	6.9*10 ⁻⁶ ±5.7*10 ⁻⁷	13753±1900	0.972
Кокамид диэтаноламин, НПАВ	4.8*10 ⁻⁶ ±7.4*10 ⁻⁷	12268±3544	0.946
Кокоамфодиацетат динатрия, ЦПАВ	6.9*10 ⁻⁶ ±1.1*10 ⁻⁶	12269±3185	0.919
Алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀ , НПАВ	3.9*10 ⁻⁶ ±3.1*10 ⁻⁶	12597±3639	0.955
БаП			
Бентонит	1.6*10 ⁻⁵ ±3.9*10 ⁻⁶	19034±2293	0.920
Кокоиминодипропионат натрия, ЦПАВ	8.5*10 ⁻⁵ ±1.5*10 ⁻⁵	65855±3771	0.924
Лаураминоксид, C ₁₂ -C ₁₄ , НПАВ	6.8*10 ⁻⁵ ±1.1*10 ⁻⁵	63158±3641	0.936
Кокамид диэтаноламин, НПАВ	4.0*10 ⁻⁵ ±6.9*10 ⁻⁶	90748±7460	0.951
Кокоамфодиацетат динатрия, ЦПАВ	3.1*10 ⁻⁴ ±2.0*10 ⁻⁵	444020±512	0.984
Алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀ , НПАВ	8.4*10 ⁻⁵ ±2.0*10 ⁻⁵	63125±5674	0.766

Мера поглотительной способности (Кф) органоглин по отношению к нафталину не различается между различными модификациями бентонита ПАВ, а по отношению к бенз(а)пирену образует ряд: кокоамфодиацетат

динатрия (ЦПАВ) > кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) > лаураминооксида C₁₂-C₁₄ (НПАВ) ≈ алкилполиглюкозид C₈-C₁₀ (НПАВ) > кокамид диэтаноламин (НПАВ) > бентонит. Для обоих ПАУ значение 1/n < 1, что свидетельствует о снижении предельной энергии сорбции с увеличением поверхностной концентрации поллютантов [109]. В целом, по величине 1/n исследуемые сорбенты обладают большей однородностью по отношению к ПАУ, чем к Pb²⁺.

Таблица 17 – Параметры уравнения Фрейндлиха и коэффициенты детерминации R² изотерм адсорбции нафталина и фенантрена бентонитом и его модификациями различными ПАВ

Сорбент	Кф, нг г ⁻¹	1/n	R ²
Нафталин			
Бентонит	36±4.5	0.41±0.06	0.813
Кокоиминодипропионат натрия, ЦПАВ	10±3.1	0.51±0.09	0.747
Лаураминооксид, C ₁₂ -C ₁₄ , НПАВ	10±1.6	0.55±0.04	0.907
Кокамид диэтаноламин, НПАВ	10±2.4	0.51±0.07	0.813
Кокоамфодиацетат динатрия, ЦПАВ	10±2.5	0.54±0.07	0.815
Алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀ , НПАВ	10±2.4	0.50±0.07	0.856
Бенз(а)пирен			
Бентонит	10±2	0.62±0.08	0.849
Кокоиминодипропионат натрия, ЦПАВ	1090±148	0.36±0.05	0.945
Лаураминооксид, C ₁₂ -C ₁₄ , НПАВ	606±59	0.41±0.07	0.904
Кокамид диэтаноламин, НПАВ	226±41	0.52±0.07	0.952
Кокоамфодиацетат динатрия, ЦПАВ	3086±316	0.24±0.03	0.812
Алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀ , НПАВ	627±70	0.41±0.04	0.745

Таким образом, охарактеризованы процессы сорбции нафталина и бенз(а)пирена бентонитом и изготовленными на его основе органомлинами с

использованием различных амфотерных и неионогенных ПАВ. Установлено, что сорбция бенз(а)пирена бентонитом и органоглинами на порядок выше, чем фенантрена. Согласно результатам аппроксимации изотерм сорбции уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха показано, что адсорбция нафталина происходит преимущественно монослойно, а бенз(а)пирена может происходить многослойно. При этом прочность связи в системе сорбент-сорбат выше у бенз(а)пирена по сравнению с нафталином. По величине максимальной сорбции (C_∞) нафталина исследуемые сорбенты образуют убывающий ряд: органоглины с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) > органоглины с лаураминоксидом C_{12} - C_{14} (НПАВ) > органоглины с алкилполиглюкозидом C_8 - C_{10} НПАВ \approx органоглины с кокамид диэтаноламином (НПАВ) \approx органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) > бентонит. По величине максимальной сорбции бенз(а)пирена поверхностью органоглин последовательность иная: органоглины с кокамид диэтаноламином (НПАВ) > органоглины с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) > органоглины с лаураминоксидом C_{12} - C_{14} (НПАВ) \approx органоглины с алкилполиглюкозидом C_8 - C_{10} НПАВ > органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) > бентонит. По величине $1/n$ исследуемые сорбенты обладают большей однородностью по отношению к ПАУ, чем к Pb^{2+} .

5 ОЦЕНКА ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ОРГАНОГЛИН И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА АВТОХТОННЫЕ ПОЧВЕННЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ *IN VITRO*

5.1 Объекты и методы

Для изучения токсичности органоглин в отношении почвенной микрофлоры производилось совместное культивирование автохтонных бактерий из образцов почвы. Использовали чернозем обыкновенный карбонатный (0-20 см), отобранный в ООПТ «Ботанический сад ЮФУ». Эти почвы занимают значительную площадь на юге России в Ростовской области и Краснодарском крае, крупных агропромышленных регионах юга России. По уровню плодородия они являются лучшими среди зональных почв Ростовской области [110]. Практически все занимаемые ими территории находятся в сельскохозяйственном использовании, тесно соседствующем с промышленными предприятиями, что значительно увеличивает техногенную нагрузку. Свойства чернозёма обыкновенного, используемого в эксперименте, представлены в табл. 18.

Таблица 18 – Свойства чернозема обыкновенного карбонатного, использованного для получения аборигенных бактерий

Горизонт, глубина, см	Показатели						
	рН	Физическая глина	Ил	C _{орг}	CaCO ₃	Ca ²⁺	Mg ²⁺
А 0-20	7,5	54,3	35,8	4,1	0,7	35,5	7,0

Отобранную почву очищали от растительных остатков и других включений, перетирали в фарфоровой ступке и пропускали через сито с диаметром отверстий 3 мм. Для приготовления почвенной суспензии подготовленную навеску почвы 10 г с добавлением 100 мл стерильной воды тщательно растирали резиновым пестиком в фарфоровой ступке в течение 10 минут для десорбции клеток с поверхности почвенных агрегатов. Для перехода максимального количества бактериальных клеток с поверхности

частичек в раствор, после растирания суспензия тщательно встряхивалась при 200 об/мин в течение 30 мин. Затем производился посев стандартным методом серийных разведений на плотную питательную среду МПА, разбавленную в 100 раз, для подсчета колоний и дальнейшего определения титра бактерий [111].

Использованы образцы четырех органоглин: бентонит модифицированный лаурамин оксидом, бентонит модифицированный диэтаноламидом кокосового масла, монтмориллони модифицированный додецилсульфатом натрия, монтмориллонит модифицированный сунаталом. Для приготовления питательной среды навески органоглин добавлялись непосредственно перед розливом питательной среды в стерильную чашку Петри в соотношении 1% (0,2г), 3% (0,6 г) и 5%(1 г) органоглины от объема питательной среды из расчета 20 мл среды на одну чашку Петри [112].

5.2 Результаты и их обсуждение

Был исследован рост почвенных автохтонных микроорганизмов в присутствии бентонита, модифицированного лаураминоксидом C₁₂-C₁₄, бентонита, модифицированного кокамид диэтаноламином (диэтаноламидом кокосового масла), бентонита, модифицированного додецилсульфатом натрия, и бентонита, модифицированного сунаталом.

В зависимости от вида ПАВ, с помощью которого производилась модификация глинистых минералов, полученные органоглины оказывали различное влияние на рост и разнообразие микроорганизмов. Органоглины, полученные модификацией бентонита неионными ПАВ, обладают токсичностью по отношению к микроорганизмам (рис. 12).

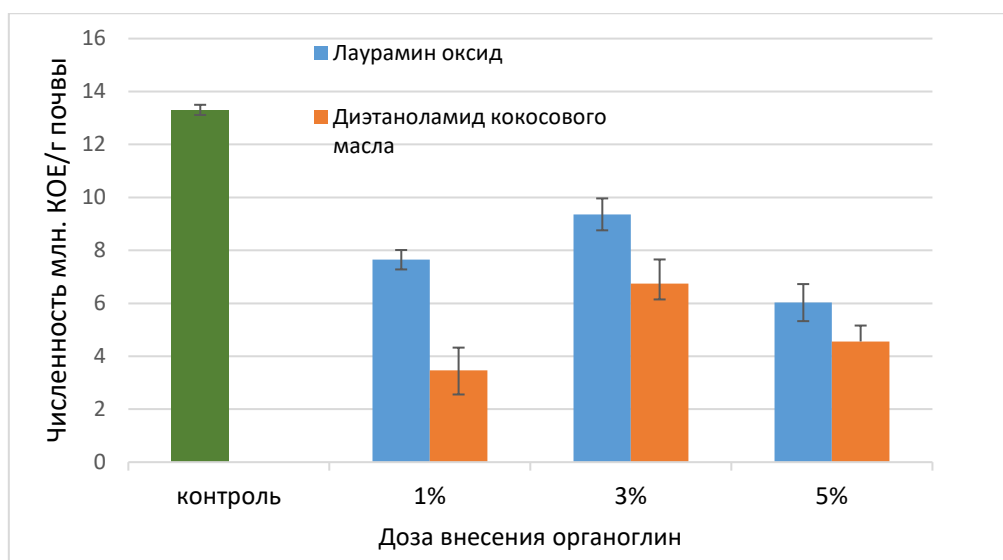


Рисунок 12 – Численность почвенных микроорганизмов при внесении различных доз органоглин модифицированных неионными ПАВ

Оба образца органоглин оказывали негативное влияние на рост бактерий по сравнению с контролем. Численность бактерий при культивировании с добавлением бентонита, модифицированного лаураминооксидом, снизилась в 1,5 раза по сравнению с контролем и составила $6 \cdot 10^6$ КОЕ/г почвы. Более токсичным в отношении микроорганизмов оказался бентонит, модифицированный кокамид диэтаноламином (диэтаноламидом кокосового масла), – наблюдалось снижение численности микроорганизмов в среднем в 3-4 раза, что составило $3 \cdot 10^6$ КОЕ/г почвы. Кроме снижения численности микроорганизмов, добавление органоглин негативно влияло на видовое разнообразие по сравнению с контролем (рис.13).

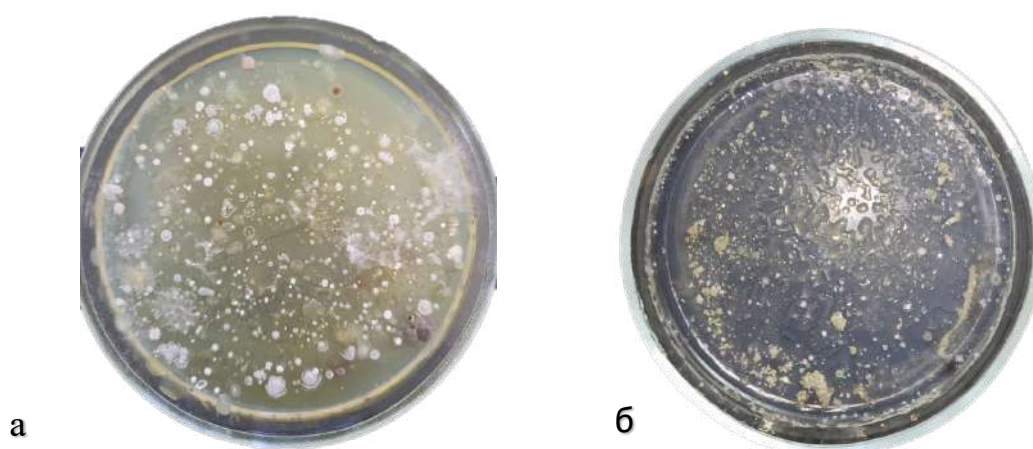


Рисунок 13 – Внешний вид колоний микроорганизмов на чашках а) контроль; б) бентонит модифицированный кокамид (диэтаноламином диэтаноламидом кокосового масла) (5%)

При добавлении бентонита, модифицированного лаураминоксидом, и бентонита, модифицированного кокамид диэтаноламином, в концентрации 1% наблюдался рост преимущественно актиномицетов и дрожжевых грибов, в то время как рост большей части бактерий отсутствовал. Вероятно, это связано с тем, что именно эти организмы имеют более широкий спектр адаптационных механизмов, которые обеспечивают их устойчивость к воздействию различных веществ.

В исследовании Schmidt с соавторами [113] рассматриваются механизмы устойчивости актиномицетов к воздействию стресса, опосредованного присутствием в почве ТМ. Эти механизмы включают в себя внутриклеточную секвестрацию и синтез внеклеточных хелатирующих соединений. Актинобактерии являются продуцентами широкого спектра различных метаболитов, таких как сидерофоры, экзополисахариды, микотиол которые участвуют в реакции детоксикации различных агентов [114].

Концентрация бентонита, модифицированного лаураминоксидом, и бентонита, модифицированного кокамид диэтаноламином (диэтаноламидом кокосового масла), в 3% и 5% полностью подавляли рост бактерий, при этом наблюдался активный рост только дрожжевых грибов. Основным механизмом устойчивости дрожжей к действию ПАВ основан на синтезе терпенов, например, бисаболена [115].

Органоглины, на основе монтмориллонита, модифицированного ПАВами из группы анионогенных, не оказывали негативного влияния на рост бактерий (рис.14). Максимальная численность бактерий при культивировании бактерий с монтмориллонитом модифицированным додецилсульфатом натрия достигала $1,53 \cdot 10^7$ КОЕ/г почвы и $1,13 \cdot 10^7$ КОЕ/г почвы при добавлении монтмориллонита, модифицированного сунаталом. В литературе описываются случаи, когда в определенных концентрациях анионные ПАВ оказывают стимулирующее действие на рост бактерий [116].

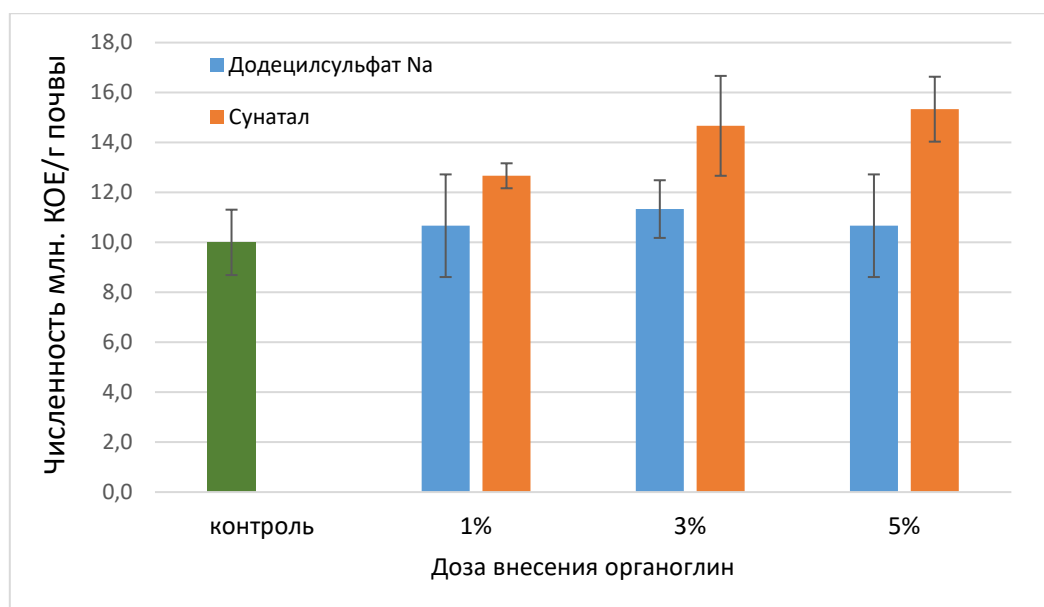


Рисунок 14 – Численность почвенных микроорганизмов при внесении различных доз органоглин, модифицированных анионными ПАВ

Таким образом, органоглины, синтезированные на основе рассмотренных неионных и амфотерных ПАВ токсичны для аборигенной почвенной микрофлоры и могут быть использованы только в невысоких концентрациях. При высоких концентрациях (более 5%) они оказывают негативное влияние на рост и разнообразие микроорганизмов. Органоглины на основе глинистых минералов и изученных анионных ПАВ не токсичны и могут использоваться без угрозы для аборигенной почвенной микрофлоры. Учитывая противоречивые литературные данные и полученные результаты необходимы дополнительные исследования токсического эффекта органоглин, синтезированных с разными типами ПАВ.

6 ОЦЕНКА ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ РАЗРАБОТАННЫХ ОРГАНОГЛИН И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ

Несмотря на обилие работ, демонстрирующих значительное улучшение адсорбционных характеристик природных глин при использовании поверхностно-активных веществ для их модификации, лишь немного работ посвящены их токсичности [117]. Wagner [118] выявил, что немодифицированные глины и продукты их термического разложения менее токсичны для клеток человека, чем органически модифицированные формы и их продукты. Известно, что органические модификаторы могут индуцировать токсичность за счет их функциональных групп, причем наиболее токсичными являются модификаторы с гидроксильными группами, а наименее – с длинными алкильными цепями, которые коррелируют со степенью связывания этих функциональных групп с биологическими макромолекулами [119].

6.1 Объекты и методы

Одним из способов быстро оценить потенциальную опасность объекта являются методы биотестирования, при этом растения являются важным компонентом биогеоценоза, обеспечивающие жизненный процесс других биотических компонентов [120]. Методические указания рекомендуют для биотестирования использовать небольшие семена (кресс-салат, редис, горчица и др.), которые имеют маленький запас питательных веществ, вследствие чего они больше подвержены воздействию внешних факторов. Кресс-салат (*Lepidium sativum*) – это однолетнее овощное растение, обладающее повышенной чувствительностью к загрязнению, быстрым прорастанием семян и почти стопроцентной всхожестью. Кресс-салат удобно использовать в биоиндикации, потому что действие стрессоров можно изучать одновременно на большом числе растений при небольшой площади рабочего места (чашка Петри) и в короткие сроки [121].

Для изучения фитотоксичности разработанных органоглин на сельскохозяйственные растения был заложен фитотест с биоиндикатором – кресс-салатом (*Lepidium sativum* L.) в 3-х кратной повторности. Органоглины в количестве 25 г помещали в чашки Петри, и проводили высев кресс-салата по 20 семян на чашку. Растения выращивали в течение недели при комнатной температуре ($25\pm 2^\circ\text{C}$), поддержании влажности на уровне $60\pm 2\%$ путем добавления дистиллированной воды и освещении фотолампой (цикл свет-темнота 16/8 ч, ФФП – 35 мкмоль/с, 660 нм, 24В). Через 72 часа проведен учёт проросших семян для определения энергии прорастания по ГОСТ 10968-88. По истечению 7 суток с момента посева измеряли всхожесть, длину корней и стеблей, суммарную фитомассу тест-культуры согласно ГОСТ 12038-84.

Фитотест включал органоглины, модифицированные амфотерными (кокоиминодипропионат натрия, ПАВ-1 и кокоамфодиацетат динатрия, ПАВ-5), неионогенными (лаураминоксид $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$, ПАВ-2, кокамид диэтаноламин, ПАВ-3 и алкилполиглюкозид $\text{C}_8\text{-C}_{10}$, ПАВ-7) и анионными (додecilсульфат натрия, ПАВ-8 и сунатал, ПАВ-9) поверхностно-активными веществами (рис.15).

Варианты опыта:

1. Бентонит
2. Органоглина модифицированная ПАВ-1 - кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ)
3. Органоглина модифицированная ПАВ-2 – лаураминоксид (НПАВ)
4. Органоглина модифицированная ПАВ-3 - диэтаноламид кокосового масла (НПАВ)
5. Органоглина модифицированная ПАВ-5 - кокоамфодиацетат натрия (ЦПАВ)
6. Органоглина модифицированная ПАВ-7 – алкилполиглюкозид (НПАВ)
7. Органоглина модифицированная ПАВ-8 - додecilсульфат натрия (АПАВ)
8. Органоглина модифицированная ПАВ-9 – сунатал (АПАВ)



Рисунок 15 – Фитотест для оценки токсического действия разработанных органоглин на сельскохозяйственное растение (*Lepidium sativum*)

6.2 Результаты и их обсуждение

По результатам фитотестирования установлено, что всхожесть и энергия прорастания семян кресс-салата на бентоните соответствуют 100%. При внесении проращивании семян на органоглинах наблюдается ингибирование энергии прорастания семян. Так по снижению энергии прорастания органоглины образуют ряд: кокамид диэтаноламин (ПАВ-3) > лаураминоксид C₁₂-C₁₄ (ПАВ-2) > кокоиминодипропионат натрия (ПАВ-1) > алкилполиглюкозид C₈-C₁₀ (ПАВ-7) ≈ кокоамфодиацетат динатрия (ПАВ-5) > додецилсульфат натрия (ПАВ-8) > сунатал (ПАВ-9). При этом наименьшая энергия прорастания составила 25%. Влияние органоглин на всхожесть семян менее выражена. Наибольшее снижение всхожести отмечается для органоглины ПАВ-3 и составляет 85% (рис.16).

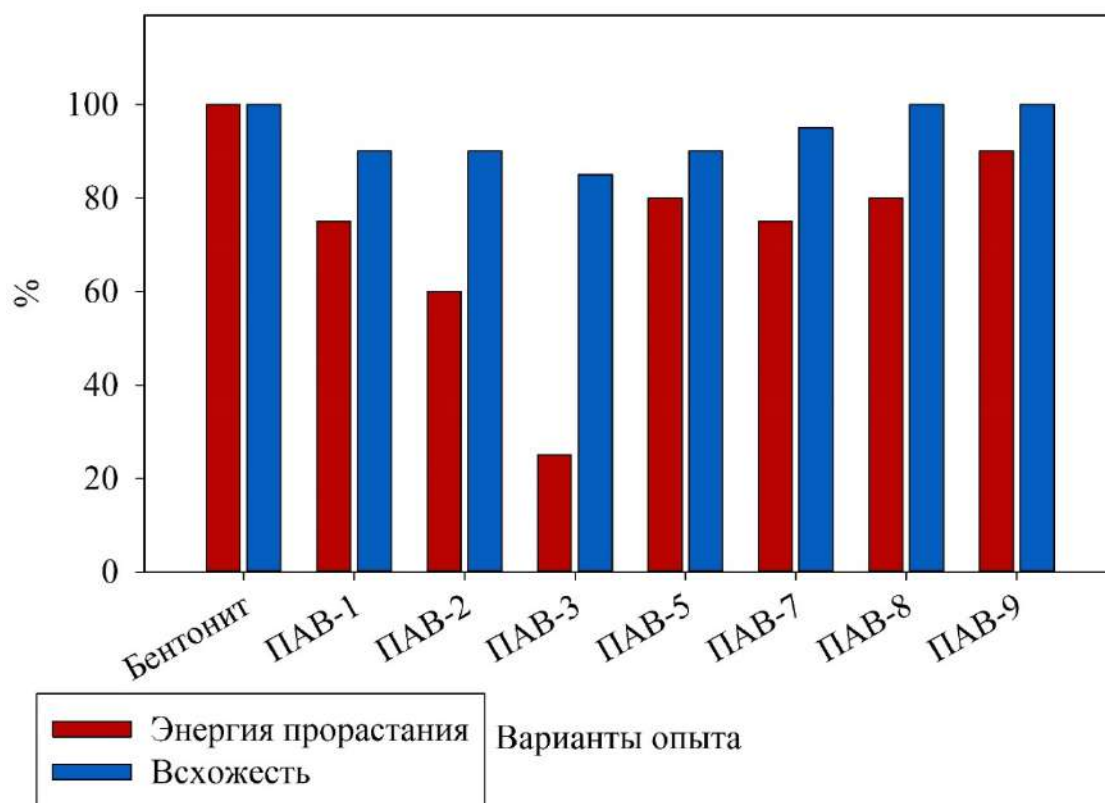


Рисунок 16 – Всхожесть и энергия прорастания семян кресс-салата при проращивании растения на бентоните и органоглинах

Длина корней и стеблей, а также биомасса растения контрольного варианта составила 34 мм, 45 мм и 986 мг, соответственно. Изменение длины корней и стеблей, а также биомассы растений под влиянием органоглин аналогично изменению на посевные качества семян. При этом наблюдается следующий убывающий ряд по фитотоксичности модифицированных бентонитов: кокамид диэтаноламин (ПАВ-3) > лаураминоксид $C_{12}-C_{14}$ (ПАВ-2) > кокоиминодипропионат натрия (ПАВ-1) > кокоамфодиацетат динатрия (ПАВ-5) > алкилполиглюкозид C_8-C_{10} (ПАВ-7) > додецилсульфат натрия (ПАВ-8) > сунатал (ПАВ-9) (рис. 17,18).

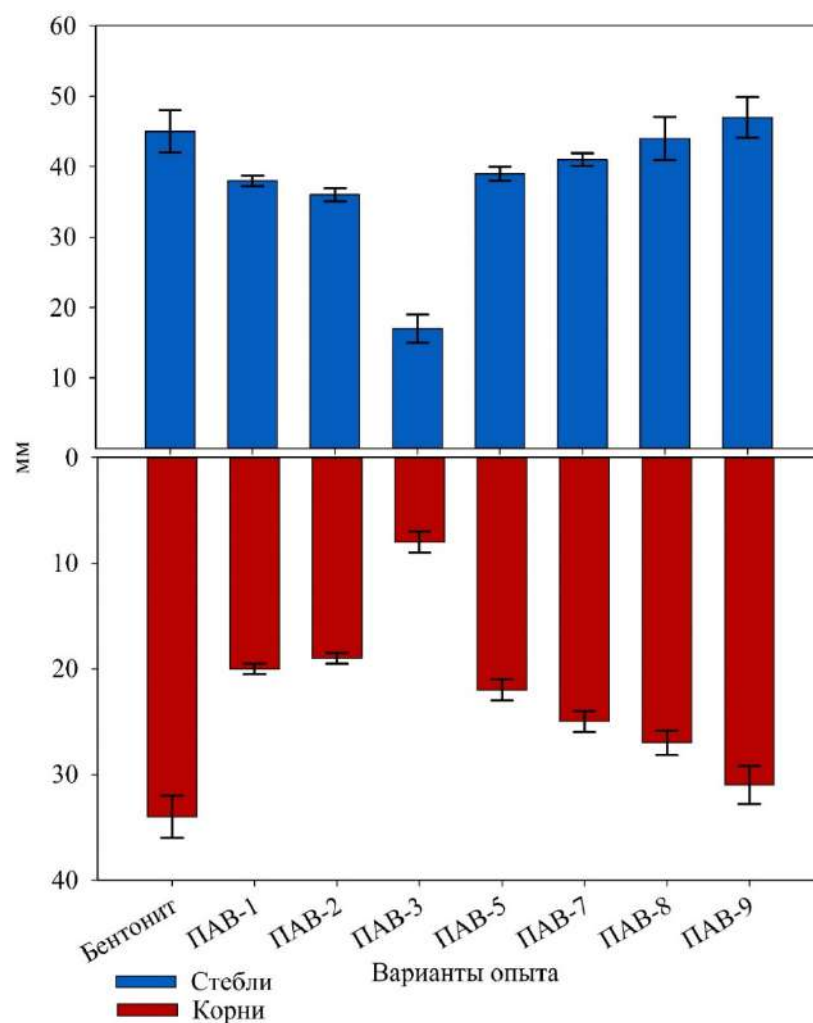


Рисунок 17 – Длина корней и стеблей кресс-салата при проращивании растения на бентоните и органоглинах

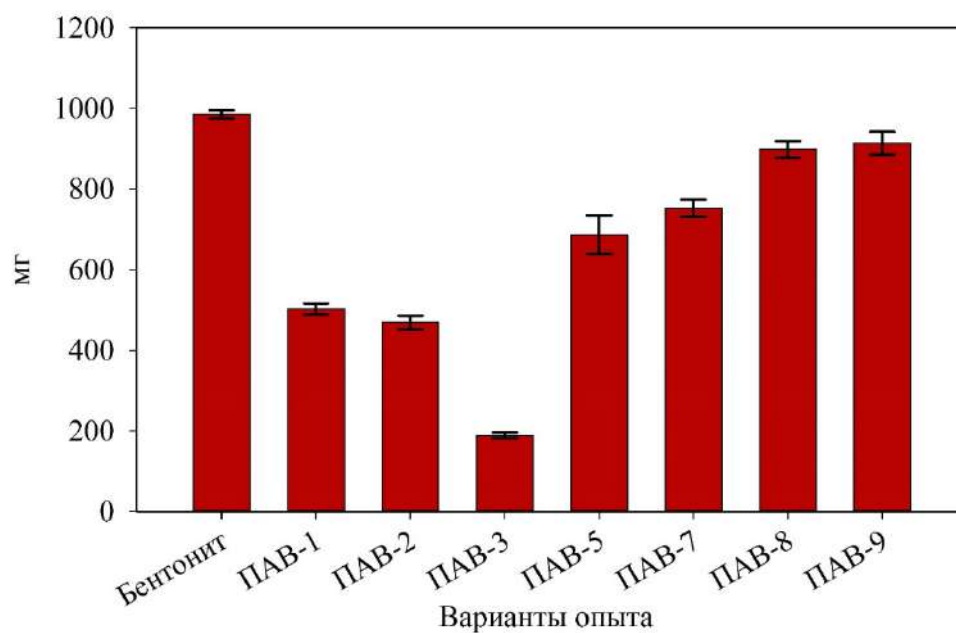


Рисунок 18 – Биомасса кресс-салата при проращивании растения на бентоните и органоглинах

Наибольшее влияние органоглин на посевные качества и морфометрические характеристики кресс-салата отмечается по энергии прорастания, длины корней и биомассы растений, что особенно выражено при фитотестировании органоглины на основе кокамид диэтаноламина (ПАВ-3). При этом наблюдаемое снижение энергии прорастания, длины корней и биомассы растений достигает 81%, 76% и 62% от контрольных значений. Наименьшее влияние на рост и развитие тест культуры отмечается при фитотестировании органоглин на основе амфотерного кокоамфодиацетата динатрия (ПАВ-5), неиногогенного алкилполиглюкозида C_8-C_{10} (ПАВ-7), и анионных додецилсульфата натрия (ПАВ-8) и сунатала ПАВ-9. Фитотестирование данных ПАВ снижает посевные и ростовые характеристики кресс-салата не более чем на 26% относительно контроля. При этом в варианте с фитотестированием анионного сунатала (ПАВ-9) отмечается некоторое увеличение длины корня растения по сравнению с контролем – на 4% (рис. 19).

Органоглина на основе ПАВ-3 представляет собой бентонит, модифицированный кокамидом диэтаноламина или диэтаноламидом кокосового масла. В работе Hansen et al. [122] отмечалась сильная токсичность данного вещества по отношению к морским животным. В работе Libralato et al. [123] отмечалось токсическое воздействие диэтаноламида для микроорганизмов. По результатам текущего исследования в ранее изложенных разднлах показано, что на питательных средах с органоглиной на основе кокамид диэтаноламина (ПАВ 3) наблюдался рост численности актиномицетов и дрожжевых грибов, в то время как численность других бактериальных клеток ингибировалась (предыдущий раздел). Вероятнее всего проявление фитотоксичности органоглин на основе ПАВ-3 по отношению к кресс-салату происходит опосредованно, за счет развития и эксудации неблагоприятной микрофлоры в среде проращивания, а также колонизацией корней растений патогенной микрофлорой [124, 125, 126].

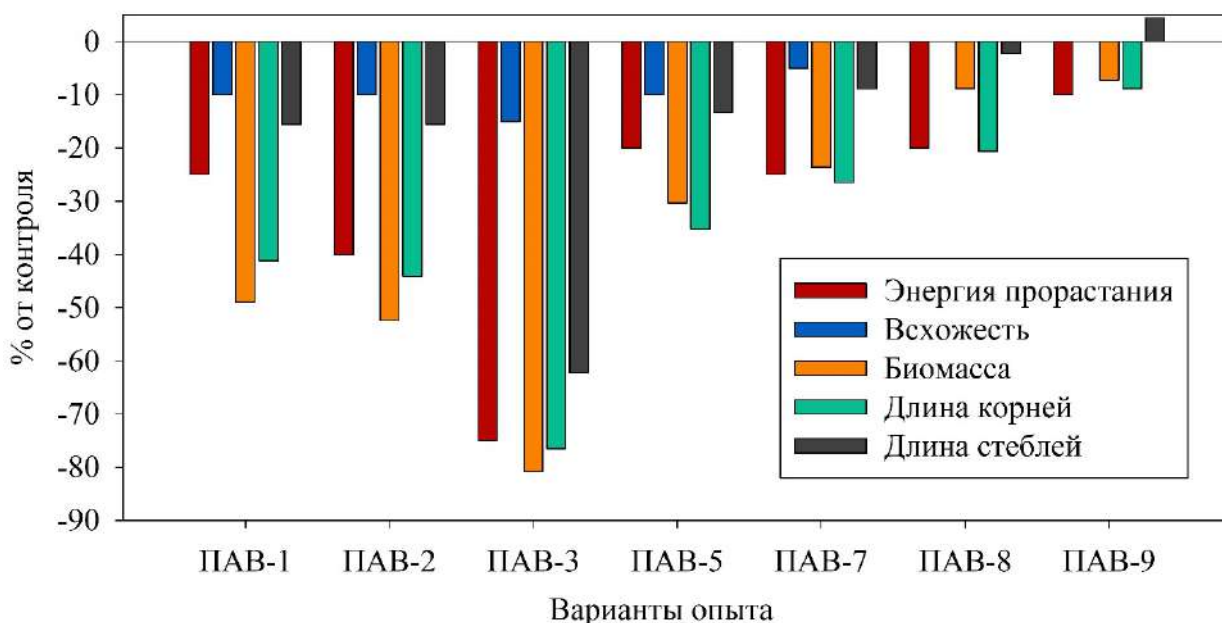


Рисунок 19 – Посевные качества и морфометрические характеристики кресс-салата в % от контрольного варианта

Таким образом, проведена оценка токсического действия разработанных органоглин на кресс-салат. Показано, что наиболее чувствительными параметрами при фитотестировании являются энергия прорастания, длина корней и биомасса растений. Синтезированные органоглины образуют ряд по убыванию фитотоксичности: органоглина на основе кокамид диэтаноламина (ПАВ-3), НП АВ > органоглина на основе лаураминооксида $C_{12}-C_{14}$ (ПАВ-2), НП АВ > органоглина на основе кокоиминодипропионата натрия (ПАВ-1), ЦПАВ > органоглина на основе кокоамфодиацетата динатрия (ПАВ-5), ЦПАВ > органоглина на основе алкилполиглюкозида C_8-C_{10} (ПАВ-7), НП АВ > органоглина на основе додецилсульфата натрия (ПАВ-8), АПАВ > органоглина на основе сунатала (ПАВ-9), АПАВ.

При этом в варианте опыта с органоглиной на основе кокамида диэтаноламина (ПАВ-3), проявляющей наибольшую фитотоксичность, наблюдается снижение энергии прорастания, длины корней и биомассы растений на 81%, 76% и 62% относительно контроля. Наименее фитотоксичными среди модифицированных глин оказались: органоглины с амфотерными ПАВ – органоглина на основе кокоамфодиацетата динатрия (ПАВ-5), среди неионногенных – органолина на основе алкилполиглюкозида

C₈-C₁₀ (ПАВ-7), среди анионных обе органические – на основе додецилсульфата натрия (ПАВ-8) и сунатала (ПАВ-9) были слаботоксичными по отношению к растениям кресс-салата; их фитотоксичность не превышала 26%.

Показатели фитотоксичности органических после адсорбции нитрата свинца, независимо от использованного типа ПАВ статистически значимо не отличалась от показателей фитотоксичности исходных органических с тенденцией снижения токсичности при низких концентрациях металла, что очевидно объясняется внесением в систему нитрат ионов, являющихся основными анионами для минерального питания растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литературные данные показывают, что амфотерные и неионогенные ПАВ в составе органоглин могут как увеличивать, так и уменьшать поглощение металлов. Очевидно, что на адсорбцию влияют не их строение и свойства, в соответствии с которыми они относятся к этим типам ПАВ, а общие химические структура и свойства. Многообразие амфотерных и неионогенных ПАВ ведет к разнообразию их влияния на поглотительные свойства в отношении тяжелых металлов.

Изучение структуры органо-минеральных комплексов методом ИК-спектроскопии показывает, что ввиду низкой концентрации органических веществ в неорганической матрице на ИК-спектрах, в основном, фиксируются полосы поглощения имеющие высокий коэффициент экстинкции и наибольшее количество однотипных групп в молекуле, например, колебания групп $-CH_2-$ в алкильных составляющих молекул ПАВ.

Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что модификация бентонита такими амфотерными ПАВ, как кокамидопропилбетаин (лаурамидопропилбетаин), этилгексилиминодипропионат натрия и кокоамидопропилгидроксисултаин не ведут к увеличению поглощения ими катионов свинца. Органоглины сорбировали меньше металла по сравнению с исходным минералом в выбранном концентрационном диапазоне. Эффективными модификаторами бентонита в отношении увеличения им сорбционных свойств по отношению к свинцу выступили кокоиминодипропионат натрия и кокоамфодиацетат динатрия.

По величине максимальной адсорбции исследуемые сорбенты образуют ряд: органоглина на основе кокоиминодипропионата натрия ~ органоглина на основе кокоамфодиацетата динатрия > исходный бентонит. Коэффициент Ленгмюра убывает в ряду: органоглина на основе кокоамфодиацетата динатрия > органоглина на основе кокоиминодипропионат натрия > бентонит.

Изучение адсорбции свинца синтезированными органоглинами показало, что модификация бентонита такими неионогенными ПАВ, как Imbentin C91 (этокселированный синтетический спирт C_9-C_{11}), Синтанол АЛМ

(этокселированный жирный спирт $C_{12}-C_{14}$) и гидрогенизированное касторовое масло не ведёт к увеличению поглощения металла. Поглощение свинца увеличивалось органоглинами, синтезированными с участием лаураминооксида $C_{12}-C_{14}$, кокамида диэтаноламина и алкилполиглюкозида C_8-C_{10} .

По величине максимальной сорбции свинца исследуемые сорбенты образуют ряд: органоглина на основе алкилполиглюкозида C_8-C_{10} > органоглина на основе лаураминооксида $C_{12}-C_{14}$ > исходный бентонит > органоглина на основе кокамида диэтаноламина. Прочность связи (K_L) катионов свинца с поверхностью синтезированных органоглин убывает в ряду: органоглина на основе кокамида диэтаноламина > органоглина на основе лаураминооксида $C_{12}-C_{14}$ > > органоглина на основе алкилполиглюкозида C_8-C_{10} > исходный бентонит.

По величине максимальной адсорбции органоглины, синтезированные на основе как амфотерных, так и неионогенных ПАВ, образуют убывающий ряд: органоглина, алкилполиглюкозид C_8-C_{10} (НПАВ) > органоглина, кокоиминодипропионат натрия (ЦПАВ) ~ органоглина, кокоамфодиацетат динатрия (ЦПАВ) > органоглина, лаураминооксид, $C_{12}-C_{14}$ (НПАВ) > бентонит > органоглина, кокамид диэтаноламин (НПАВ).

Интеркаляция бентонита амфотерными и неионогенными ПАВ способствует гидрофобизации поверхности сорбента, что приводит к эффективной адсорбции ПАУ (нафталина и бенз(а)пирена) на синтезированных органоглинах по сравнению с бентонитом. При одинаковых условиях проведения эксперимента сорбция нафталина на порядок ниже, чем бенз(а)пирена, что связано с различиями в гидрофобности исследуемых веществ. По результатам аппроксимации полученных данных показано, что для нафталина в большей степени подходит модель Ленгмюра ($R^2=0.919-0.972$). Аппроксимация изотерм адсорбции бенз(а)пирена с использованием уравнения Ленгмюра и уравнения Фрейндлиха практически для всех органоглин отличается незначительно, что может свидетельствовать о возможной полислойной адсорбции полиарена органо-минеральными комплексами.

Органоглины, синтезированные на основе ряда рассматриваемых неионогенных и амфотерных ПАВ токсичны для аборигенной почвенной микрофлоры при содержании в почве более 5%. При таких концентрациях они оказывают негативное влияние на рост и разнообразие микроорганизмов, выделенных из почвы. Органоглины на основе глинистых минералов и ряда рассматриваемых анионных ПАВ в данной концентрации не являются токсичными.

Проведенная оценка фитотоксического действия разработанных органоглин на сельскохозяйственные растения (на примере *Lepidium sativum*) показала, что наиболее чувствительными параметрами при фитотестировании являются энергия прорастания, длина корней и биомасса растений. По фитотоксичности органоглины образуют ряд по убыванию: органоглина на основе кокамида диэтанолamina (НПАВ) > органоглина на основе лаураминооксида C₁₂-C₁₄ (НПАВ) > органоглина на основе кокоиминодипропионата натрия (ЦПАВ) > органоглина на основе кокоамфодиацетата динатрия (ЦПАВ) > органоглина на основе алкилполиглюкозида C₈-C₁₀ (НПАВ) > органоглина на основе додецилсульфата натрия (АПАВ) > органоглина на основе сунатала (АПАВ). Нагрузка нитратом свинца изученных органоглин несколько снижала их токсичность, очевидно из-за присутствия нитрат-ионов.

Таким образом, проведенное изучение особенностей химических и физико-химических взаимодействий между глинистым минералом и амфотерными и неионогенными ПАВ, влияния свойств исходных компонентов на свойства конечного адсорбента, оптимальных условий синтеза позволяет получить органоглины с заданными сорбционными свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дерхам Х., Мотузова Г. В., Матинян Н. Н. Взаимодействие ионов свинца и цинка с гуминовыми кислотами агростратоземов альфегумусовых // *Агрохимия*. – 2011. – №. 8. – С. 81-88.
2. Khanam R., Kumar A., Nayak A.K., Shahid M., Pathak H. Metal(loid)s (As, Hg, Se, Pb and Cd) in paddy soil: bioavailability and potential risk to human health // *Science of the Total Environment*. – 2020. - V. 699. - 134330
3. Kushwaha A., Hans N., Kumar S., Rani R. A critical review on speciation, mobilization and toxicity of lead in soil-microbe-plant system and bioremediation strategies // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2018. – V.147. P. 1035–1045.
4. Dhaliwal S.S., Singh J., Taneja P.K., Mandal A. Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: A review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – V. 27. P. 1319–1333.
5. Sarkar B., Rusmin R., Ugochukwu U.C., Mukhopadhyay R., Manjaiah K.M. (2019). Modified clay minerals for environmental applications // *Modified clay and zeolite nanocomposite materials*. – Elsevier, 2019. – P. 113-127.
6. Lagaly G., Ogawa M., Dékány I. Clay mineral–organic interactions // *Developments in clay science*. – Elsevier, 2013. – V. 5. – P. 435-505.
7. Schramm L. L., Stasiuk E. N., Marangoni D. G. Surfactants and their applications // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* – 2003. – V. 99. – P. 3–48.
<https://doi.org/10.1039/B208499F>
8. Dave N., Tejas J. A Concise Review on Surfactants and Its Significance // *International Journal of Applied Chemistry*. – 2017. – V. 17(3). - P. 663–672.
<https://dx.doi.org/10.37622/IJAC/13.3.2017.663-672>
9. Olkowska E., Polkowska Z., Namiesnik J. Analytical of surfactants in the environment: Problems and challenges // *Chemical Reviews*. – 2011. – V. 111. – P. 5667–700.
10. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – 4-е изд., испр. и доп. изд. – СПб.: Лань, 2010. – 416 с.
11. Mondal M.H., Malik S., Roy A., Saha R., Saha B. Modernization of surfactant chemistry in the age of gemini and bio-surfactants: a review // *RSC Advances*. – 2015. – N. 5. – P. 92707–18.
12. Myers D. *Surfactant science and technology*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005. – 393 p.

13. Холмберг К., Иенссон Б., Кронберг Б, Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – 4-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2020.
14. Дьячкова Т.П., Орехов В.С., Брянкин К.В., Субочева М.Ю. Химическая технология органических веществ. Ч. 2. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2008. – 52 с.
15. Menger F. M., Littau, C. A. Gemini-Surfactants: Synthesis and Properties // *J. Am. Chem. Soc.* – 1991. – V. 113(4). – P. 1451–1452.
<https://doi.org/10.1021/ja00004a077>
16. Sarkar R., Pal A., Rakshit A., Saha B. Properties and applications of amphoteric surfactant: A concise review // *Journal of Surfactants and Detergents.* – 2021. – V. 24(5). – P. 709–730.
<https://doi.org/10.1002/jsde.12542>
17. Ward R. S., Davies J., Hodges G., Roberts D. W. Synthesis of quaternary alkylammonium sulfobetaines // *Synthesis.* – 2002. – V. 16. – P. 2431–2439.
<http://dx.doi.org/10.1055/s-2002-35215>
18. Pambou E., Crewe J., Yaseen M., Padia F. N., Rogers S., Wang D., Xu H., Lu J. R. Structural features of micelles of zwitterionic dodecyl-phosphocholine (C12PC) surfactants studied by small-angle neutron scattering // *Langmuir.* – 2015. – V. 31(36). – P. 9781–9789.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02077>
19. Parris N., Pierce C., Linfield W. M. Soap based detergent formulation: XXIV. sulfobetaine derivatives of fatty amides // *J Am Oil Chem Soc.* – 1977. – V. 54(7). – P. 294–296.
<https://doi.org/10.1007/BF02671099>
20. Zhang Q. Q, Cai B. X., Gang H. Z., Yang S. Z., Mu B. Z. A family of novel bio-based zwitterionic surfactants derived from oleic acid // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 38393–38396.
<https://doi.org/10.1039%2FC4RA06851C>
21. Gang H. Z., Zhang Q. Q., Wang W., Cai B. X., Liu J., Yang S., Mu B. Synthesis and interfacial properties of bio-based zwitterionic surfactants derived from different fatty acids in non-edible vegetable oils // *J Renew Mater.* – 2020. – V. 8(4). – P. 417–429.
<https://doi.org/10.32604/jrm.2020.09201>
22. Zhang Q. Q, Cai B. X., Gang H. Z., Yang S. Z., Mu B. Z. Novel zwitterionic surfactant derived from castor oil and its performance evaluation for oil recovery // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2015. – V. 483. – P. 87–95.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.05.060>

23. Xu Y., Zhang X., Zhou X., Liu H., Xu B. Synergistic interactions between zwitterionic surfactants derived from olive oil and an anionic surfactant // *J Dispers Sci Technol.* – 2018. – V. 40(9). – P. 1308–1316.
<https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1510785>
24. Zhang Q. Q, Cai B. X., Gang H. Z., Liu J. F., Yang S. Z., Mu B. Z. The Rebirth of Waste Cooking Oil to Novel Bio-based Surfactants // *Sci Rep.* – 2015. – V. 5. – 9971.
<http://dx.doi.org/10.1038/srep09971>
25. De S., Malik S., Ghosh A., Saha R., Saha B. A review on natural surfactants // *RSC Adv.* – 2015. – V. 81. – P. 65757–65767.
<https://doi.org/10.1039/C5RA11101C>
26. Alami E-O., Holmberg K. Heterogemini surfactant // *Adv Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 100–102. – P. 13–46.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00072-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00072-6)
27. Renouf P., Mioskowski C., Lebeau L., Hebrault D., Desmurs J-R. Dimeric surfactants: First synthesis of an asymmetrical gemini compound // *Tetrahedron Letters.* – 1998. – V. 39(11). – P. 1357–1360.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10835-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10835-8)
28. Fischer P., Rehage H., Grüning B. Linear flow properties of dimer acid betaine solutions with and without changed ionic strength // *J Phys Chem B.* – 2002. – V. 106(42). – P. 11041–11046.
<https://doi.org/10.1021/jp0127263>
29. Wang X., Liu J., Yu L., Jiao J., Wang R., Sun L. Surface adsorption and micelle formation of imidazolium-based zwitterionic surface active ionic liquids in aqueous solution // *J Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 391. – P. 103–110.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.073>
30. Gerola A. P., Costa P. F. A., Nome F., Quina F. Micellization and adsorption of zwitterionic surfactants at the air/water interface // *Curr Opin Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 32. – P. 48–56.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2017.09.005>
31. Souza F. D., Souza B. S., Tondo D. W., Leopoldino E. C., Fiedler H. D., Faruk N. Imidazolium-based zwitterionic surfactants: characterization of normal and reverse micelles and stabilization of nanoparticles // *Langmuir.* – 2015. – V. 31(12). – P. 3587–3595.
<https://doi.org/10.1021/la504802k>
32. Chevalier Y., Storet Y., Pourchet S., Percec P. L. Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles // *Langmuir.* – 1991. – V. 7(5). – P. 848–853.
<https://doi.org/10.1021/la00053a007>

33. Herrmann K. W. Micellar properties of some zwitterionic surfactants // *J Colloid Interface Sci.* – 1966. – V. 22(4). – P. 352–359.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(66\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(66)90015-4)
34. Ren Z. H. Mechanism of the salt effect on micellization of an aminosulfonate amphoteric surfactant // *Ind Eng Chem Res.* – 2015. – V. 54(40). – P. 9683–9688.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02169>
35. Ren X. Z., Li G. Z., Wang H. L., Xu X H. Study of betaine solutions by fluorescent probes of pyrene and pyrene-3-carboxaldehyde // *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* - 1995. – V. 100. – P. 165–172.
[https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03170-I](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03170-I)
36. Brinatti C., Mello L. B., Loh W. Thermodynamic study of the micellization of zwitterionic surfactants and their interaction with polymers in water by isothermal titration calorimetry // *Langmuir.* – 2014. – V. 30(21). – P. 6002–6010.
<https://doi.org/10.1021/la5012346>
37. Wang X., Yu L., Jiao J., Zhang H., Wang R., Chen H. Aggregation behavior of COOH-functionalized imidazolium-based surface active ionic liquids in aqueous solution // *J Mol Liq.* – 2012. – V. 173. – P. 103–107.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.06.023>
38. Drinkel E., Souza F. D., Fiedler H. D., Nome F. The chameleon effect in zwitterionic micelles: binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents // *Curr Opin Colloid Interface Sci.* – 2013. – V. 18(1). – P. 26–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2013.01.001>
39. Sofroniou C, Chazapi I, Leontidis E. Binding of lanthanide salts to zwitterionic phospholipid micelles // *J Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 557. – P. 568–579.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.048>
40. Gurau M. C., Lim S. M., Castellana E. T., Albertorio F., Kataoka S., Cremer P. S. On the mechanism of the Hofmeister effect // *J Am Chem Soc.* – 2004. – V. 126(34). – P. 10522–10523.
<https://doi.org/10.1021/ja047715c>
41. Priebe J. P., Satnami M. L., Tondo D. W., Souza B. S., Priebe J. M., Micke G. A., Costa A. C. O., Fiedler H. O., Bunton C. A., Nome F. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: the intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles // *J Phys Chem B.* – 2008. – V. 112(46). – P. 14373–14378.
<https://doi.org/10.1021/jp801337n>

42. Nieto-Alvarez D-A., Martínez-Magadan J-M., Ceron-Camacho R., Servín-Najera A-G., Cisneros-Dévora R., Zamudio-Rivera L-S. Density functional theory and UPLC/MS/ESI+ studies of the zwitterionic Surfactant-Na⁺ pair formation // *J Mol Graph Model.* – 2019. – V. 91. – P. 204–213.
<https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2019.06.017>
43. Zheng L., Sundaram H. S., Wei Z., Li C., Yuan Z. Applications of zwitterionic polymers // *React Funct Polym.* - 2017. – V. 118. – P. 51–61.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2017.07.006>
44. Spreti N., Reale S., Amicosante G., Profio P. D., Germani R., Savelli G. Influence of sulfobetaine on the stability of the citrobacterdiversus ULA-27 β -lactamase // *Biotechnol Prog.* – 2001. – V. 17(6). – P. 1008–1013.
<https://doi.org/10.1021/bp010082a>
45. Erfani A., Flynn N. H., Ramsey J. D., Aichele C. P. Increasing protein stability by association with zwitterionic amphiphilic cocamidopropyl betaine // *J Mol Liq.* – 2019. – V. 295. – 111631.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111631>
46. Wiczorek D., Gwiazdowska D., Staszak K., Chen Y-L., Shen T-L. Surface and antimicrobial activity of sulfobetaines // *J Surfactant Deterg.* – 2016. – V. 19(4). – P. 813–822.
<https://doi.org/10.1007/s11743-016-1838-3>
47. Cheng G., Zhang Z., Chen S., Bryers J. D., Jiang S. Inhibition of bacterial adhesion and biofilm formation on zwitterionic surfaces // *Biomaterials.* – 2007. – V. 28(29). – P. 4192–4199.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.05.041>
48. Cheng G., Li G., Xue H., Chen S., Bryers J. D., Jiang S. Zwitterionic carboxybetaine polymer surfaces and their resistance to long-term biofilm formation // *Biomaterials.* – 2009. – V. 30(28). – P. 5234–5240.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.058>
49. Verma S. K, Ghosh K. K. Activity, stability and kinetic parameters for α -chymotrypsin catalysed reactions in AOT/isooctane reverse micelles with nonionic and zwitterionic mixed surfactants // *J Chem Sci.* – 2013. – V. 125(4). – P. 875–882.
<https://doi.org/10.1007/s12039-013-0434-6>
50. Zhao D., Wan Y. The Synthesis of Mesoporous Molecular Sieves // *Introduction to Zeolite Science and Practice.* – Amsterdam: Elsevier, 2007. – P. 241–300.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80796-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80796-8)

51. Ware A. M., Waghmare J. T., Momin S. A. Alkylpolyglycoside: carbohydrate based surfactant // *J. of Dispersion Science and Technology*. – 2007. – V. 28. – P. 437–444.
<https://doi.org/10.1080/01932690601107807>
52. Дремук А. П. Коллоидно-химические свойства двойных и тройных смесей ПАВ различной природы: дис. канд. хим. наук: 02.00.11. – М., 2018. – 151 с.
53. El-Sukkary M. M. A., Syed N. A., Aiad I., El-Azab W. I. M. Synthesis and characterization of some alkyl polyglycosides // *J. Surf. Deterg.* – 2008. – V. 11(2). – P. 129–137.
<https://doi.org/10.1007/s11743-008-1063-9>
54. Chernik G.G. Phase studies of surfactant-water systems // *Curr Opin Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 4(6). – P. 381–390.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(00\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(00)00023-6)
55. Lindman B., Carlsson A., Karlström G., Malmsten M. Nonionic polymers and surfactants—some anomalies in temperature dependence and in interactions with ionic surfactants // *Adv Colloid Interface Sci.* – 1990. – V. 32(2–3). – P. 183–203.
[https://doi.org/10.1016/0001-8686\(90\)80018-U](https://doi.org/10.1016/0001-8686(90)80018-U)
56. Jonsson B., Lindman B., Holmberg K., Kronberg B. Surfactants and polymers in aqueous solution. – NY: Wiley, 2002. – 562 p.
57. Ferreira T. M., Bernin D., Topgaard D. NMR Studies of Nonionic Surfactants // *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. – 2013. – V. 79. – P. 73–127.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408098-0.00003-3>
58. Rosen M. J., Kunjappu J. T. Surfactants and Interfacial Phenomena. - 4th Edition. – NY: Wiley, 2012. – 616 p.
59. Williams J. J. Formulation of Carpet Cleaners // *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*. – Amsterdam: Elsevier Science, 2007. – P. 103–123.
<https://doi.org/10.1016/B978-044451664-0/50004-8>
60. Bergaya F., Lagaly G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science // *Handbook of Clay Science*. – Amsterdam: Elsevier Science, 2006. – P. 1–18.
[https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9)
61. Герасин В. А., Антипов Е. М., Карбушев В. В. Куличихин В. Г., Карпачева Г. П., Тальрозе Р. В., Кудрявцев Я. В. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к

высокотехнологичным применениям // Успехи химии. – 2013. – №82(4). – С. 303–332.

62. Ma L., Chen Q., Zhu J., Xi Y., He H., Zhu R., Tao Q., Ayoko G. A. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems // Chem Eng J. – 2016. – V. 283. – P. 880–888.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.009>

63. Sanchez-Martin M. J., Rodriguez-Cruz M. S., Andrades M. S., Sanchez-Camazano M. Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: Influence of clay type and pesticide hydrophobicity // Appl. Clay Sci. – 2006. – V. 31(3–4). – P. 216–228.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.07.008>

64. Zhu J., Qing Y., Wang T., Zhu R., Wei J., Tao Q., Yuan P., He H. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites // J Colloid Interface Sci. – 2011. – V. 360(2). – P. 386–392.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.069>

65. Zhu J., Zhang P., Qing Y., Wen K., Su X., Ma L., Wei J., Liu H., He H., Xi Y. Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites // Appl. Clay Sci. – 2017. – V. 141. – P. 265–271.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.002>

66. Fu M., Zhang Z. P., Wu L. M., Zhuang G. Z., Zhang S., Yuan J. Y., Liao L. B. Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants // Appl. Clay Sci. – 2016. – V. 132–133. – P. 694–701.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.08.025>

67. Guégan R. Intercalation of a Nonionic Surfactant (C10E3) Bilayer into a Na-Montmorillonite Clay // Langmuir. – 2010. – V. 26. – P. 19175–19180.

[doi:10.1021/la1039267](https://doi.org/10.1021/la1039267)

68. Shen Y. H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants // Chemosphere. – 2001. – V. 44(5). – P. 989–995.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00564-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00564-6)

69. Amirianshoja T., Junin R., Kamal Idris A., Rahmani O. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2013. – V. 101. – P. 21–27.

<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.10.002>

70. Parfitt R. L., Greenland D. J. The Adsorption of Poly(Ethylene Glycols) on Clay Minerals // Clay Minerals. – 1970. – V. 8(3). – P. 305–315.

[doi:10.1180/claymin.1970.008.3.08](https://doi.org/10.1180/claymin.1970.008.3.08)

71. Calabrese I., Gelardi G., Merli M., Rytwo G., Sciascia L., Liveri M. L.T. New tailor-made bio-organoclays for the remediation of olive mill waste water //

IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 47. - 012040.

[doi:10.1088/1757-899x/47/1/012040](https://doi.org/10.1088/1757-899x/47/1/012040)

72. Andrunik M.; Bajda T. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features // *Materials*. – 2019. – V. 12. – 3772.

<https://doi.org/10.3390/ma12223772>

73. Городнов В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении. – 2-е изд. – М.: Недра, 1984. – 229 с.

74. Beveridge A., Pickering W. F. The influence of surfactants on the adsorption of heavy metal ions by clays // *Water Research*. – 1983. – V. 17(2). – P. 215–225.

[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90102-1](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90102-1)

75. Law J. P., Kunze G. W. Reactions of surfactants with montmorillonite: adsorption mechanisms // *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. – 1966. – V. 30(3). – P. 321–327.

<https://doi.org/10.2136/sssaj1966.03615995003000030010x>

76. Thiebault T., Brendle J., Auge G., Limousy L. Zwitterionic-surfactant modified Laponites® for removal of ions (Cs⁺; Sr²⁺ and Co²⁺) from aqueous solution as a sustainable recovery of radionuclides from aqueous wastes // *Green Chemistry*. – 2019. – V. 21(18). – P. 5118–5127.

<https://doi.org/10.1039/C9GC02243K>

77. Woodward G. L., Peacock C. L., Otero-Fariña A., Thompson O. R., Brown, A. P., Burke, I. T. A universal uptake mechanism for cobalt (II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2018. – V. 238. – P. 270–291.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.06.035>

78. Ren S., Meng Z., Sun X., Lu H., Zhang M., Lahori A. H., Bu S. Comparison of Cd²⁺ adsorption onto amphoteric, amphoteric-cationic and amphoteric-anionic modified magnetic bentonites // *Chemosphere*. – 2019. – 124840.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124840>

79. Oyanedel-Craver V. A., Fuller M., Smith J. A. Simultaneous sorption of benzene and heavy metals onto two organoclays // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 309. – №. 2. – P. 485-492.

80. Andini S., Cioffi R., Montagnaro F., Pisciotta F., Santoro L. Simultaneous adsorption of chlorophenol and heavy metal ions on organophilic bentonite // *Applied clay science*. – 2006. – V. 31. – №. 1-2. – P. 126-133.

81. Fan H., Zhou L., Jiang X., Huang Q., Lang W. Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite // *Applied Clay Science*. – 2014. – V. 95. – P. 150-158

82. Jin X., Zha S., Li S., Chen, Z. Simultaneous removal of mixed contaminants by organoclays—amoxicillin and Cu (II) from aqueous solution // *Applied Clay Science*. – 2014. – V. 102. – P. 196-201.

doi:10.1016/j.clay.2014.09.040

83. Джайлс Ч., Инграм Б., Клюни Дж., Ликлема Я. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. - М.: «Мир», 1987. – 488 с.

84. Futralan C.M., Kan C.C., Dalida M.L., Hsien K.J., Pascua C., Wan M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite // *Carbohydrate polymers*. – 2011. – V. 83. – №. 2. – P. 528-536.

85. Анисимов В.С., Кочетков И.В., Круглов С.В., Алексахин Р.М. Влияние органического вещества на параметры селективной сорбции кобальта и цинка почвами и выделенными из них илистыми фракциями // *Почвоведение*. – 2011. – № 6. – С. 675–684.

86. Касимов Н. С., Власов Д. В. Технофильность химических элементов в начале XXI века // *Вестник Московского университета. Серия 5. География*. - 2012. - № 1. - С. 15–22.

87. Цибарт А. С., Геннадиев А. Н. Полициклические ароматические углеводороды в почвах: источники, поведение, индикационное значение (обзор) // *Почвоведение*. – 2013. – N 7. – С. 788-788.

88. IARC. List of classifications, volumes 1-123 // *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2020. URL: <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/> (access date: 19.01.2024).

89. ATSDR. Minimal risk levels (MRLs) list [Electronic resource]. Electronic data. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2020. URL: <https://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrllist.asp#15tag> (access date: 19.01.2024).

90. ATSDR. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons / Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). - Washington, DC: U.S. Department of Health and Human Services, 1995. - 487 p.

91. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания" от 28 января 2021 года N 2.

92. Ossai I.C., Ahmed A., Hassan A., Hamid F. S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review // *Environmental Technology & Innovation*. – 2020. – V. 17. - 100526.

93. Ye X., Kang S., Wang H., Li H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils // *Journal of Hazardous Materials*. - 2015. - V. 289. - P. 210–218.

94. Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М., Минкина Т.М., Переломова И. В., Бауэр Т.В., Пински Д. Л. Органоглины–новый класс перспективных сорбентов для ремедиации химически загрязненных объектов окружающей среды // *Агрехимия*. – 2021. - N. 8.- P. 82-96.

95. Lamichhane S., Krishna K. B., Sarukkalige R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: a review // *Chemosphere*. – 2016. – V. 148. P. 336-353.

96. Yu H., Huang G. H., An C. J., Wei J. Combined effects of DOM extracted from site soil/compost and biosurfactant on the sorption and desorption of PAHs in a soil–water system // *Journal of Hazardous Materials*. - 2011. – V. 190. N. 1-3. P. 883-890.

97. Gao Y., Xiong W., Ling W., Wang X., & Li, Q. (2007). Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils // *Journal of Hazardous Materials*. - 2007. – V. 140. – N. 1-2. – P. 138-144.

98. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62-09. Количественный химический анализ почв // Методика выполнений измерений массовых долей полициклических ароматических углеводородов в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах производства и потребления методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2009. - 11 с.

99. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivie, J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and applied chemistry*. – 2015. – V. 87(9-10). - P. 1051-1069.

100. Silva I.A., Sousa F.K.A., Menezes R.R., Neves G.A., Santana L.N.L., Ferreira H.C. Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids // *Applied Clay Science*. – 2014. – V. 95. – P. 371-377.

101. Moyo F., Tandlich R., Wilhelmi B.S., Balaz S. Sorption of hydrophobic organic compounds on natural sorbents and organoclays from aqueous and non-aqueous solutions: a mini-review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2014. – V. 11. - N. 5. – P. 5020-5048.

102. Changchaivong S., Khaodhiar S. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite // *Applied Clay Science*. – 2009. – V. 43. N. 3-4. – P. 317-321.

103. Gianotti V., Benzi M., Croce G., Frascarolo P., Gosetti F., Mazzucco E., ... & Gennaro M. C. The use of clays to sequester organic pollutants. Leaching experiments // *Chemosphere*. – 2008. – V. 73. N. 11. – P. 1731-1736.
104. Dai W.J., Wu P., Liu D., Hu J., Cao Y., Liu T.Z., ... & Li L. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by organic montmorillonite sodium alginate nanocomposites // *Chemosphere*. – 2020. – V. 251. - 126074.
105. Dey S., Haripavan N., Basha S.R., Babu G.V. Removal of ammonia and nitrates from contaminated water by using solid waste bio-adsorbents. *Current Research in Chemical Biology*. – 2021. - V. 1. - 100005.
106. Saeedi M., Li L.Y., Grace J.R. (2020). Effect of co-existing heavy metals and natural organic matter on sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: A review // *Pollution*. – 2020. – V. 6(1). - P. 1-24.
107. Zhou W., Wang X., Chen C., Zhu L. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 233. - P. 251-257.
108. Vidal C.B., Barros A.L., Moura C.P., De Lima A.C., Dias F.S., Vasconcellos L. C., ... & Nascimento R.F. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica // *Journal of colloid and interface science*. – 2011. – V. 357(2). - P. 466-473.
109. Bonin J.L., Simpson M. J. Sorption of steroid estrogens to soil and soil constituents in single-and multi-sorbate systems // *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*. – 2007. – V. 26(12). - P. 2604-2610.
110. Безуглова О.С., Хырхырова М.М. Почвы Ростовской области. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2008. - 352 с.
111. Зенова Г.М., Степанов А.Л., Лихачева А.А., Манучарова Н. А. Практикум по биологии почв: Учеб. пособие - М.: Издательство МГУ, 2002.- 120 с.
112. Shaheen S.M., Wang J., Swertz A.C., Feng X., Bolan N., Rinklebe J. Enhancing phytoextraction of potentially toxic elements in a polluted floodplain soil using sulfur-impregnated organoclay // *Environmental Pollution*. – 2019. – V. 248. – P. 1059-1066.
113. Schmidt A., Haferburg G., Sineriz M., Merten D., Büchel G., & Kothe, E. Heavy metal resistance mechanisms in actinobacteria for survival in AMD contaminated soils // *Geochemistry*. – 2005. – V. 65. – P. 131-144.
114. Timková I., Sedláková-Kaduková J., Pristaš, P. Biosorption and bioaccumulation abilities of actinomycetes/streptomycetes isolated from metal contaminated sites // *Separations*. – 2018. – V. 5. – №. 4. – P. 54.

115. Huang X.F., Wang Y.H., Shen Y., Peng K.M., Lu L.J., Liu J. Using non-ionic surfactant as an accelerator to increase extracellular lipid production by oleaginous yeast *Cryptococcus curvatus* MUCL 29819 // *Bioresource technology*. – 2019. – V. 274. – P. 272-280.
116. Anaukwu C.G., Ezemba C.C., Anakwenze V.N., Agu K.C., Nwankwegu A.S., Okeke B.C., Awah N. S. Influence of anionic, cationic and non-ionic surfactants on growth of hydrocarbon utilizing bacteria // *American Journal of Current Microbiology*. – 2016. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=3847806>
117. Novikau R., Lujaniene G. Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review // *Journal of environmental management*. - 2022. – V. 309. - 114685.
118. Wagner A. Toxicity evaluations of nanoclays and an associated nanocomposite throughout their life cycle // *Graduate Theses, Dissertations, and Problem Reports*. - West Virginia University. 2018. - 7270. – 177 p.
119. Janer G., Fernández-Rosas E., Mas del Molino E., González-Gálvez D., Vilar G., López-Iglesias C., ... & Vázquez-Campos S. In vitro toxicity of functionalised nanoclays is mainly driven by the presence of organic modifiers // *Nanotoxicology*. – 2014. – V. 8. – N. 3. P. 279-294.
120. Кубрина Л.В., Супиниченко Е.А. Использование кресс-салата как тест-объекта для оценки загрязнения снежного покрова // *Научное обозрение. Биологические науки*. – 2021. – N. 1. – P. 11-15.
121. Елина Е. А. Оценка состояния почв методом биоиндикации с помощью универсального регистрирующего биоиндикатора // *Научные исследования и разработки молодых ученых*. - 2016. – N.11. – P. 31-36.
122. Hansen B.H., Altin D., Booth A., Vang S. H., Frenzel M., Sørheim K. R., ... & Størseth T.R. Molecular effects of diethanolamine exposure on *Calanus finmarchicus* (Crustacea: Copepoda) // *Aquatic Toxicology*. - 2010. – V. 99. – N. 2. – P. 212-222.
123. Libralato G., Ghirardini A.V., Avezzù F. Seawater ecotoxicity of monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine // *Journal of hazardous materials*. – 2010. – V. 176 – P. 535-539.
124. Mendes R., Garbeva P., Raaijmakers J.M. The rhizosphere microbiome: significance of plant beneficial, plant pathogenic, and human pathogenic microorganisms // *FEMS microbiology reviews*. 2013. – V. 37. – N. 5. – P. 634-663.
125. Kettles G.J., Bayon C., Sparks C.A., Canning G., Kanyuka K., Rudd J.J. Characterization of an antimicrobial and phytotoxic ribonuclease secreted by

the fungal wheat pathogen *Zymoseptoria tritici* // *New Phytologist*. – 2018. – V. 217. N. 1. P. 320-331.

126. Bleackley M.R., Samuel M., Garcia-Ceron D., McKenna J.A., Lowe R. G., Pathan M., ... & Anderson M.A. Extracellular vesicles from the cotton pathogen *Fusarium oxysporum* f. sp. *vasinfectum* induce a phytotoxic response in plants // *Frontiers in plant science*. – 2020. – V. 10. - 1610.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные результаты интеллектуальной деятельности:

Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2023623078 от 11 сентября 2023 г. «База данных «Биосорбция ионов меди штаммами рода *Bacillus*»», авторы: Барахов А.В., Бурачевская М.В., Горовцов А.В., Жумбей А.И., Козьменко С.В., Минкина Т.М., Переломов Л.В., Федоренко Е.С., Атрощенко Ю.М.

Публикации в изданиях, индексируемых Scopus:

1. Verma Y., Datta S.C., Mandzhieva S.S. Jatav S.S., **Perelomov L., Burachevskaya, M., & Rajput V.D.** et al. Release behavior of phosphorus from bentonite clay-polymer composites with varying cross-linker levels, and neutralization degree // *Eurasian Soil Sc.* – 2023. – V. 56 (Suppl 2), P. 214–226. <https://doi.org/10.1134/S1064229323601476>

2. Kosolapov V.M., Cherniavskih V.I., Dumacheva E.V., Sajfutdinova L.D., Zhuchenko Jr., Glinushkin A.P., ... **Perelomov L.V., Kozmenko, S.V.** Using Microorganismal consortium and bioactive substances to treat seeds of two scots pine ecotypes as a technique to increase re-afforestation efficiency on chalk outcrops // *Forests.* – 2023. – V. 14. – №. 6. – 1093. <https://doi.org/10.3390/f14061093>

3. Kosolapov V.M., Cherniavskih V.I., Dumacheva E.V., Sajfutdinova L.D., Zavalin A.A., Glinushkin A.P., ...**Perelomov L.V., Mandzhieva S.S., Burachevskaya M.V., Valiullin L.R.** Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) Ecotypes response to accumulation of heavy metals during reforestation on chalk outcrops // *Forests.* – 2023. – T. 14. – №. 7. –1492. <https://doi.org/10.3390/f14071492>

4. Andy A.K., Rajput V.D., **Burachevskaya M., & Gour V.S.** Exploring the identity and properties of two Bacilli strains and their potential to alleviate drought and heavy metal stress // *Horticulturae.* – 2023. – T. 9. – №. 1. – С. 46. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9010046>

5. Singh A., Tyagi P., Ranjan R., Sushkova S.N., Minkina T., **Burachevskaya M., Rajput V.D.** Bioremediation of hazardous wastes using green synthesis of nanoparticles // *Processes.* – 2023. - 11, 141. <https://doi.org/10.3390/pr11010141>

6. **Perelomov L.V.** The role of interactions between bacteria and clay minerals in pedochemical processes // *Geochemistry International.* - 2023. - 61. - P. 1026–1035. <https://doi.org/10.1134/S0016702923100105>

В изданиях, индексируемых РИНЦ:

1. Переломов Л.В., Герцен М.М., Бурачевская М.В., Атрощенко Ю.М., Симонов Р.В. Сравнение адсорбции катионов свинца модифицированной и нативной формой бентонита // Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы. Материалы восьмой международной научно-практической конференции. Воронеж. 2023. С. 164-168. (10-13 октября 2023 г.)

2. Переломов Л.В., Бурачевская М.В., Атрощенко Ю.М., Герцен М.М., Симонов Р.В., Козьменко С.В., Романов Ю.В., Родин П.Р., Гурова М.С., Киселева К.В. Поглощение катионов микроэлементов продуктами взаимодействий глинистых минералов с расширяющейся структурной ячейкой и органических поверхностно-активных веществ // Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки. Материалы III Международной научной конференции и II Международной научной школы для молодых ученых. Ростов-на-Дону. 2023. С. 120-121. (12–17 сентября 2023 г. <https://confchernozem.sfedu.ru/>)

3. Герцен М. М., Голышева А. Н., Переломов Л. В. Биодegradация гексадекана бактериями-нефтедеструкторами рода *Rhodococcus* и *Pseudomonas* // Экология и природопользование: устойчивое развитие сельских территорий. Сборник статей по материалам III Всероссийской научно-практической конференции. 2023. Краснодар. С. 401-404. (05–09 июня 2023 года <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54790285&selid=54790377>)

4. Герцен М. М., Голышева А. Н., Переломов Л. В. Стабилизация нефтяных эмульсий биоорганическими композициями // Экология и природопользование: устойчивое развитие сельских территорий. Сборник статей по материалам III Всероссийской научно-практической конференции. 2023. Краснодар. С. 405-408. (05–09 июня 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54790285&selid=54790377>)

5. Герцен М.М., Переломов Л.В. Биодegradация отработанного синтетического моторного масла в почве биоорганической композицией на основе гуминовых кислот // Ремедиация почв: инновационные подходы к восстановлению экологических функций. Материалы молодежной научной школы. 2023. Москва. С. 76-80. (12–13 сентября 2023 г. <https://soil.msu.ru/215-nauka/4408-mezhdunarodnaya-molodezhnaya-nauchnaya-shkola-remediatsiya-pochv-innovatsionnye-podkhody-k-vosstanovleniyu-ekologicheskikh-funksij>)

6. Герцен М.М., Каледин Ю.В., Переломов Л.В. Биологическая очистка нефтезагрязненной почвы биопрепаратом на основе гуминовых кислот // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем.

Материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров. 2023. С. 181-186. (15 ноября 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=56650632&selid=56651391>)

7. Герцен М.М., Переломов Л.В. Дegradaция сырой нефти в воде биоорганическими композициями на основе гуминовых кислот // Генетические технологии в исследованиях природных соединений. Тезисы докладов Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых и студентов. Владивосток. 2023. С. 4. (3–7 октября 2023 г. https://www.dvfu.ru/institute_of_high_technologies_and_advanced_materials/news/otkryta_registratsiya_na_vserossiyskuyu_nauchnyu_shkolu_konferentsiyu_molodykh_uchenykh_i_studentov_geneticheskie_tekhnologii_v_issledovaniyakh_prirodnykh_soedineniy/)

8. Герцен М.М., Голышева А.Н., Переломов Л.В. Технология ремедиации нефтезагрязненного гравийно-галечного грунта биоорганическими композициями на основе гуминовых кислот и бактерий-нефтедеструкторов // Проблемы агрохимии и экологии. 2023. № 3. С. 42-47.

9. Герцен М.М., Переломов Л.В. Дegradaция углеводов нефти в водной и почвенной экосистемах биоорганическими композициями на основе гуминовых кислот // OpenBio. Сборник тезисов докладов X Международной конференции молодых ученых: биоинформатиков, биотехнологов, биофизиков, вирусологов и молекулярных биологов. Новосибирск. 2023. 116-117. (26–29 сентября 2023 <https://openbio.ru/>)

10. Герцен М.М., Голышева А.Н., Переломов Л.В. Детоксицирующая способность гуминовых кислот и биоорганических композиций на их основе по отношению к сырой нефти в гравийно-галечном грунте // Актуальные проблемы техносферной безопасности. Сборник научных трудов V Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, молодых ученых, преподавателей. Ульяновск. 2023. С. 63-66. (17–20 мая 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=55309054&selid=55309264>)

11. Герцен М.М., Переломов Л.В. Оценка дegradaции дизельного топлива в почве гуминовыми кислотами и биоорганическими композициями на их основе // Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки. Материалы III Международной научной конференции и II Международной научной школы для молодых ученых. Ростов-на-Дону. 2023. С. 7-10. (12–17 сентября 2023 г. <https://confchernozem.sfedu.ru/>)

12. Герцен М.М., Голышева А.Н., Переломов Л.В. Оценка связывания гексадекана как компонента нефтяной фракции гуминовыми кислотами тростникового торфа // Фундаментальные и прикладные исследования в

области естественнонаучных и технических дисциплин. Сборник докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2023. С. 92-96. (16–17 мая 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54618476&selid=54618537>)

13. Герцен М.М., Гольшева А.Н., Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М. Оценка фитотоксического эффекта отработанного синтетического моторного масла в присутствии гуминовых кислот // Актуальные экологические проблемы и экологическая безопасность в современных условиях. Сборник статей II международной научно-практической конференции. Саратов, 2023. С. 90-97. (25–27 октября 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=56648920&selid=56649529>)

14. Герцен М.М., Гольшева А.Н., Переломов Л.В. Стабилизация нефтяных и масляных эмульсий биоорганическими композициями на основе гуминовых кислот // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. Т. 31. № 4. 2023. С. 1-18. (принята в печать).

15. Переломов Л.В., Герцен М.М., Бурачевская М.В., Атрощенко Ю.М., Сиголаева Т.Е. Адсорбция катионов свинца органомлинами на основе бентонита и анионных ПАВ // Агрехимическая наука – синтез академических знаний и практического опыта. Материалы Всероссийской научной конференции. Москва. 2023. С. 213-216. (12-13 сентября 2023 г. <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/8032/>)

16. Козьменко С.В., Переломов Л.В., Бурачевская М.В., Федоренко Е.С. Биосорбция ионов Си штаммом *Bacillus Pumilus* // Угрозы и риски на Юге России в условиях геополитического кризиса. Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России. Материалы научных мероприятий: Всероссийской конференции с международным участием; XIX Ежегодной молодежной научной конференции. Ростов-на-Дону, 2023. С. 65. (15 марта - 29 апреля 2023 г. https://www.ssc-ras.ru/conferences/ugrozy_i_riski_na_yuge_rossii_v_uslovijah_geopoliticheskogo_kriz/)

17. Козьменко С.В., Переломов Л.В., Бурачевская М.В. Влияние модифицированных органомлинов на рост штаммов рода *Pseudomonas* // Устойчивое развитие территорий: теория и практика. Материалы IV Международной научно-практической конференции. Сибай, 2023. С. 336-338. (19–20 апреля 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54692551&selid=54788673>)

18. Козьменко С.В., Бурачевская М.В., Переломов Л.В., Федоренко Е.С. Влияние монтмориллонита модифицированного сунаталом на рост и

динамику численности почвенных олиготрофных микроорганизмов // Почвы и окружающая среда. Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 55-летию Института почвоведения и агрохимии СО РАН. 2023. С. 540-542. (02–06 октября 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54662543&selid=54744944>)

19. Козьменко С.В., Бурачевская М.В., Переломов Л.В., Федоренко Е.С. Влияние сорбентов на основе монтмориллонита модифицированного додецилсульфатом натрия на рост и динамику численности почвенных автохтонных микроорганизмов // II Никитинские чтения "Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии в природных и антропогенных ландшафтах". Материалы Международной научной конференции, посвященной первому профессору почвоведения на Урале, заведующему кафедрой почвоведения (1924-1932) Василию Васильевичу Никитину, 100-летию первой кафедры почвоведения на Урале, 140-летию науки почвоведения. Пермь, 2023. С. 511-514. (14–17 ноября 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54974936&selid=56007919>)

20. Переломов Л.В., Герцен М.М., Бурачевская М.В. Изучение исходных глин и продуктов их взаимодействия с органическим веществом методом рентгеноструктурного анализа // Поколение будущего: Взгляд молодых ученых-2023. Сборник научных статей 12-й Международной молодежной научной конференции. В 4-х томах. Курск, 2023. С. 31-34. (09–10 ноября 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=58734388&selid=58734397>)

21. Федоренко Е.С., Переломов Л.В., Бурачевская М.В., Козьменко С.В. Оценка влияния органического вещества и других физико-химических свойств на устойчивость почв к техногенному воздействию // Биодиагностика и экологическая оценка окружающей среды: современные технологии, проблемы и решения. Материалы IV международного симпозиума (Москва, 28-31 августа 2023 г.). 2023. С. 247-252. (28–31 августа 2023 г. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54393234&selid=55175891>)