

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им.К.Турысова

УДК 665.6; 628.999; 543.05; 543.54

На правах рукописи

Мусалимова Мәдина

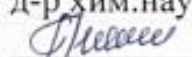
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации «Оценка влияния обработки нефтезагрязненных
почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты»

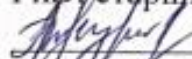
Направление подготовки 7М07109 – Химическая инженерия
углеводородных соединений

Научный руководитель
д-р хим.наук, профессор кафедры ХиБИ

 Г.И. Бойко
" 11 " 06 2025 г.

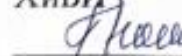
Рецензент

PhD, старший преподаватель кафедры ХиТОВ ПСиП, КазНУ им.Аль-Фараби

 Ж.А. Нурпеисова
" 17 " 06 2025 г.

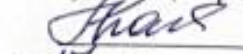
Нормоконтроль

д-р хим.наук, профессор кафедры ХиБИ

 Г.И. Бойко
" 11 " 06 2025 г.

ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой «Химической
и биохимической инженерии»
к.х.н, ассоциированный профессор

 Р.А. Мангазбаева
" 17 " 06 2025 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им.К.Турысова
Кафедра «Химической и биохимической инженерии»

7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Химическая и
биохимическая инженерия»
к.х.н, ассоциированный профессор
Р.А. Мангазбаева
2025 г



ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Мусалимовой Мэдине

Тема: Оценка влияния обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты

Утверждена приказом Проректора Университета № 548 - П/О
п от "4" 12 2023 г.

Срок сдачи законченной диссертации "11" 06 2025 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: Оценка влияния обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

а) Определение содержания нефтепродуктов в почве прудов-испарителей ТОО «Атырауский НПЗ»;

б) Оценить степень очистки почвы от нефтепродуктов гидрогелем на основе гуминовой кислоты;




в) Вопросы экологической безопасности;

г) Приложения.


Перечень графического материала: представлены 20 слайдов презентации работы и 25 рисунков.

Рекомендуемая основная литература: из 82 предложенных, 25 отечественных и 57 зарубежных источников.

ГРАФИК подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Анализ литературного обзора, подбор подходящих источников	20.10.2023 – 19.01.2024 гг.	
Разработка и выбор методов исследования. Отбор проб, проведение лабораторных анализов, интерпретация полученных результатов	22.01.2024 – 15.01.2025 гг.	
Обработка и обсуждение полученных данных. Завершение исследования и анализ выводов	27.01.2025 – 23.05.2025 гг.	

Подписи
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую
диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

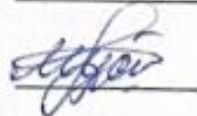
Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Г.И. Бойко, д-р хим.наук. профессор	11. 06. 25	

Научный руководитель



Г.И. Бойко

Задание принял к исполнению обучающийся



М. Мусалимова

Дата

" 11 " 06 2025г.

АННОТАЦИЯ

Диссертациялық жұмыс 89 бет көлемінде орындалды, оның ішінде 10 кесте, 25 сурет, 82 пайдаланған әдебиеттер тізімі және қосымша.

Жұмыстың мақсаты: байланыстырушы агент ретінде малеин ангидриді мен стирол сополимері, гумин қышқылы және егіз-80 негізіндегі жаңа гидрогельді әзірлеу және мұнаймен ластанған топырақты гидрогельмен және карбонизацияланған күріш қабығымен бірлесіп өңдеудің олардың өнімділігін қалпына келтіруге әсерін зерттеу.

Жұмыстың міндеттері:

- Батыс Қазақстанның мұнаймен ластанған топырақтарының физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу;

- мұнаймен ластанған топырақты гумин қышқылы негізінде гидрогельмен өңдеу тиімділігін бағалау;

- мұнаймен ластанған топырақты тазартуда карбонизацияланған күріш қабығын (биохар, биокөмір) қолданудың тиімділігін зерттеу.

Зерттеудің негізгі әдістері: Талдаудың заманауи аспаптық әдістері, соның ішінде ИҚ спектроскопиясы, ТГТ және ДСК термиялық талдаулары.

Ғылыми жаңалық: сорбциялық қабілетін арттыру, көмірсутектерді байланыстыру және топырақ микрофлорасын ынталандыру үшін биочар мен гумин қышқылы негізіндегі полимерлі гидрогельге негізделген жаңа композиция әзірленді. Жоғары меншікті бетінің және тұрақты кеуекті құрылымының арқасында биочар мұнай ластаушы заттардың локализациясына да, көмірсутектердің деградациясының микробиологиялық процестерінің ұзақ мерзімді белсендірілуіне де ықпал етеді. Сонымен қатар, ол зерттеу аймағына тән құрғақ және шөлейт жағдайларда биоремедиацияға қолайлы жағдай жасай отырып, топырақтың аэрациясы мен ылғал сақтайтын қасиеттерін жақсартады. Гидрогель құрылымында гумин қышқылының болуы Өсімдіктердің өсуіне және дамуына ықпал етеді

Жұмыс нәтижелері: әртүрлі полярлықтағы көмірсутектерді байланыстыру және ұстау қабілетін қамтамасыз ететін әртүрлі функционалдық топтардың ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$) жоғары құрамымен сипатталатын гидрогель әзірленді. Гидрогельді қолдану мұнай ыдырататын микроорганизмдер үшін оттегінің, ылғалдың және субстраттың қолжетімділігін арттыру арқылы мұнай мен мұнай өнімдерінің биодеградациясын айтарлықтай жеделдетуге ықпал етеді. Гидрогелдің жоғары сорбенттік қасиеттері анықталды: ол көмірсутек қосылыстарын тиімді байланыстырады, олардың топырақ жүйесіндегі қозғалғыштығы мен уыттылығын төмендетеді. Гумин қышқылына негізделген гидрогель мұнаймен ластанған топырақты тазарту және қалпына келтіру үшін көпфункционалды өнім ретінде Өсімдіктердің өсуіне және дамуына ықпал етеді.

Түйінді сөздер: мұнай, мұнай өнімдері, гумин қышқылы, гидрогель, биохар, биокөмір, сорбция, көмірсутектер, топырақты қалпына келтіру, биоремедиация, экожүйені қалпына келтіру, микробиота.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа выполнена в объеме 89 страниц, включая 10 таблиц, 25 рисунков, приложения и списка из 82 источников литературы.

Цель работы: разработка гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола, гуминовой кислоты и Твина-80 в качестве сшивающего агента и исследование влияния совместной обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем и карбонизированной рисовой шелухой на восстановление их продуктивности.

Задачи работы:

- исследование физико-химических характеристик нефтезагрязненных почв Западного Казахстана;
- оценка эффективности обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты;
- изучение эффективности применения карбонизированной рисовой шелухи (биочара, биоугля) в очистке нефтезагрязненной почвы.

Основные методы исследования: современные инструментальные методы анализа, в том числе ИК-спектроскопия, термические анализы ТГА и ДСК.

Научная новизна: Разработана новая композиция на основе биочара и полимерного гидрогеля на основе гуминовой кислоты для увеличения сорбционной способности, связывания углеводородов и стимуляции почвенной микрофлоры. Благодаря высокой удельной поверхности и устойчивой пористой структуре, биочар способствует как локализации нефтяных загрязнителей, так и долговременной активации микробиологических процессов деградации углеводородов. Кроме того, он улучшает аэрацию и влагоудерживающие свойства почвы, создавая благоприятные условия для биоремедиации в засушливых и полупустынных условиях, типичных для региона исследования. Наличие гуминовой кислоты в структуре гидрогеля способствует росту и развитию растений

Результаты работы: разработан гидрогель, характеризующийся высоким содержанием различных функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), которые обеспечивают его способность к связыванию и удержанию углеводородов различной полярности. Использование гидрогеля способствует значительному ускорению биodeградации нефти и нефтепродуктов, за счёт увеличения доступности кислорода, влаги и субстрата для нефтеразлагающих микроорганизмов. Выявлены высокие сорбирующие свойства гидрогеля: он эффективно связывает углеводородные соединения, снижая их подвижность и токсичность в почвенной системе. Разработанный гидрогель на основе гуминовой кислоты демонстрирует значительный потенциал как многофункциональный продукт для очистки, и восстановления свойств нефтезагрязнённых почв способствует росту и развитию растений.

Ключевые слова: нефть, нефтепродукты, гуминовая кислота, гидрогель, биочар, биоуголь, сорбция, углеводороды, реабилитация почв, биоремедиация, восстановление экосистем, микробиота.

ANNOTATION

The dissertation work is 89 pages long, including 10 tables, 25 figures, a list of 82 literature sources and an appendix.

The purpose of the work: to develop a new hydrogel based on a copolymer of maleic anhydride and styrene, humic acid and Tween-80 as a crosslinking agent and to study the effect of joint treatment of oil-contaminated soils with hydrogel and carbonized rice husk on the restoration of their productivity.

Work objectives:

- study of physico-chemical characteristics of oil-contaminated soils in Western Kazakhstan;
- evaluation of the effectiveness of oil-contaminated soil treatment with humic acid-based hydrogel;
- study of the effectiveness of carbonized rice husk (biochar, biochar) in the treatment of oil-contaminated soil.

Main research methods: modern instrumental methods of analysis, including IR spectroscopy, thermal analyses of TGA and DSC.

Scientific novelty: A new composition based on a biochar and a polymer hydrogel based on humic acid has been developed to increase sorption capacity, bind hydrocarbons and stimulate soil microflora. Due to its high specific surface area and stable porous structure, biochar contributes to both the localization of oil pollutants and the long-term activation of microbiological processes of hydrocarbon degradation. In addition, it improves the aeration and moisture-retaining properties of the soil, creating favorable conditions for bioremediation in arid and semi-arid conditions typical of the study region. The presence of humic acid in the hydrogel structure promotes plant growth and development

Results of the work: a hydrogel has been developed, characterized by a high content of various functional groups ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), which ensure its ability to bind and retain hydrocarbons of various polarities. The use of hydrogel significantly accelerates the biodegradation of oil and petroleum products by increasing the availability of oxygen, moisture and substrate for oil-decomposing microorganisms. High sorbing properties of the hydrogel have been revealed: it effectively binds hydrocarbon compounds, reducing their mobility and toxicity in the soil system. The developed hydrogel based on humic acid demonstrates significant potential as a multifunctional product for cleaning and restoring the properties of oil-contaminated soils and promotes plant growth and development.

Keywords: oil, petroleum products, humic acid, hydrogel, biochar, biochar, sorption, hydrocarbons, soil rehabilitation, bioremediation, ecosystem restoration, microbiota.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	11
1 Литературный обзор	12
1.1 Современное состояние почв Западно-Казахстанской области	12
1.2 Классификация гуминовых веществ	12
1.3 Структурные особенности гуминовых кислот	14
1.3.1 Актуальные методы исследования гуминовых кислот	15
1.3.2 Методы экстракции гуминовых кислот	17
1.4 Механизм и функции гуминовых веществ	18
1.5 Интегративное применение гуминовых кислот в сельском хозяйстве и восстановлении нефтезагрязнённых экосистем	22
1.6 Карбонизированная рисовая шелуха: биочар, биоуголь	24
2 Методология	30
2.1 Реагенты и растворители	30
2.2 Методика синтеза гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и гуминовой кислоты	30
2.3 Исследование физико-химических характеристик биоактивного гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола и гуминовой кислоты	31
2.4 Анализ структур реагентов и продуктов на ИК-спектрометрии	31
2.5 Методика определения степени набухания гидрогеля	32
2.6 Анализ проб почвы с пруда-испарителя ТОО «АНПЗ»	32
2.7 Методика обработки почвы	33
2.8 Определение нефтепродуктов в почве	34
2.9 Методика приготовления водной вытяжки	34
2.10 Методика капсулирования семян гидрогелем на основе гуминовой кислоты	35
3 Результаты и обсуждение	36
3.1 Синтез водорастворимого полимера - гидрогеля	36
3.2 Исследование и доказательство структуры исходных реагентов и полученного гидрогеля	38
3.2.1 ИК-спектроскопия	38
3.2.2 Термогравиметрический анализ и Дифференциальная сканирующая калориметрия	40
3.2.3 Определение степени набухания гидрогеля	41
3.2.4 Степень высвобождения гуминовой кислоты из гидрогеля	43
3.3 Физико-химические свойства почвы	44

3.4	Определение содержания нефтепродуктов и влаги в нефтезагрязненной почве	45
3.5	Исследование влияния гидрогеля на основе гуминовой кислоты на содержание нефти в почве	46
3.6	Рекультивация почв	48
3.7	Анализ сорбента растительного происхождения «Нанокарбосорб ЭРШ-1» на основе рисовой шелухи	49
3.8	Способы обработки почвы	50
3.9	Варианты экспериментов посева трав в вазонах	51
3.10	Варианты опытов на почвах в открытом грунте	54
3.11	Варианты опытов на почвах в лабораторных условиях	55
3.12	Результаты фенологических наблюдений	55
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	60
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	62
	ПРИЛОЖЕНИЕ	68

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и практическая значимость

Нефтезагрязнение почв является одной из наиболее острых экологических проблем, обусловленных развитием нефтяной промышленности. Загрязнение нефтью и ее производными приводит к деградации экосистем, снижению плодородия почв и утрате их биологической активности. Традиционные методы очистки, такие как механическое удаление или термическая обработка, зачастую требуют значительных финансовых затрат и сопровождаются вторичными экологическими последствиями. В связи с этим разработка эффективных и экологически безопасных методов восстановления нефтезагрязненных почв приобретает особую актуальность.

Одним из перспективных подходов является использование биологических методов очистки, в том числе применение гидрогелей, которые позволяют улучшить физико-химические и биологические свойства почвы. Гидрогели на основе гуминовой кислоты, выделенной из природного органического сырья, обладают уникальными свойствами, включая высокую сорбционную функцию, способность удерживать влагу и стимулировать рост микроорганизмов. Данные продукты не только способствуют деградации углеводородов, но и восстанавливают структуру почвы, повышая ее плодородие.

На сегодняшний день исследования, посвященные применению гидрогелей для очистки нефтезагрязненных почв, демонстрируют их высокий потенциал, однако требуют дальнейшего изучения для определения оптимальных условий применения. Важным аспектом является оценка влияния гидрогелей на скорость разложения углеводородов, содержание органического вещества, водоудерживающую способность почвы и восстановление микробиологической активности.

В настоящей работе рассматривается влияние обработки почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты, что позволит определить их эффективность и перспективы практического применения в биоремедиации нефтезагрязненных территорий.

Цель работы: изучение эффективности применения для рекультивации почв полимерной формы гуминовой кислоты, синтезированной методом каталитической этерификации сополимера малеинового ангидрида и стирола с гуминовыми и фульвовыми кислотами, и в композиции с карбонизированной рисовой шелухой (биоуголь, биочар).

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи:**

- провести физико-химическую характеристику нефтезагрязненных почв Западного Казахстана;
- исследовать свойства и эффективность гидрогеля на основе гуминовой кислоты;
- исследовать эффективность применения биочара (биоугля, карбонизированной рисовой шелухи) в очистке почвы.

Методы решения поставленных задач

Физико-химические и аналитические исследования с использованием современных инструментальных методов анализа.

Научная новизна

Научная новизна данного исследования заключается в синергетическом подходе к очистке нефтезагрязненных почв, включающем использование полимерного гидрогеля на основе гуминовой кислоты в сочетании с биочаром — высокопористым углеродистым сорбентом растительного происхождения. Была изучена эффективность данной композиции как универсального экосредства для засушливых степных территорий: гидрогель обеспечивал удержание влаги и создание условий для активной микрофлоры, а биочар усиливал сорбционную фиксацию углеводородов и стабилизировал структуру почвы. Предложенная система не только локализует загрязнение, но и активизирует почвенные микробиологические процессы, обеспечивая долгосрочный восстановительный эффект без побочного токсического воздействия. Такой подход имеет особую значимость в условиях, где необходимы низкзатратные и экологически устойчивые технологии рекультивации.

Апробация работы. Основные результаты магистерской диссертации были представлены в XII Международном Беремжановском съезде по химии и химической технологии (4-6 декабря 2024г. КазНУ им.Аль-Фараби) и в Международной научно-практической конференции “Satbayev International Conference – 2025”, а также будет представлена часть исследования в Международной конференции "4th Edition of International Conference on Oil, Gas, and Petroleum Engineering" (GOPE 2025) в 11-13 сентября 2025г.

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертационной работе были использованы следующие ссылки на стандарты:

ISO 10390-2005 Качество почвы. Определение pH;

ГОСТ 26423-85 Грунты. Метод лабораторного определения водопроницаемости;

ГОСТ 26490-85 Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО;

ГОСТ 26425-85 Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке;

ГОСТ 26426-86 Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке;

РД 52.18.647-2003 Методические указания. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом;

ПНДФ 16.1.41-04 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом;

ГОСТ 28268-89 Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности.

1 Литературный обзор

1.1 Современное состояние почв Западно-Казахстанской области

Почвы Западного Казахстана, особенно в районе Атырауской области, подвергаются значительному воздействию антропогенных факторов, главным образом, из-за активной нефтедобычи и работы Атырауского нефтеперерабатывающего завода (АНПЗ). Согласно данным источника [1], площадь загрязнённых земель в регионе превышает 1,3 млн га, а объёмы пролитой нефти составляют десятки тысяч тонн, вызывая глубокую замазученность почв и разрушение экосистемного равновесия.

Экологические риски дополнительно усиливаются в связи с особенностями природных условий региона — засушливый климат, слабая почвенная биота и низкая самоочищающая способность ландшафта. По информации аналитического отчёта Министерства экологии (2023), почвы в зоне влияния АНПЗ характеризуются повышенной плотностью, накоплением тяжёлых металлов и углеводородов, а глубина промерзания может достигать 150 см, что затрудняет биоремедиационные процессы [2].

Исследования автора [3] подтверждают наличие нарушений в верхних горизонтах почв вблизи АНПЗ, связанных с осаждением нефтеаэрозолей и устойчивыми соединениями тяжёлых металлов. Особенно пострадали участки вблизи резервуарных парков и зон транспортировки нефти, где наблюдается снижение содержания органического вещества и микробиологической активности.

В ряде публикаций отмечается и комплексное воздействие нефтепродуктов на водный баланс региона, что в свою очередь влияет на качество почв. Так, авторы [4] указывают на тесную взаимосвязь между загрязнением почв и истощением водных ресурсов в устье реки Урал, проходящей через территорию Атырауской области. Засоление почв и снижение их продуктивности становятся дополнительными следствиями нефтяного загрязнения.

Козыбаков А. подчёркивает, что загрязнение почв вблизи АНПЗ не только угрожает продовольственной безопасности региона, но и создаёт угрозу для здоровья населения. По результатам экологической оценки, в почвах отмечено превышение ПДК по нефтепродуктам в 5–10 раз, особенно в районах с длительным сроком эксплуатации инфраструктуры [5].

1.2 Классификация гуминовых веществ

Классификация гуминовых веществ (ГВ) традиционно основывается на различиях в их растворимости в кислотах, щелочах и других растворителях различной природы [6, 7]. Согласно общепринятому подходу, гумусовые соединения подразделяются на фульвокислоты (ФК), гуминовые кислоты (ГК) и гумин. Фульвокислоты представляют собой фракцию, сохраняющую растворимость в водной среде при любом значении pH. Гуминовые кислоты растворимы в щелочной и нейтральной среде, но осаждаются при подкислении

раствора до pH ниже 2. Гумин, в свою очередь, представляет собой нерастворимый остаток, не экстрагируемый ни кислотами, ни щелочами.

Особую группу гумусовых соединений составляют пигментные гумусовые вещества (ПГВ) — высокомолекулярные биогенные пигменты темной окраски, образующиеся в результате окислительной полимеризации фенольных и азотсодержащих соединений. Эти вещества, согласно данным [8], являются метаболитическими продуктами микроорганизмов, преимущественно бактерий и грибов, и встречаются в составе биологических тканей животных — хитина, покровов кожи, перьев, шерсти и сетчатки глаз. Гумин в научной литературе описывается как органоминеральный комплекс, включающий в себя гумусовые и фульвокислоты, прочно связанные с неорганической матрицей. Он образует устойчивый, негидролизуемый остаток, практически не поддающийся экстракции даже с использованием органических растворителей [9]. Гумусовые кислоты представляют собой гетерогенные соединения алифатического и ароматического характера, окрашенные в различные оттенки коричневого, бурого или жёлтого цвета. Извлечение этих кислот из природных субстратов осуществляется, как правило, с применением водных растворов щелочей или органических растворителей [10, 11], а их дифференциация основана на различиях в растворимости в минеральных щелочах, кислотах и полярных органических средах [12].

Как указывается в источниках [11], гумусовые кислоты проявляют слабокислотные свойства и характеризуются амфотерной природой, выпадая в осадок при понижении pH среды.

Фульвокислоты, согласно данным [10, 13], представляют собой смесь низкомолекулярных алифатических и ароматических органических кислот, хорошо растворимых в воде вне зависимости от кислотности среды. Они отличаются от гуминовых кислот большей степенью окисленности, меньшим содержанием углерода, светлой окраской и выраженной гидрофильностью, при этом между двумя фракциями прослеживается генетическое родство.

Одной из специфических составляющих гумусовых кислот является гиматомелановая кислота (ГМК), которая растворима в этаноле и была впервые выделена при экстракции свежепреципитированных гуминовых кислот с использованием этилового спирта. Как подчёркивается в работе [14], данное соединение характеризуется высоким атомным соотношением водорода к углероду, отрицательной степенью окисленности и выраженной способностью к спектральному поглощению.

Наиболее употребляемая систематизация гумусовых веществ изложена в источнике [15], где ГВ классифицируются на гумин (нерастворимую и устойчивую остаточную фракцию), гуминовые кислоты (растворимые в щелочной среде, но не в кислотной) и фульвокислоты (растворимые как в кислотах, так и в щелочах). В научной литературе для обозначения совокупности ГК и ФК часто применяется обобщающий термин «гумусовые кислоты», отражающий их важную роль в биогеохимических процессах, таких как ионный обмен, комплексообразование и участие в трофических циклах природных экосистем [15].

1.3 Структурные особенности гуминовых кислот

Гуминовые кислоты (ГК) характеризуются полидисперсностью, обусловленной их разнообразными химическими свойствами. Согласно исследованию [6,14], с пространственной точки зрения данные углеродсодержащие полимеры представляют собой гибкие линейные цепи, свернутые в случайные клубки с наличием поперечных сшивок. В среднем около 35% структуры гуминовых кислот составляют ароматические компоненты (углеродные кольца), в то время как оставшаяся часть представлена алифатическими фрагментами (углеродные цепи). Молекулярная масса гуминовых кислот варьирует в пределах от 10 000 до 100 000. Эти полимеры обладают высокой способностью к комплексообразованию с глинистыми минералами, что приводит к формированию устойчивых органоминеральных комплексов. Также они содержат поры, способные включать природные и синтетические органические вещества в виде кластерных (клатратных) структур.

К основополагающим характеристикам ГВ относят: переменность элементного состава (нестехиометричность), нерегулярность структуры, гетерогенность молекулярных фрагментов и полидисперсность. Для оценки строения и свойств гуминовых соединений применяются молекулярные дескрипторы — численные показатели, отражающие различные уровни их структурной организации. В природной среде ГВ присутствуют как в растворённой форме, так и в виде частиц, сорбированных на поверхности глинистых минералов [16].

Гуминовые кислоты (ГК) демонстрируют выраженную способность к образованию солей с неорганическими микроэлементами. Анализ природных экстрактов ГК позволяет выявить более 60 минеральных элементов, находящихся в формах, доступных для биологического усвоения различными организмами. Таким образом, гуминовые кислоты функционируют как важнейшие ионообменные системы и хелатные агенты [17,18].

В ряде работ [19, 20] представлены гипотетические молекулярные структуры гуминовых кислот (рис.1).

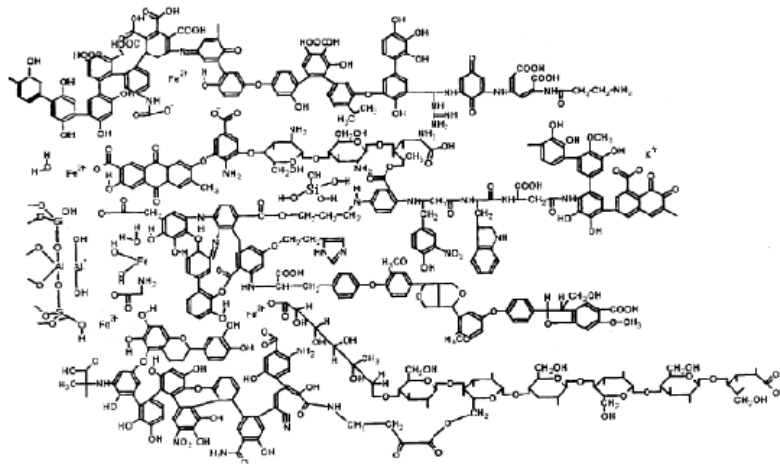


Рисунок 1 – Гипотетическая структура гуминовой кислоты

Функциональная активность гуминовых соединений обусловлена разнообразием функциональных групп. Гуминовые кислоты обладают высокоразвитой полифункциональной структурой с выраженными пространственными характеристиками, богатым спектром функциональных групп, плотной сеткой связей и специфическим окружением ионов металлов, что определяет их способность к удержанию катионов [21].

В источниках [22] пишут, что под элементарным составом гумусовых кислот понимают состав их органической части, образованный сравнимыми количествами атомов углерода, водорода и кислорода. Не малозначимыми являются и азот, а также определяемая сера. Однако, помимо органической части, в состав большинства препаратов гумусовых кислот входит и неорганическая часть. Она состоит из зольных элементов (преимущественно – ионы металлов, оксиды кремния, алюминий) и гигроскопической влаги (до 10%).

Касательно функциональных групп, в гумусовых кислотах обнаружено более 10 различных типов кислород-, азот- и серосодержащих функциональных групп: карбоксильные, метокислые, сложноэфирные, енольные, амино-, амидо-, и имиодогруппы, сульфо-, тиольные и дисульфидные группы.

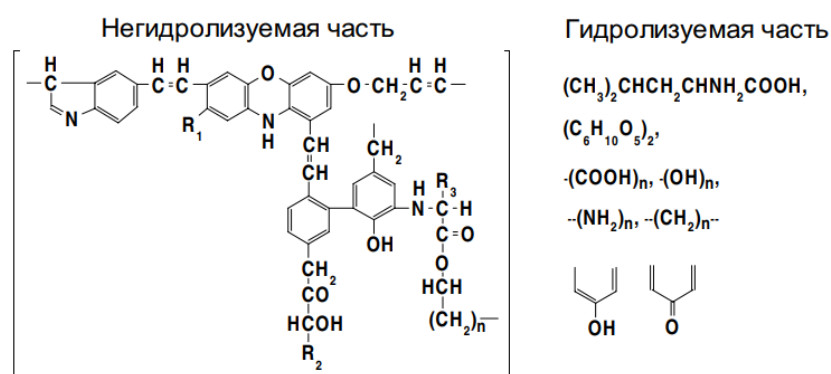


Рисунок 2 – Строение структурной ячейки ГК почв (А)

По литературным данным [22], для гумусовых кислот особо важно взаиморасположение ароматических и углеводных фрагментов, которые определяет растворимость и гидрофильно-гидрофобный баланс молекул. Исследованный методом ЯМР спектроскопии гуминовые кислоты с малой растворимостью в кислой среде показали следующие результаты: в осадке – негидролизуемый остаток, в растворе – отцепившиеся продукты гидролиза, которые окрашивали раствор в характерный желтый цвет. Соотношение растворимых и нерастворимых продуктов составляло 1:10.

1.3.1 Актуальные методы исследования гуминовых кислот

Структурная сложность гуминовых кислот (ГК) определяет широкий спектр их химических, физико-химических и биологических характеристик. Это обуславливает необходимость применения специфических методов исследования, отличающихся от традиционных методов органической химии,

которые в основном применимы к индивидуальным веществам известного состава и чистоты.

Наиболее распространёнными инструментальными методами анализа ГК являются спектроскопические методы в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной (ИК) областях, ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), флуоресцентная спектроскопия, методы электронной микроскопии, хроматографические методы, термоаналитические методы и другие [23]. Эти методы позволяют получить представление об ориентировочной молекулярной структуре гумусовых веществ.

Спектроскопия в УФ- и видимой областях применяется для определения хромофорных функциональных групп в органических соединениях. Однако в случае сложных многокомпонентных систем, таких как ГК, информативность метода ограничена, поскольку спектры характеризуются наложением поглощений различных функциональных групп, что затрудняет их интерпретацию. Спектры поглощения ГК в диапазоне 220–750 нм представляют собой сглаженные кривые без ярко выраженных максимумов [23].

Согласно современным представлениям, окраска гумусовых веществ и особенности их электронных спектров определяются наличием развитых систем сопряжённых двойных связей [7, 26]. Одним из диагностических параметров является коэффициент цветности ($E4/E6$), выражающий отношение оптической плотности при 465 и 650 нм. Он характеризует интенсивность окраски и форму спектра, а также отражает степень ароматичности молекул [7, 26].

Ароматические фрагменты обуславливают наличие окраски у ГК, тогда как алифатические боковые цепи, не содержащие кратных связей, практически не окрашены. Как показано в ряде исследований [7, 23], значение $E4/E6$ может использоваться для оценки относительного содержания ароматических и алифатических структур. Более высокое значение ароматичности связано с меньшими значениями коэффициента $E4/E6$.

На спектральные характеристики ГК также влияют электроноакцепторные и электронодонорные заместители, входящие в сопряжённую систему. Их наличие влияет на подвижность π -электронов, что может усиливать вероятность электронных переходов, вызывать батохромный сдвиг максимумов и увеличение оптической плотности. Дополнительно спектральные параметры зависят от pH среды и могут изменяться под воздействием окислителей и ультрафиолетового излучения [7, 23].

ИК-спектроскопия используется для идентификации функциональных групп, анализа их количественного содержания и определения типа химических связей в составе ГК. ИК-спектры гумусовых веществ обладают устойчивым набором характерных полос поглощения, позволяющим дифференцировать их от других органических систем. Метод ИК-спектроскопии служит важным критерием стандартизации гумусовых кислот [23,25].

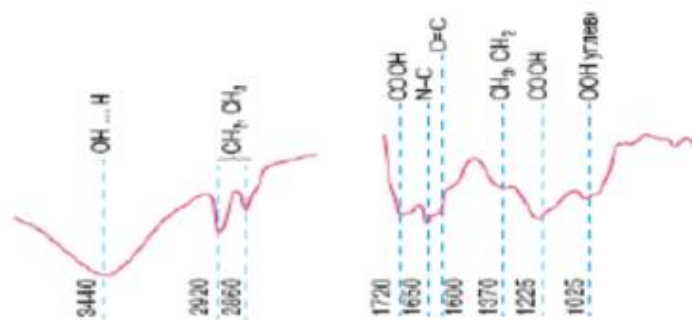


Рисунок 3 – ИК-спектр поглощения гуминовых кислот

ЯМР-спектроскопия предоставляет информацию о наличии и характере функциональных групп, а также о преобладающем типе углеродного скелета, позволяя оценить вклад алифатических, ароматических и циклических фрагментов в структуру молекулы.

ЭПР-спектроскопия является ключевым методом при исследовании парамагнитных свойств гумусовых соединений, позволяя определить наличие свободных радикалов в структуре молекулы. Парамагнитная активность, выраженная через концентрацию органических радикалов, может рассматриваться как индикатор биологической активности ГК [26]. ЭПР-спектры, как правило, демонстрируют одиночный узкий сигнал, указывающий на присутствие стабильных свободных радикалов [27,28].

Флуоресцентный анализ подтверждает, что гуминовые кислоты проявляют природную флуоресценцию. Хотя фотохимические свойства ГК изучены недостаточно, установлено [29], что под действием света они способны генерировать активные формы кислорода и влиять на фотодеструкцию других органических соединений. Спектры флуоресценции характеризуются широкой полосой в диапазоне 350–600 нм с максимумом около 450–500 нм, положение которого зависит от происхождения исследуемого вещества [30,31].

Минеральные компоненты ГК могут быть определены методами атомно-абсорбционной, рентгено-флуоресцентной и атомно-эмиссионной спектроскопии. Совокупность современных физико-химических методов анализа позволяет получить обобщённое представление о молекулярной архитектуре гумусовых кислот.

1.3.2 Методы экстракции гуминовых кислот

Из-за значительной изменчивости состава природных гуминовых кислот (ГК) существует множество их разновидностей, а определение и идентификация этих соединений основываются исключительно на применяемых аналитических методах. Общепринято считать, что ГК обладают способностью растворяться в щелочных средах с последующим осаждением при подкислении раствора. Эффективность извлечения ГК в значительной степени определяется условиями экстракции, включая природу и концентрацию реагентов, продолжительность

контакта с торфом, температурный режим, а также соотношение объёмов реагента и твердой фазы (торфа или бурого угля).

На сегодняшний день описано большое количество различных подходов к выделению гуминовых кислот. Наиболее распространёнными являются методы экстракции с использованием щелочей и их солей. Менее популярны способы, основанные на применении органических растворителей, таких как бромацетил, водный диоксан, фурфурол, а также различные амины и аминокислотосодержащие спирты жирного ряда. Эти методы пока недостаточно изучены и основываются на предположении, что все органические компоненты торфа, за исключением ГК, растворимы в бромацетиле. В то же время, считается, что только ГК растворяются в водном диоксане, фурфуроле и других аналогичных растворителях, тогда как остальные составляющие торфа остаются в осадке [32].

Предполагается, что гуминовые кислоты, выделенные с использованием органических растворителей, характеризуются большей чистотой и сохраняют исходную структуру в большей степени по сравнению с экстракцией щелочными растворами. Однако экспериментальные данные [33] свидетельствуют о том, что в диоксане и ацетоне ГК растворяются лишь частично, и при этом одновременно извлекается часть других органических соединений, входящих в состав торфа. В связи с этим применение органических растворителей для выделения ГК из торфяного сырья признаётся нецелесообразным.

1.4 Механизм и функции гуминовых веществ

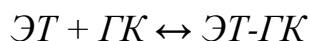
Согласно литературным данным [6, 34], гумусовые кислоты обладают выраженными детоксикационными свойствами, что обуславливает их перспективное использование в составе препаратов, направленных на восстановление почв, загрязнённых нефтепродуктами. Благодаря своей химической природе, они выполняют ряд ключевых биологических функций, включая аккумуляцию питательных веществ и микроэлементов в формах, доступных для растений. Кроме того, гумусовые кислоты демонстрируют высокую способность к удержанию влаги, вовлечению в ионный обмен и образованию устойчивых комплексов с различными классами органических соединений. Их высокая реакционная способность обусловлена наличием карбоксильных, карбонильных и гидроксильных групп, а также конденсированных ароматических фрагментов, что позволяет им вступать в ионные взаимодействия, образовывать донорно-акцепторные связи и активно участвовать в сорбционных процессах.

Ряд исследований [34–36] подчёркивает, что гуматы оказывают как прямое положительное влияние на рост и развитие растений, так и выполняют защитную функцию, снижая степень их повреждаемости под воздействием стрессовых факторов. Несмотря на значительный объём накопленных экспериментальных данных [36], единая концепция механизмов взаимодействия гумусовых веществ с органическими соединениями до настоящего времени отсутствует. В научной литературе чаще всего рассматриваются такие механизмы, как физическая сорбция, основанная на Ван-дер-Ваальсовых и гидрофобных взаимодействиях,

хемосорбция через ионный обмен и водородные связи [21], а также процессы лигандного обмена и донорно-акцепторного взаимодействия.

Согласно данным работы [22], ключевую роль в связывании тяжёлых металлов играют карбоксильные и фенольные группы гумусовых кислот, с образованием как растворимых, так и нерастворимых комплексных соединений — гуматов. Образование малорастворимых гуматов характерно преимущественно для металлов II группы Периодической системы при высоком соотношении металл:ГК. Однако в естественных условиях концентрации ионов металлов, как правило, значительно ниже — менее 1 ммоль/г, что обуславливает формирование преимущественно растворимых форм гуматов [Stevenson, 1985].

Также описывалось [22], что гуминовые кислоты способны снижать токсичность и накопить большинство тяжелых металлов, которые подтверждались во многих литературах (F', 1984; Vymazal, 1984; Gjessing, 1981; Winner, 1985; Buchwalter et al., 1996). Данное явление объясняется снижением равновесной концентрации свободных ионов металлов. Также, гумусовые кислоты оказывают существенное влияние на формы существования органических экотоксикантов (ЭТ) в экосистемах. Связывание ЭТ гумусовыми кислотами равносильно процессу его выведения из свободно растворенного состояния. Это может приводить к изменению равновесия между взвешенной и растворенной формами экотоксикантов. Ниже можно описать связывание экотоксикантов гумусовыми кислотами схематическим уравнением:



Полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) — это класс особоопасных химических соединений, которые оказывают выраженные токсические, канцерогенные и мутагенные воздействия на живые организмы. Этот класс также называют — высокогидрофобными органическими соединениями. За счет своей структуры гумусовые кислоты проявляют активную сорбционную способность по отношению к ПАУ. Это объясняется гидрофобным взаимодействием между ароматическими фрагментами ПАУ и ароматическими структурами гумусовых веществ; образованием π - π комплексов, благодаря чему ПАУ фиксируются на поверхности гумусовых молекул; также гумусовые соединения могут связываться с ПАУ за счет наличия в структуре функциональных групп (карбоксильных, фенольных и пр.), которые могут связывать ПАУ через водородные связи и донорно-акцепторные взаимодействия. Также, сорбция ПАУ может значительно увеличиться при понижении pH среды, что усиливает протонирование функциональных групп гумусовых веществ, способствующие связыванию неполярных соединений [22].

На адсорбирующее свойство органических соединений на гумусовые вещества влияет гидрофобное взаимодействие с ароматическим каркасом [18]. Ароматический каркас, составляющий основу макромолекул ГВ, обуславливает их высокую химическую активность в реакциях с нефтяными углеводородами, тем самым влияя на формы их существования и поведение в окружающей среде. Наибольшую экологическую угрозу представляют полиядерные

полиароматические углеводороды (ПАУ) — соединения с выраженными гидрофобными свойствами, устойчивые к биодеструкции и обладающие высокой токсичностью. Благодаря этим характеристикам ПАУ часто рассматриваются как индикаторы нефтяного загрязнения, отражающие его наличие, распространение и аккумуляцию в природных объектах [16].

Устойчивость комплексов гуминовые вещества — полиароматические углеводороды (ГВ–ПАУ) в природных водных системах в значительной степени определяется параметрами окружающей среды, в частности уровнем pH и ионной силой. В связи с этим, важным направлением является разработка методов, обеспечивающих эффективное выведение данных комплексов из активной водной фазы, что позволит снизить риск вторичного загрязнения [16].

В рамках исследования [16] были изучены углеродсодержащие гуминовые вещества (МГВ), подвергнутые химической модификации алкоксисилильными группами в различных степенях (20%, 50% и 100%). Такие модификаты способны к гидролизу в водной среде с последующим образованием силанольных групп, которые способны к ковалентному связыванию с минеральными поверхностями. Это позволяет рассматривать силанизированные гуминовые вещества в качестве растворимых сорбентов для нефтяных углеводородов.

В качестве модифицирующих агентов были выбраны [16] два органосилана с различной химической природой и сродством к полиароматическим соединениям: 3-аминопропилтриметоксисилан (APTS) и 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTS). Исследования показали, что присутствие МГВ способствует усилению адсорбции пирена на минеральной подложке, причём наибольшая сорбционная способность наблюдалась при использовании модификата с максимальным сродством к пирену — СНР-GPTS100.

Рост эффективности связывания пирена в присутствии СНР-GPTS100 по сравнению с другими модифицированными гуминовыми веществами, вероятно, связан с дополнительными взаимодействиями между π -сопряжённой системой пирена и ароматическими структурами ГВ. Эти взаимодействия усиливаются вследствие снижения электронной плотности ароматических ядер ГВ, вызванного модификацией GPTS по гидроксильным группам.

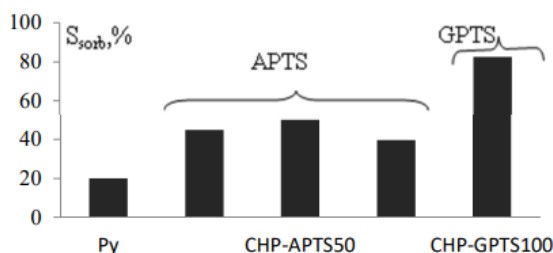


Рисунок 4 – Изменение адсорбционного поглощения пирена на минеральной матрице при концентрации силанизированных ГВ различной модификации 20 мг/л

Результаты экспериментальных исследований [16] (см. рис. 4) указывают на высокую эффективность применения силанизированных гумусовых веществ для иммобилизации растворённых углеводов нефтяного происхождения. Образование устойчивых комплексов с последующей их фиксацией на минеральной матрице способствует не только дезактивации загрязняющих соединений, но и существенно снижает риск повторного поступления токсикантов в водные экосистемы.

Как отмечается в работах [11], гумусовые вещества обладают выраженной адсорбционной способностью, благодаря чему эффективно взаимодействуют с токсичными соединениями, в том числе с ксенобиотиками, формируя стабильные нетоксичные комплексы [37–41], а также способствуют их дальнейшей деструкции [42–44]. Комбинация этих процессов приводит к снижению концентрации свободных форм загрязнителей в окружающей среде, что обуславливает общее уменьшение её токсичности. Детоксифицирующая функция гумусовых веществ рассматривается как ключевая в присутствии загрязняющих агентов.

Помимо этого, гумусовые соединения выполняют важную транспортную функцию, способствуя переносу микро- и макроэлементов из почвенного субстрата в растения. Их способность структурно модифицировать почву, повышать её водопроницаемость и влагоёмкость напрямую влияет на обеспечение растений необходимыми ресурсами для полноценного роста и развития. Благодаря высокому содержанию полярных функциональных групп, таких как карбоксильные и фенольные, гумусовые вещества проявляют значительную гидрофильность, формируя водородные связи с молекулами воды. Это, в свою очередь, обуславливает их коллоидную природу и способность удерживать влагу в почве, повышая её водоудерживающую способность и улучшая питательный режим для растений [16].

С конца XX века активно проводятся исследования, демонстрирующие зависимость уровня токсичности гербицидов в почвенных и водных экосистемах от содержания органического вещества [45–50]. Так, Кулик и Горовая [51] установили эффект ослабления ингибирующего действия симазина — гербицида из группы сим-триазинов — при внесении гумата натрия в среду, в которой культивировались поврежденные гербицидом растения. Было показано, что при совместном внесении симазина и гумата натрия сухая масса корней ячменя достигала 87% от контрольных значений, тогда как при внесении одного лишь симазина уровень угнетения составлял до 50%. Кроме того, при аналогичном подходе было достигнуто полное устранение фитотоксичности симазина по отношению к растениям гороха, а также зафиксирована выраженная стимуляция роста: сухая масса корней гороха достигала 166% по отношению к контролю, в то время как при действии одного симазина — лишь 86%.

С другой стороны, рядом исследований установлено, что гуминовые вещества также могут катализировать разложение некоторых органических загрязняющих соединений (в данной работе не рассматриваются процессы, связанные с микробиологической активностью, индуцированной ГВ). Так, химический гидролиз, представляющий собой начальную стадию разложения

большинства ксенобиотиков, может быть ускорен при участии ГВ [42, 52-53]. Кроме того, ГВ способны усиливать фотодеструкцию — механизм разложения полиядерных ароматических углеводородов, хлорсодержащих ароматических соединений, фенолов и ряда пестицидов [54]. Новейшие данные также свидетельствуют о катализирующей роли ГВ в реакциях конденсации карбонильных соединений с алифатическими кислотами, в частности в реакциях Кневенагеля и Кляйзена–Шмидта [44].

1.5 Интегративное применение гуминовых кислот в сельском хозяйстве и восстановлении нефтезагрязнённых экосистем

Как показано в исследованиях [20, 83], гуминовые вещества играют важную роль как источник энергии для почвенной микрофлоры, особенно для тех организмов, которые не способны к фотосинтезу и вынуждены использовать углеродные соединения, содержащиеся в почве, в качестве альтернативного энергетического субстрата. Химическая энергия, заключённая в углеродных связях гумусовых соединений, используется почвенными организмами — от водорослей и грибов до микориз и простейших — для осуществления жизненно важных метаболических процессов, тем самым способствуя поддержанию плодородия и оздоровлению почвенного покрова. Бактерии, в частности, выделяют органические кислоты, способствующие мобилизации труднорастворимых минеральных соединений, а также продуцируют полисахариды, играющие ключевую роль в формировании устойчивой почвенной структуры.

В рамках процессов естественной биодеструкции нефтяных загрязнителей гуминовые вещества проявляют высокую устойчивость к разложению и обладают выраженной кинетической стабильностью, формируясь в результате спонтанного взаимодействия продуктов распада биомолекул с компонентами абиотической среды [16].

Одной из критически важных функций гумусовых веществ является их способность аккумулировать и удерживать влагу: за счёт развитой поверхности и наличия заряженных функциональных групп они выступают в роли своеобразных губок, способных удерживать воду в объёмах, в несколько раз превышающих их собственный. Это обеспечивает создание благоприятных условий для водного баланса растений и способствует удержанию влаги в корнеобитаемой зоне. Помимо гидрофильности, гумусовые кислоты напрямую и опосредованно влияют на физиологию растений, включая активизацию метаболических процессов после проникновения макромолекул в растительные клетки [7].

К числу наиболее заметных эффектов относится усиленное поглощение растениями макроэлементов — азота, фосфора и калия, что позволяет существенно снизить потребность в минеральных удобрениях. При этом гуминовые соединения уменьшают миграцию и потери питательных веществ за счёт образования устойчивых комплексов, предотвращающих вымывание и улетучивание. Также установлено, что предварительная обработка семян

гуминовыми кислотами или фульвокислотами повышает их всхожесть и ускоряет прорастание, что обусловлено усилением митотической активности. Концентрации, способствующие максимальному эффекту, варьируются от 20 до 100 мг/л. Внесение гумусовых соединений в почву оказывает стимулирующее влияние преимущественно на корневую систему, усиливая развитие и закладку корней в большей степени, чем надземной части растений [6,7].

В контролируемых экспериментах применение фульвокислот в концентрации 10–100 мг/л приводило к увеличению массы корней до 50 % по сравнению с контрольными образцами, особенно при совместном использовании с гуминовыми кислотами и питательными веществами. Однако при чрезмерных концентрациях может наблюдаться противоположный эффект, поэтому оптимальные дозировки имеют решающее значение. Внекорневое применение гуминовых и фульвокислот в сочетании с микроэлементами также способствует повышению урожайности, улучшая физиологическое состояние растений и усиливая фотосинтетическую активность. Повышенное содержание углеводов в надземных частях способствует их транспортировке в корневую зону, где они служат субстратом для ризосферных микроорганизмов. Эффективные концентрации при листовой подкормке не превышают 50 мг сухого вещества на литр раствора. Исследования показывают, что внекорневые удобрения с гуминовыми веществами и элементами питания в 1,5–5 раз эффективнее аналогичных почвенных подкормок [24].

Таким образом, согласно литературным источникам [21,55], гумусовые вещества выполняют широкий спектр функций, обеспечивая устойчивость агроэкосистем, повышая биологическую активность почвы и способствуя адаптации растений к стрессовым условиям.

Таблица 1 – Основные функции гуминовых веществ

Механизм действия	Описание эффекта
Сорбция углеводов	Связывание нефтепродуктов и ПАВ за счет ароматических и алифатических функциональных групп, превращая их либо в неусвояемые компоненты, предотвращая их поглощение растениями, либо в менее токсичные соединения.
Комплексообразование с тяжелыми металлами	Хелатирование ионов металлов в малотоксичные формы.
Стимуляция микробиоты	Увеличение численности и активности нефтеразлагающих микроорганизмов (Rhizobium, Azotobacter, Pseudomonas)
Регенерация структуры почвы	Восстановление водно-физических свойств, агрегации, пористости почвы; укрепление структуры почвы и улучшение водопроницаемости, что уменьшает эрозию почвы; ГВ имеют способность уменьшения концентрации солей в почве, что повышает ее устойчивость к засолению.

Повышение подвижности ионов микроэлементов	Перевод микроэлементов в биодоступные формы для дальнейшего их связывания гуминовыми веществами; ГВ богат питательными веществами, являются легкоусвояемыми растениями; увеличение способности удерживания влаги.
Снижение токсичности	Понижение подвижности токсикантов, блокировка их воздействия на окружающую среду
Улучшение условий роста растений	Облегчение прорастания и развития растений в постконтаминированной почве; ГВ за счет улучшения питательности почвы и стимуляций роста растений повышает урожайность; повышение качества продуктов по причине улучшения питательной ценности и вкусовых качеств.

1.6 Карбонизированная рисовая шелуха: биочар, биоуголь

Загрязнение почв нефтяными углеводородами остаётся одной из наиболее актуальных экологических проблем. Одним из возможных путей её решения является компостирование, которое рассматривается как экономически оправданная технология утилизации органических отходов и реабилитации загрязнённых территорий. Однако эффективность данного подхода ограничивается низкой скоростью естественной биоремедиации, что, в свою очередь, обуславливает повышенную фитотоксичность обработанных почв [56-58].

Учитывая способность биогазовой суспензии обогащать почву макро- и микроэлементами, а также активизировать почвенную микробиоту, объектом исследования стало определение её влияния на процессы восстановления нефтезагрязнённых почв в условиях компостирования. Согласно полученным данным, применение биогазовой суспензии способствует ускорению гумификации органических соединений, особенно гуминовых кислот, а также увеличению зрелости компоста.

Выявлено [59], что биочар обладает значительной адсорбционной способностью благодаря развитой микропористой структуре и наличию функциональных групп. Новые технологии как пиролиз рисовой шелухи позволяют получить высокопористый продукт, который легко связывает тяжелые металлы и углеводороды. Авторы [59] при пиролизе сырья подобрали эффективные параметры, при которых удельная поверхность биочара увеличилась с 135 до 398 м²·г⁻¹, то есть практически в 3 раза. Биочар [60] характеризуется высокой степенью ароматичности, тем самым определяя ее стабильность в почве. Высокое соотношение углерода:азота в составе биочара 34,1 также способствует иммобилизации азота и, как следствие, снижение выбросов парниковых газов и увеличению содержания органического углерода в почве. А кремний в элементном составе сырья определяет высокое содержание золы в биоугле. Биоуголь способен сорбировать тяжелые металлы в

нефтезагрязненной почве через осаждение, комплексообразование, электростатическое притяжение и обмен катионов от неорганических к органическим состояниям, которые изменяют подвижность и биодоступность металлов.

Результаты, полученные с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), показали, что ключевыми механизмами связывания тяжёлых металлов в системе «почва–биоуголь» являются процессы комплексообразования и адсорбции, происходящие за счёт функциональных групп — гидроксильных, карбонильных и карбоксильных [58]. Дополнительно, сканирующая электронная микроскопия (SEM) подтвердила, что внесение биогазовой суспензии приводит к изменению состава гумусовых веществ и оптимизации содержания питательных элементов, что выражается в снижении фитотоксичности почвы. Таким образом, биогазовая суспензия демонстрирует потенциал в качестве биологически активного компонента, способствующего эффективной реабилитации нефтезагрязнённых почв при компостировании. Метод отличается низкими затратами и высокой экологической обоснованностью.

Кроме того, особое значение в процессе восстановления нарушенных почв играет комплексообразование тяжёлых металлов с гумусовыми соединениями, что напрямую влияет на биодоступность микроэлементов, включая ионы свинца. В исследовании [61] метод конкурентного обмена лигандов был применён для количественной оценки способности гуминовых кислот и их аналогов к сорбции Pb^{2+} . В качестве конкурентного лиганда использовался 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (PAR), на основе которого были построены изотермы сорбции, позволяющие более точно оценить связывающую способность гумусовых веществ.

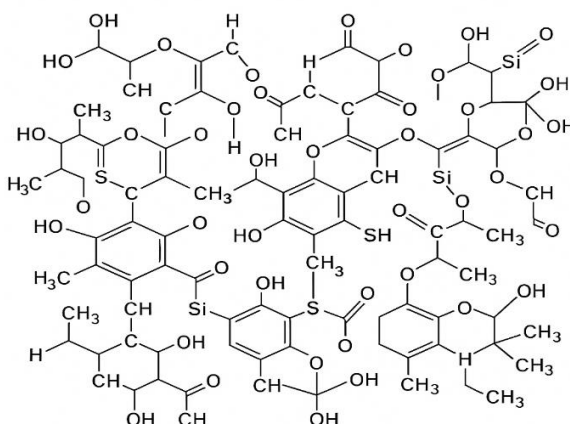


Рисунок 5 - Гипотетическая структура биоугля из рисовой шелухи

Авторы [62] провели полевое исследование в Нигерии, направленное на оценку воздействия биочара, полученного из кукурузных початков и рисовой шелухи, на параметры плодородия почвы и урожайность различных культур. Особое внимание уделялось эффекту улучшения водоудерживающей

способности, катионообменной ёмкости (СЕС) и микробного разнообразия почв. Результаты продемонстрировали статистически значимое повышение агрономической продуктивности, особенно на ранее истощённых почвах, что подчёркивает потенциал биочара в качестве средства биостимуляции и рекультивации.

Авторы [63] исследовали термохимические характеристики и модификации биочара, полученного из рисовой шелухи, а также его применение в природоохранных технологиях. Существенное увеличение площади поверхности и микропористого объема наблюдалось при активации щелочью по сравнению с активацией кислотой, в то время как пропитка металлом вызывала уменьшение площади поверхности. Показано, что модифицированный биочар может значительно снижать подвижность загрязнителей за счёт комплекса механизмов, включая хемосорбцию и комплексообразование с карбоксильными и фенольными группами.

В обзорной статье [64] сравнивается эффективность биочаров различного происхождения — растительного (включая рисовую шелуху) и животного — при удалении токсичных элементов из почвы и воды. Авторы подчёркивают высокую сорбционную способность растительного биочара и его доступность, особенно в условиях ограниченных ресурсов. Показано, что рисовая шелуха, пройдя процесс пиролиза, образует биочар с высокой удельной поверхностью и наличием функциональных групп, способствующих связыванию тяжелых металлов и нефтепродуктов, снижая их подвижность и биодоступность.

Статья представляет [65] собой обзор применения биочара как устойчивого средства реабилитации почв, загрязнённых нефтяными углеводородами. Подробно рассмотрены механизмы действия биочара: от повышения аэрации и влагозадержания до стимуляции роста микробиоты и усиления окислительно-восстановительных процессов. Особое внимание уделено графитовой структуре карбонизированного биочара, повышающей его каталитические и сорбционные свойства. Авторы подчёркивают потенциал биочара как компонента экосистемных восстановительных практик.

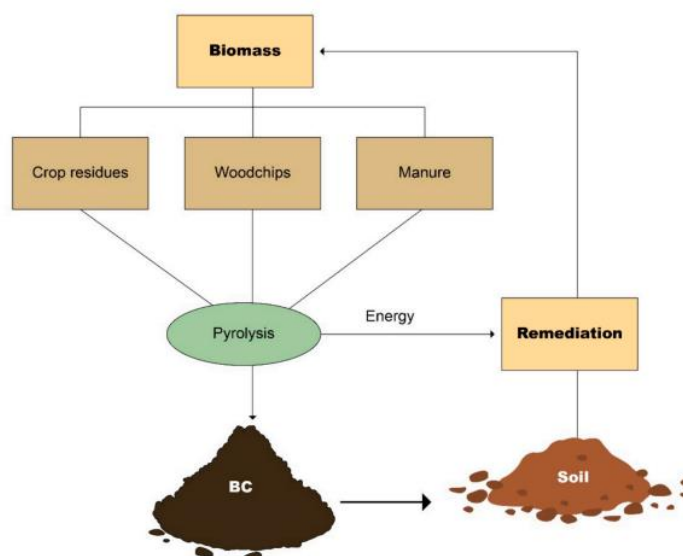


Рисунок 6 – Схематическая иллюстрация управления отходами биомассы и ремедиация почв [66]

Таблица 2 - Применение биоугля (БУ) в обработке почвы, загрязнённой нефтепродуктами [66]

Материал БУ	Виды нефтепродуктов	Матрица	Роль БУ	Процесс	Ссылки
Биотвёрдый БУ (900 °C)	Общие нефтяные углеводороды	Почва	Снижение уровня ТПУ на 57 %. Уменьшение токсических эффектов почвы.	Биоремедиация и механизм сорбции.	(Dike et al., 2022)
БУ из мангровых растений (600 °C)	ПАУ	Почва	Почва с добавлением БУ увеличила сорбционную способность ПАУ на 28,3 %.	Обработка БУ снизила уровень ПАУ в тканях растений и повысила эффективность анаэробного удаления ПАУ. Комбинация удобрений и БУ усилила биологическое разложение нефтепродуктов.	(Jia et al., 2020)
БУ из сосны (900 °C) + удобрение	Тяжёлая сырая нефть	Поверхностная почва	БУ повысил биodeградируемость нефтепродуктов.	Комбинация удобрений и БУ усилила биологическое разложение нефтепродуктов.	(Mukome et al., 2020)
БУ (5 %) + Компост (5 %) + Остатки грибов Кукурузная солома	15 ПАУ по списку ЕРА США	Сельскохозяйственная почва	БУ повысил скорость снижения ПАУ на 3,4 %. БУ + компост снизил скорость удаления ПАУ на 5 %. + остатки грибов увеличили скорость удаления ПАУ на 11,6 %. + кукурузная солома	Иммобилизация. Усиление деградации генов ПАУ и повышение уровня растворённого органического углерода (DOC).	(Bao et al., 2020)

			повысила скорость удаления ПАУ на 14,8 %		
БУ из мискантуса (600 °C)	8 ПАУ	Сельскохозяйственная почва	БУ снизил концентрацию ПАУ на 60 % - 84 %	Механизм адсорбции. БУ проявил большую эффективность в снижении извлекаемости металлов.	(Janus et al., 2020)
БУ из сахарного тростника (550 °C) Угеа Рамнолипид (РЛ)	Сырая нефть	Заболоченная почва	БУ + N + РЛ снизили 81 % уровня нефтепродуктов в почве, улучшили разложение лёгких и тяжёлых алифатических компонентов. БУ усилил адсорбцию ароматических компонентов.	Усиленная адсорбция ароматических компонентов. РЛ + N усилили биodeградируемость.	(Wei et al., 2020a)
БУ из рисовой шелухи (450 °C), аэробное компостирование, иммобилизация компостных грибов на БУ из рисовой шелухи (500 °C)	Тяжёлая нефть Загрязнитель и дизельного топлива	Почва с ПНУ Почва, загрязнённая дизельным топливом	Дозировка БУ 15 мас.% и комбинированный эффект О2 обогатили компостирование, удалив 73,9 % тяжёлой нефти из загрязнённой почвы. Система инкапсуляции БУ/компостных грибов достигла оптимальной эффективности удаления дизеля на уровне 64 % в почве, загрязнённой дизелем	Механизм компостирования на основе БУ. БУ усиливает доступность функциональных микробов на геномном уровне. Подход с иммобилизацией повысил способность организмов (Fusarium и Penicillium) удалять загрязнители дизельного топлива.	(Lv et al., 2023b) (Yin et al., 2023)

БУ из рисовой соломой (600 °C)	ПАУ	Почва с ПАУ	БУ из рисовой соломой способствовал биологической деградации ПАУ в почве, загрязнённой растениями для приготовления пищи, и достиг эффективности удаления 58,8 %	Биологическая деградация ПАУ	(Zhang et al., 2020a)
БУ, легированный Fe/N (550 °C)	ПАУ	Почва с ПАУ	БУ, легированный Fe/N, проявил исключительные адсорбционные и каталитические функции в отношении алканов и ПАУ с оптимальной эффективностью окисления нефтепродуктов на уровне около 96,88 %	Гидроксильная группа, сформированная на поверхности БУ путём инициирования H ₂ O ₂ , запускает окисление алканов и ПАУ в загрязнённых образцах почвы. Алканы и ПАУ адсорбируются на поверхности БУ через гидрофобные и π-π взаимодействия в высокоэффективном окислительном механизме.	(Li et al., 2022a)

2 Методология

2.1 Реагенты и растворители

Стиромаль, представляющий собой сополимер малеинового ангидрида и стирола, синтезированный в НПО «КАУСТИК» (г. Стерлитамак), подвергался очистке посредством сублимации (для удаления мономерных остатков), а затем переосаждения из раствора в циклогексане в петролейный эфир. Содержание ангидридных групп в образце составляло 44,7%, молекулярная масса — 40 000 Да. Температура плавления материала зафиксирована на уровне 250 °С.

Гуминовая кислота, крупнейшая подгруппа гумусовых кислот, растворяется в щелочных растворах и не растворима в кислых средах. Препарат гуминовой кислоты (НА, № 53680) был приобретён в компании Sigma-Aldrich. Температура плавления превышает 300 °С, а растворимость в воде составляет 33,3 мг/мл.

Моноолеат полиоксиэтиленсорбитана (Твин-80) (№8.22187) был приобретен от Sigma-Aldrich для синтеза гидрогеля. Плотность ($d_{20^{\circ}\text{C}/4^{\circ}\text{C}}$): 1,060–1,090, число омыления: 45–55, гидроксильное число: 65–80.

Биоуголь (биочар), использованный в исследовании, был предоставлен Научным Производственно-Техническим Центром «ЖАЛЫН» (ТОО «НПТЦ «ЖАЛЫН», г. Алматы, Казахстан). Биочар представлял собой углеродный сорбционный материал, полученный методом термического пиролиза биомассы без доступа кислорода. Материал обладает развитой микропористой структурой, высокой удельной поверхностью и наличием активных функциональных групп, таких как гидроксильные, карбоксильные и фенольные. Биоуголь эффективно адсорбирует органические загрязнители и тяжёлые металлы, способствует улучшению структуры почвы и активизации микробиоты.

Серная кислота применялась в качестве катализатора без дополнительной очистки. Температура её кипения составляет 337 °С.

Растворитель N,N-Диметилацетамид подвергался предварительной обработке: его встряхивали с гидроксидом калия (KOH) и перегоняли с использованием оксида бария (BaO). Температура кипения N,N-диметилацетамида при нормальных условиях равна 165 °С. По токсикологическим характеристикам вещество классифицируется как слаботоксичное ($\text{LD}_{50} = 4,2 \text{ г/кг}$), с предельно допустимой концентрацией в рабочей зоне 1 мг/м³ [67,68].

2.2 Методика синтеза гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и гуминовой кислоты

В трёхгорлую колбу, оснащённую механической мешалкой, обратным холодильником, контактным термометром и штуцером для ввода реагентов, загружают 0,005 моль сополимера и 15 мл диметилацетамида в качестве растворителя. После полного растворения полимера в реакционную смесь вводят 0,4 мл концентрированной серной кислоты и 0,0025 моль гуминовой кислоты.

Реакция проводится при температуре 110 °С в течение 2 часов, при постоянном перемешивании. Температурный режим обеспечивается с использованием масляной бани, нагреваемой электроплиткой, и контролируется с помощью контактного термометра.

По истечении указанного времени в реакционную среду добавляют 0,005 моль поверхностно-активного вещества (Твин-80), после чего синтез продолжают при той же температуре (110 °С) в течение дополнительных 2 часов.

По завершении синтеза полученный полимер осаждают в 5% раствор гидроксида калия в этаноле. Образовавшийся осадок отделяют фильтрованием и сушат при температуре 50 °С в вакууме до достижения постоянной массы

2.3 Исследование физико-химических характеристик биоактивного гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола и гуминовой кислоты

Элементный состав (CHON) сублимированных образцов гуминовых кислот и их полимерных производных (в диапазоне 0,4–1 мг) определялся с использованием автоматического элементного анализатора Fisson E.A. 1.04 Carbograph. Обработка и регистрация результатов проводились с применением программного обеспечения Eager 200. В отличие от традиционного подхода, массовая доля кислорода определялась напрямую, без расчёта методом вычитания суммы других элементов.

Для инфракрасного анализа образцы реагентов предварительно измельчались с бромидом калия (KBr) и подвергались прессованию в вакууме в течение 10 минут до получения прозрачных таблеток. Полученные гранулы исследовались методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) на спектрометре Bruker ALPHA.

Термические характеристики биоактивных полимеров оценивались с применением термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводились в воздушной среде в диапазоне температур от 0 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин с использованием прибора TGA/DSC1 STAR (Mettler Toledo).

2.4 Анализ структур реагентов и продуктов методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье

Регистрация инфракрасных спектров проводилась с использованием ИК-Фурье-спектрометра Brucker ALPHA, оснащённого аттенюированным отражающим модулем Platinum ATR с алмазным кристаллом. Анализ выполнялся при температуре 22 °С. Для исследования использовали предварительно измельчённые образцы исходных реагентов и продуктов синтеза, которые наносили на рабочую поверхность кристалла и фиксировали прижимным механизмом модуля. Спектры регистрировались в виде спрессованных таблеток без дополнительной подготовки образцов.

2.5 Методика определения степени набухания гидрогеля

Навески высушенного гидрогеля массой примерно 0,4 г помещались в ёмкости с 100 мл различных растворов и выдерживались в течение 24 часов для достижения равновесной степени набухания (α). Испытания проводились в четырёх типах сред: нейтральной (дистиллированная вода), кислой (1 М раствор соляной кислоты), щелочной (0,001 М раствор гидроксида натрия), а также в водной вытяжке из нефтезагрязнённой почвы. Для повышения достоверности результатов каждый опыт проводился в трёх параллельных повторностях для каждого раствора.

По завершении набухания образцы гидрогеля отфильтровывались через лабораторное сито и взвешивались на аналитических весах. Равновесная степень набухания рассчитывалась по формуле:

$$\alpha = \frac{m^1 - m^0}{m^0} \quad (1)$$

где: α — степень набухания, г/г (количество жидкости, поглощённой на 1 г сухого гидрогеля);
 m_1 — масса гидрогеля после набухания, г;
 m_0 — масса исходного сухого образца, г.

2.6 Анализ проб почвы с пруда-испарителя ТОО «АНПЗ»

Пробы почв были отобраны с 1 по 4 сектор с береговой линии и со дна пруда-испарителя (рисунок 5.6, таблица 3). Пруд, высушенный с большим количеством трав и растений (сектор 2, рекультивированная почва), с незначительной растительностью (сектор 1,3), почва влажная с запахом (сектор 4, нереккультивированная).

Таблица 3 - Описание секторов пруда испарителя ТОО “Атырауский НПЗ”

№пробы	Проба почвы
1	Почва 1 сектора с береговой линии ПИ, рекультивированная
2	Проба с 1-го сектора со дна ПИ рекультивированная. Пруд, высушенный с незначительной растительностью
3	Почва 2 сектора с береговой линии ПИ, рекультивированная
4	Проба со 2-го сектора ПИ со дна, рекультивированная. Пруд, высушенный с большим количеством трав и растений
5	Проба с 3-го сектора ПИ с береговой линии, нереккультивированная
6	Почва 3 сектора со дна ПИ, нереккультивированная. Растительность имеется. 3-й сектор соединен с 4-м сектором ПИ.
7	Проба с 4-го сектора ПИ с береговой линии нереккультивированная. Почва влажная с запахом
8	Проба с 4-го сектора ПИ со дна, нереккультивированная. Почва темного цвета со специфическим запахом.



сектор № 1 после рекультивации



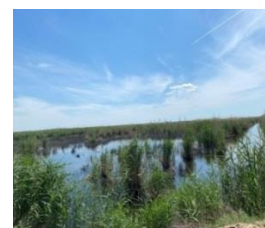
сектор №2 после рекультивации



сектор №3 , почвы
нерекультивированные



граница полей-
испарения ТОО
«АНПЗ»



сектор №4, почвы
нерекультивированные

Рисунок 7 - Пруд- испаритель ТОО «Атырауский НПЗ»



Рисунок 8 – Отбор проб почвы

2.7 Методика обработки почвы

Пробу почвы предварительно высушивали при комнатной температуре до достижения воздушно-сухого состояния. После этого механические включения (неразложившиеся корни, растительные остатки, камни и пр.) удаляли вручную. Образец измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с размером ячеек менее 1 мм. Из подготовленного материала отбирали навеску массой 900 ± 1 г, которую дополнительно выдерживали на воздухе до постоянной массы, а затем делили на три равные части.

К воздушно-сухому образцу почвы вносили раствор водорастворимого полимера в концентрации 0,1–1,0 мас.%. Полученную смесь тщательно перемешивали с использованием электрической мешалки в течение 30 минут,

после чего равномерно распределяли тонким слоем и оставляли на 24 часа при комнатной температуре для контакта.

После обработки высушенную пробу повторно просеивали через сито с размером ячеек менее 1 мм, а затем определяли содержание нефтепродуктов согласно методике ПНД Ф 16.1.41-04.

2.8 Определение нефтепродуктов в почве

Определение содержания нефтепродуктов в почвенных образцах проводили гравиметрическим методом в соответствии с методикой ПНД Ф 16.1.41-04. Из предварительно высушенной при комнатной температуре почвы отбирали две навески массой 30–100 г (в зависимости от предполагаемой концентрации загрязнения). Экстракцию нефтепродуктов осуществляли хлороформом в объёме 10–15 см³ на навеску, до получения бесцветного экстракта в последней порции. Каждая стадия экстракции проводилась в течение 5–10 минут.

Полученные экстракты фильтровали через бумажный фильтр «красная лента» в коническую колбу. Остаток почвы промывали дополнительно 5 см³ хлороформа. Объединённые экстракты упаривали до сухого остатка в вытяжном шкафу на водяной бане или удаляли растворитель методом дистилляции. После испарения хлороформа остаток растворяли в 5–10 см³ гексана, который далее очищали путём пропускания через хроматографическую колонку для удаления полярных примесей.

Гексан испаряли в токе воздуха при комнатной температуре. После полного удаления растворителя стаканчики с остатком взвешивали на аналитических весах, выдерживали в лабораторных условиях в течение 30 минут и повторно взвешивали. Процедуру взвешивания повторяли до достижения постоянной массы. Каждое определение проводили не менее чем в трёх повторностях, после чего рассчитывали среднее значение.

2.9 Методика приготовления водной вытяжки

Навески почвы массой по 30,0 г с допустимой погрешностью $\pm 0,1$ г помещали в конические колбы. К каждой пробе добавляли 150 см³ дистиллированной воды, отмеренной с использованием градуированного цилиндра. Смесь перемешивали в течение 3 минут с применением механической мешалки, после чего оставляли на 5 минут для отстаивания. Полученную водную вытяжку фильтровали.

В отфильтрованных вытяжках проводили измерения значений водородного показателя (pH), электропроводности, а также определяли концентрации основных анионов.

2.10 Методика капсулирования семян гидрогелем на основе гуминовой кислоты

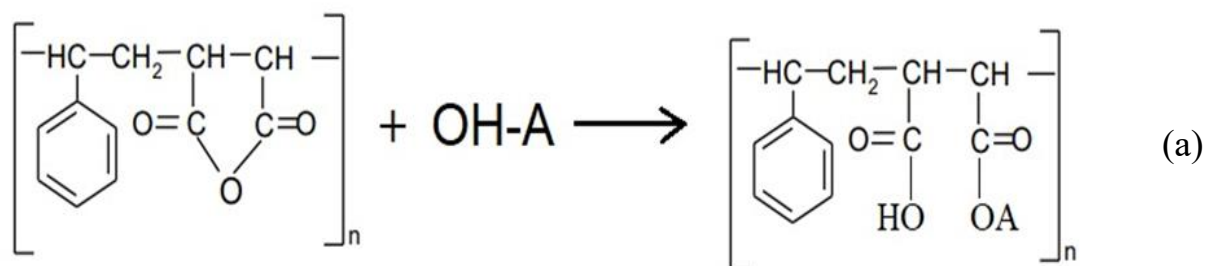
Перед проведением посевных работ семена травянистых бобовых растений (люцерны и эспарцета) подвергали обработке полимерной формой гуминовой кислоты. Для этого предварительно готовили 0,0025 %-ный водный раствор гидрогеля, в который помещали семенной материал на 3 часа. Обработка почвенного субстрата проводилась путём внесения 0,1 %-ного раствора органоминерального удобрения. После обработки почвы осуществляли высев ранее обработанных семян.

3 Результаты и обсуждение

3.1 Синтез водорастворимого полимера - гидрогеля

Разработка полимерных систем, предназначенных для стимуляции роста и развития растений, требует учёта ряда ключевых параметров: стабильности полученного препарата при хранении, возможности его применения в виде водных растворов, а также пролонгированного действия, обеспечиваемого контролируемым и постепенным высвобождением биологически активного вещества. В связи с этим при синтезе биоактивных полимеров особое значение имеет гидролитическая устойчивость химических связей, связывающих биологически активное вещество с полимерной матрицей. Желательно, чтобы скорость высвобождения активного компонента коррелировала со скоростью его включения в метаболические процессы растения. Этим требованиям отвечает сложноэфирная связь, образующаяся в результате реакции этерификации, которая хорошо изучена и способна к расщеплению как при химическом, так и при ферментативном гидролизе [69].

Синтез основан на реакции каталитической этерификации сополимера малеинового ангидрида и стирола с гуминовой кислотой. Этерификация была выбрана как основной механизм связывания в силу широкого распространения гидроксильных групп в структуре гумусовых веществ, что делает их удобной мишенью для химической модификации [70]. В качестве полимерной основы выбран сополимер малеинового ангидрида и стирола, обеспечивающий необходимую структурную стабильность и позволяющий реализовать механизм замедленного, регулируемого выхода биологически активного вещества.



где А – остаток гуминовой кислоты

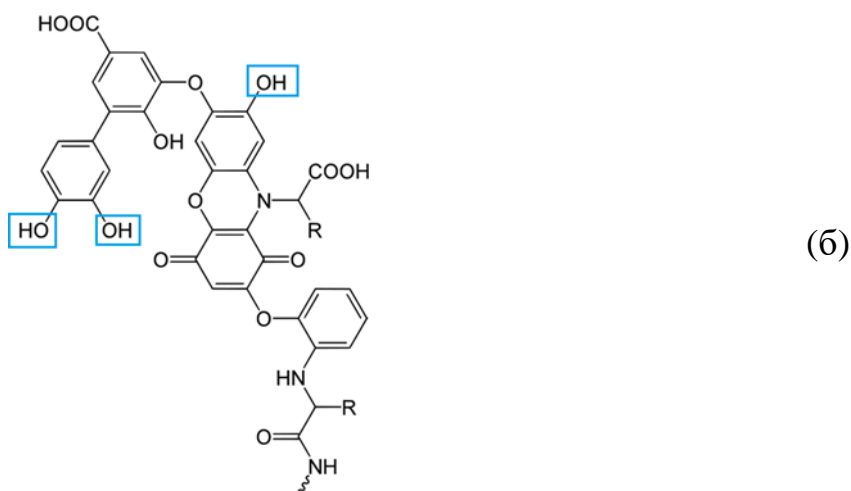


Рисунок 9 – Схема реакции сополимера стирола и малеинового ангидрида с гуминовой кислотой (а); гипотетическая структурная формула гуминовой кислоты (б)

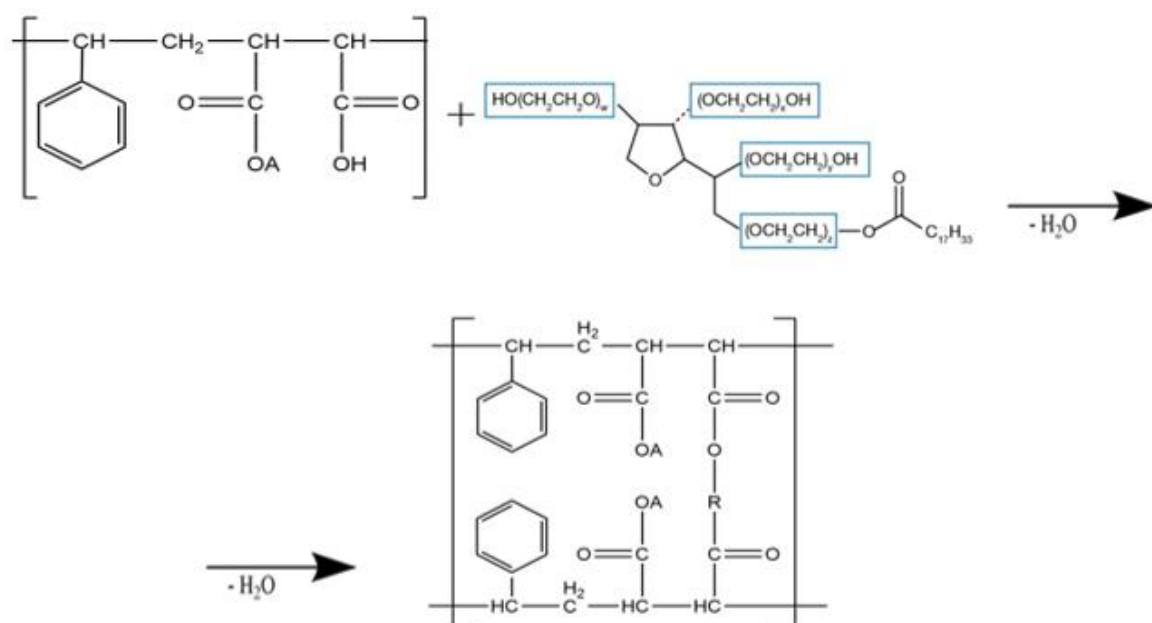


Рисунок 10 – Схема реакции полученного полимера с моноолеат полиоксиэтиленсорбитаном (Твин-80)

3.2 Исследование и доказательство структуры исходных реагентов и полученного гидрогеля

3.2.1 ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия является одним из основных инструментов анализа твердофазных материалов, которой является гуминовая кислота. Были сняты ИК-спектры гуминовой кислоты, сополимера стирола и малеинового ангидрида, водорастворимого полимера и гидрогеля которые приведены на рисунках 11-13.

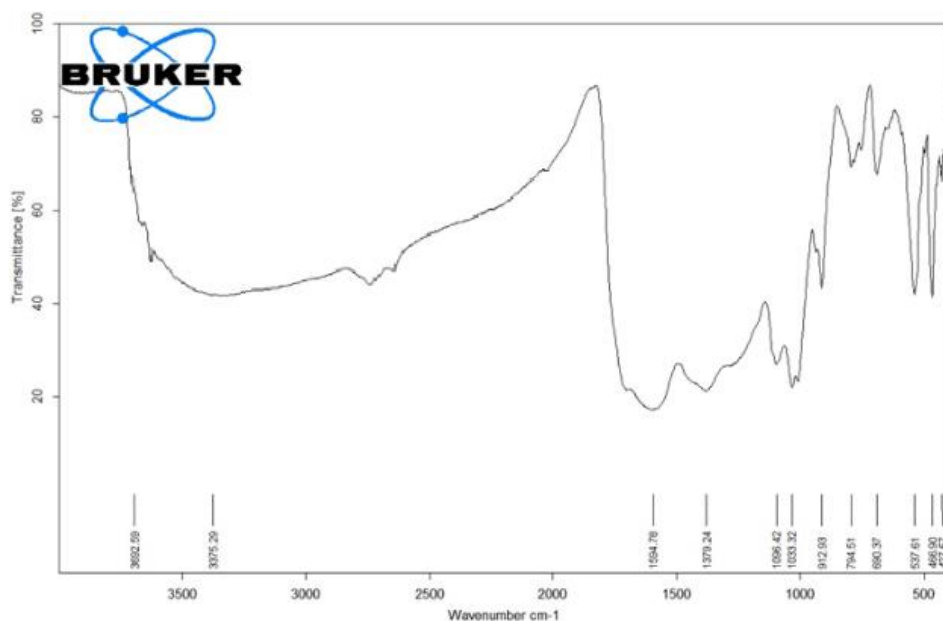


Рисунок 11 – ИК-спектр гуминовой кислоты

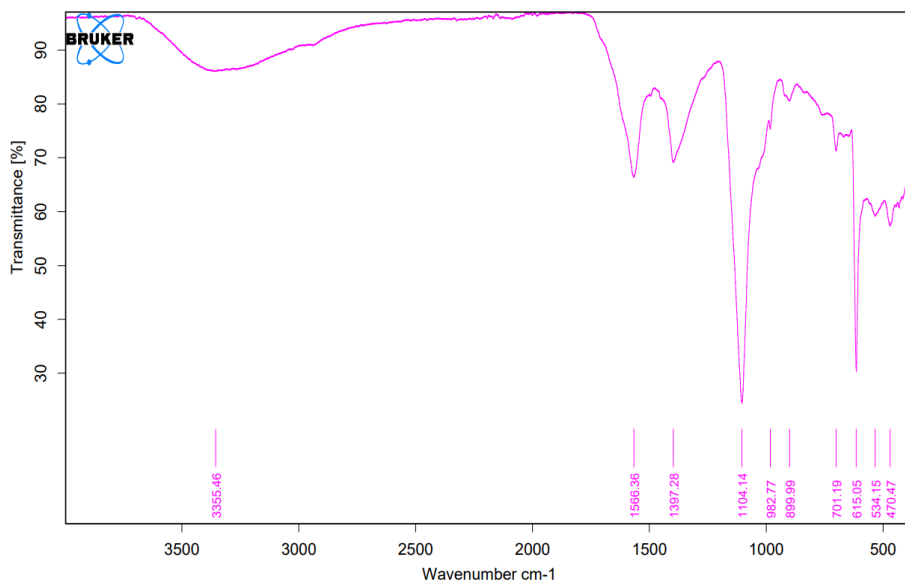


Рисунок 12 – ИК-спектр водорастворимого полимера на основе гуминовой кислоты

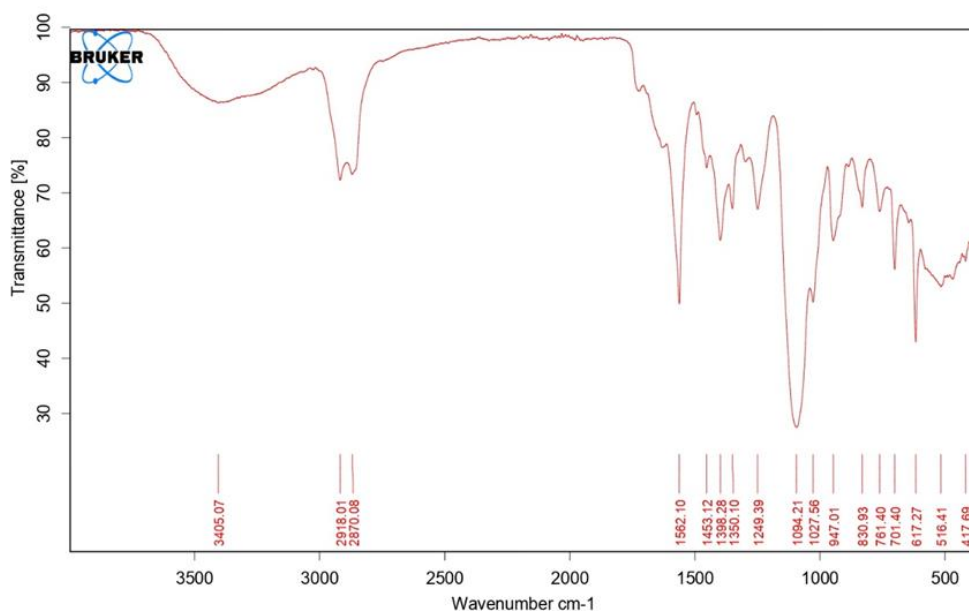


Рисунок 13 – ИК-спектр гидрогеля на основе гуминовой кислоты

Благодаря наличию различных функциональных групп инфракрасные (ИК) спектры гуминовых кислот характеризуются множеством интенсивных полос поглощения (рис. 11). В спектре наблюдается широкая полоса в диапазоне $3600\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных (--OH) групп. Плечо при $\sim 2940\text{ см}^{-1}$ соответствует алифатическим валентным колебаниям C--H в метильных и метиленовых фрагментах (--CH_3 , $\text{--CH}_2\text{--}$).

Гуминовая кислота демонстрирует выраженные пики в области 1700 см^{-1} , характерные для карбоксильных групп, а также в диапазоне $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, что указывает на присутствие ароматических структур. Высокая интенсивность полос в районе 2950 и 2864 см^{-1} дополнительно подтверждает наличие алифатических цепей. Сигналы в диапазоне $1400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к фенольным и спиртовым группам.

Сравнительный анализ ИК-спектров исходных соединений и продуктов синтеза (рис. 12, 13) показал, что в результате этерификации происходит существенное снижение интенсивности полос, соответствующих гидроксильным и карбоксильным группам, что свидетельствует о вовлечении данных функциональных групп в химическое взаимодействие.

Появление новой полосы поглощения при 1567 см^{-1} подтверждает образование карбоксилат-ионов, что служит доказательством успешной этерификации гуминовой кислоты (рис. 13).

Кроме того, на спектре полученного гидрогеля (рис. 14) отмечается снижение интенсивности полос в диапазоне $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерных для гидроксильных групп Твина-80, а также возникновение новых полос при 2918 и 2870 см^{-1} , соответствующих алифатическим C--H колебаниям, что указывает на интеграцию алифатических фрагментов в структуру. Дополнительная полоса в области $1610\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ также связана с присутствием карбоксилат-ионов, образующихся в ходе реакции этерификации.

3.2.2 Термогравиметрический анализ и Дифференциальная сканирующая калориметрия

В процессе проведения ДСК-анализа образец полимерного материала подвергается нагреванию или охлаждению с заданной постоянной скоростью, при этом регистрируется тепловой поток, сопровождающий эти процессы. Получаемая термограмма отражает зависимость теплового эффекта от температуры, что позволяет идентифицировать различные термические переходы, такие как стеклование, плавление и кристаллизация.

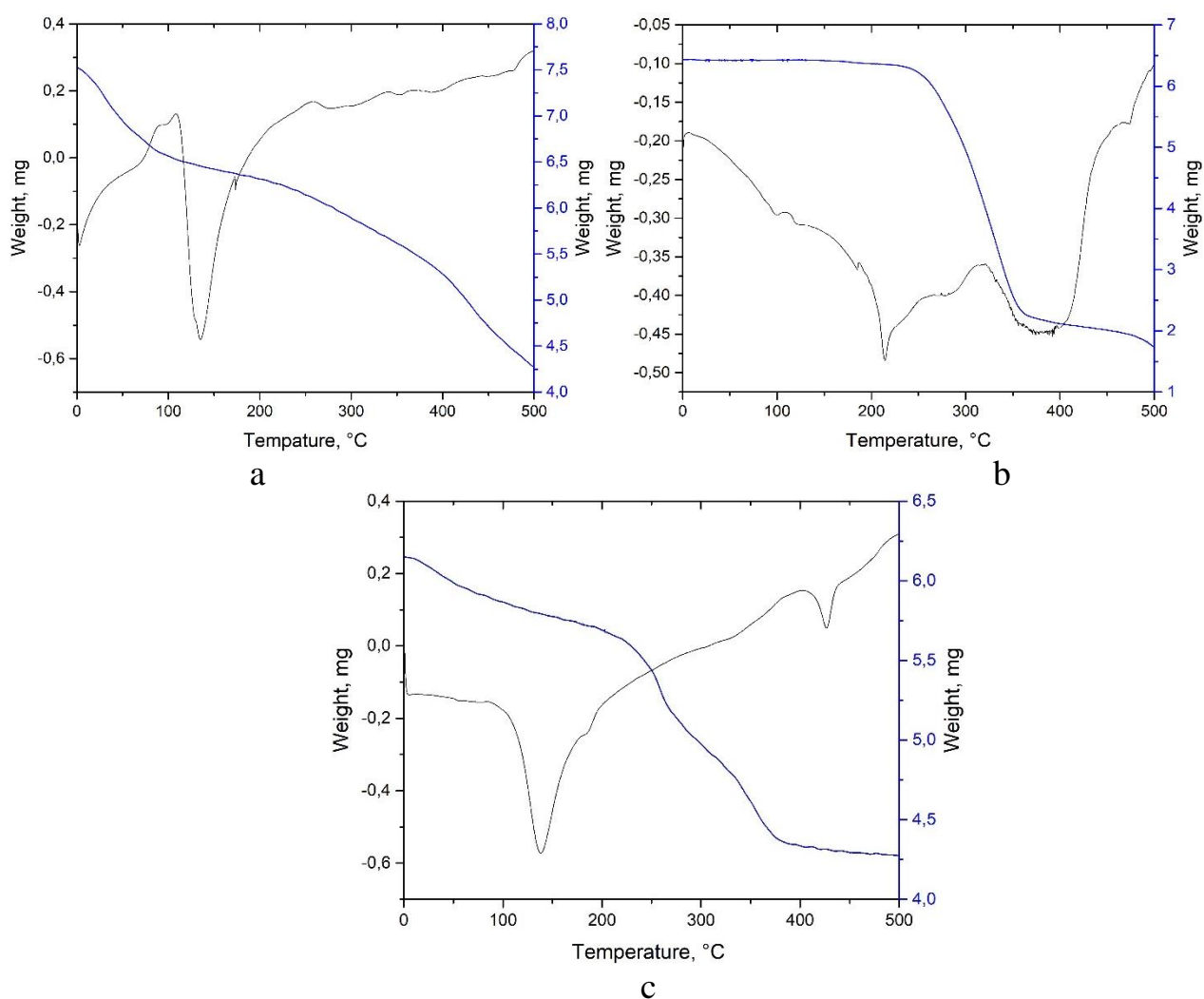


Рисунок 14 – Кривая ДСК и ТГА: а) гуминовой кислоты; б) сополимера малеинового ангидрида и стирола; в) водорастворимого полимера (без Твин-80)

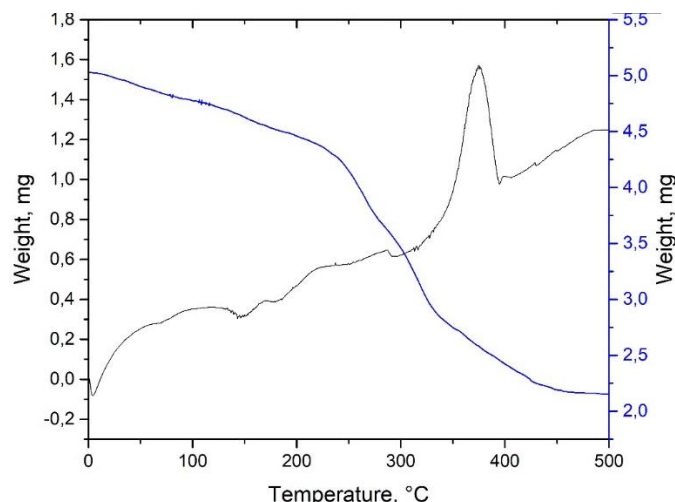


Рисунок 15 - Кривая ДСК и ТГА гидрогеля

Анализ термограмм, представленных на рисунках 14 и 15, показывает, что первая стадия термического разложения как исходных реагентов, так и синтезированных полимеров наблюдается в интервале температур 60–150 °С и обусловлена испарением связанной и адсорбированной влаги [71]. По мере повышения температуры продолжается снижение массы, и в интервале 240–300 °С (рис. 14а) наблюдается следующий этап, связанный с термическим разложением отдельных полисахаридных компонентов, а также с деструкцией карбоксильных и гидроксильных функциональных групп [72].

В температурном диапазоне 320–380 °С наблюдается выраженная потеря массы — до 23,5 %, что, согласно литературным данным [73], соответствует процессам декарбоксилирования и дегидратации алифатических структур, содержащих карбоксильные группы. Эти изменения характерны для термического разрушения органических соединений, входящих в состав гуминовой кислоты, поскольку распад полярных функциональных групп происходит преимущественно в интервале 200–400 °С.

Для модифицированных производных гуминовой кислоты потери массы были более значительными и составили 29,3 % (рис. 14с) и 53,7 % (рис. 15), что свидетельствует о более глубокой термодеструкции функциональных фрагментов. На стадии 400–500 °С разложение продолжается, и для гуминовой кислоты это связано с распадом лигниносодержащих компонентов [73].

При температуре около 500 °С фиксируется финальная стадия потери массы, обусловленная расщеплением С–С связей и последующим сгоранием ароматических структур [74], что особенно выражено в образцах, содержащих полимерные формы гуминовой кислоты.

3.2.3 Определение степени набухания гидрогеля

Одним из важнейших свойств гидрогелей является их способность к набуханию при контакте с термодинамически совместимыми растворителями. При контакте с растворителем молекулы первоначально адсорбируются на поверхности гидрогеля, после чего диффундируют внутрь полимерной сетки. В результате этого процесса происходит разделение исходной,

несольватированной стеклообразной фазы от эластичной каучукоподобной области гидрогеля по подвижной границе. Полимерные ячейки в зоне эластичности начинают расширяться, облегчая дальнейшее проникновение молекул растворителя вглубь сетевой структуры.

Эксперименты по набуханию гидрогелей проводились в различных средах: нейтральной (дистиллированная вода), кислой (1 М раствор HCl), щелочной (1 М раствор NaOH), а также в водной вытяжке из нефтезагрязнённой почвы. Полученные результаты, отражающие степень набухания гидрогеля на основе гуминовой кислоты в указанных условиях, представлены на рисунке 16.

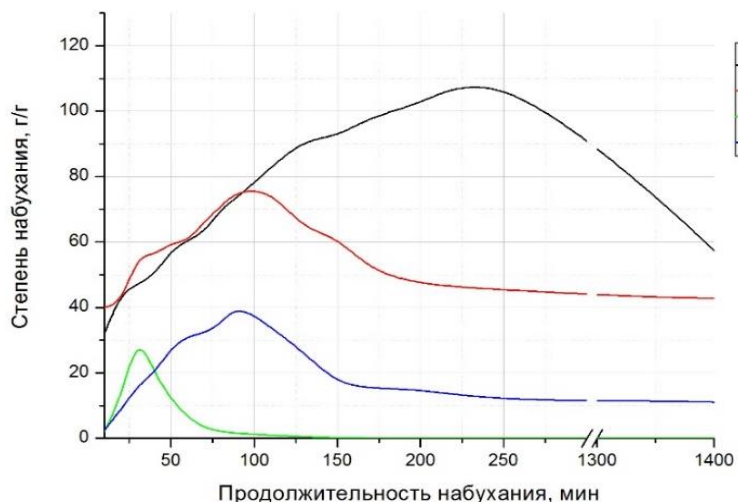


Рисунок 16 – Кинетические кривые набухания гидрогеля на основе гуминовой кислоты:

1- дистиллированная вода; 2 – 0,1М NaOH; 3 – 0,1М раствор HCl; 4 - водная вытяжка нефтезагрязненной почвы

Определение степени набухания гидрогеля проводилось в течение 24 часов. Согласно данным, представленным на рисунке 16, максимальное набухание наблюдалось в дистиллированной воде, где гидрогель достиг значения 113 г/г уже спустя 240 минут. В щелочной среде (0,1 М NaOH) наибольшее значение степени набухания составило 76 г/г через 120 минут, в то время как в водной вытяжке из нефтезагрязнённой почвы этот показатель достиг 41 г/г спустя 90 минут. В кислой среде (0,1 М HCl) отмечалось незначительное увеличение степени набухания на начальных этапах, однако впоследствии произошло резкое снижение, и степень набухания достигла нуля.

Начиная с 1320 минут (22 ч.), в дистиллированной воде наблюдалось уменьшение степени набухания, что, вероятно, связано с постепенным высвобождением водорастворимых компонентов, включая гуминовую кислоту, из полимерной матрицы гидрогеля. Это указывает на то, что процесс набухания не является линейным и непрерывным. По мере прогрессирования осмотического поглощения жидкости возникает противодействующая сила эластичности, препятствующая дальнейшему расширению полимерной сетки. В момент, когда осмотическое давление и упругие силы уравниваются,

достигается состояние равновесного набухания, при котором дальнейшее увеличение объёма не происходит [69].

3.2.4 Степень высвобождения гуминовой кислоты из гидрогеля

Степень высвобождения гуминовой кислоты из синтезированного полимера была исследована в условиях водной среды (дистиллированная вода) при комнатной температуре 22 °С в течение 5 часов. Согласно данным литературы [75], на кинетику высвобождения оказывают влияние такие параметры, как температура, кислотно-щелочной баланс среды, ионная сила раствора, размер полимерной гранулы и толщина покрытия. Эмами и соавторы [76] отмечают, что повышение температуры приводит к увеличению растворимости компонентов в полимерной матрице, а также ускоряет процессы диффузии, поскольку коэффициент диффузии прямо зависит от температурных условий. В свою очередь, Би и коллеги [77] установили, что скорость диффузии при температуре 37 °С значительно выше, чем при 25 °С, и подчеркнули, что температурные колебания оказывают влияние на деградиационные свойства полимеров в ферментативной среде.

Ряд работ [75,76,78,79] также указывает на влияние pH среды на степень высвобождения биологически активного вещества. Наиболее эффективное высвобождение наблюдается в интервале pH 5–9, то есть в условиях, близких к нейтральным. Это связано с тем, что в данном диапазоне происходит ионизация карбоксильных групп ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^-$), что способствует усилению электростатического отталкивания внутри полимерной матрицы, облегчая выход молекул из структуры носителя.

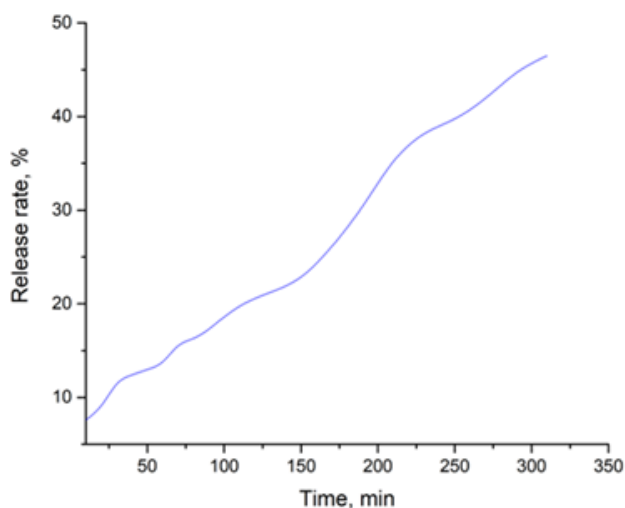


Рисунок 17 – Степень высвобождения гуминовой кислоты из гидрогеля



Рисунок 18 – Пробы гидрогелей в дистиллированной воде с высвобождением гуминовой кислоты из гидрогеля во времени

Как следует из представленных рисунков 17 и 18, в течение первого часа наблюдается высвобождение 13,5 % общего содержания гуминовой кислоты из структуры гидрогеля в водную среду. По мере увеличения времени наблюдения степень высвобождения последовательно возрастает: спустя 2 часа фиксируется рост на 5 %, через 3 часа — на 16 %, а к пятому часу общее количество высвобожденного вещества достигает 46,5 %.

Дальнейшее высвобождение гуминовой кислоты замедляется во времени, при этом содержание ГК в растворе достигает уровня 70%. После этого наблюдается постепенный выход оставшегося количества вещества, соответствующий стадии гидрогеля, которая называется стадия пролонгированного высвобождения.

3.3 Физико-химические свойства почвы

Кисотно-основные свойства почв (pH) определяли согласно ISO 10390-2005. Готовили водную вытяжку нефтезагрязненной почвы по ГОСТ 26423-85 и солевую вытяжку по ГОСТ 26490-85, соответственно.

Содержание хлорид-ионов в водных вытяжках почвы определяли по ГОСТ 26425-85. Сульфат-ионы в водных вытяжках почвы определяли по ГОСТ 26426-86. pH дистиллированной воды – 5,45, pH раствора хлорида калия – 7,01.

На основании данных сделан вывод, о том, что pH проб почвы составляет 7,21 – 9,00. Пробы почв характеризуются щелочными. Полученные данные предоставлены ниже в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели содержания анионов хлоридов и сульфатов и характеристика вытяжек проб почвы

№ Про бы	Содержание анионов, масс. %				pH водной вытяжки		pH солевой вытяжки	
	хлори ды	сульф аты	хлори ды	сульф аты	21.05.20 24г.	25.09.20 24г.	21.05.20 24г.	25.09.20 24г.
	21.05.2024г.		25.09.2024г.					
1	0,302	0,0023	-	-	7,58	-	7,27	-
2	0,152	0,0030	н.о	0,0053	7,43	9.00	7,21	8,10
3	0,124	0,0026	-	-	7,76	-	7.47	-
4	0,065	0,0022	0,219	0,0006	8,10	8,86	7,61	8,46

5	0,021	0,0025	-	-	7,29	-	7,96	-
6	0,034	0,0025	0,080	0,0039	7,26	8,49	7,97	8,40
7	-	0,0031	0,031	0,0040	8,06	8,51	7,99	8,30
8		0,0034	0,004	0,0039	8,09	8,46	8,1	8,31

3.4 Определение содержания нефтепродуктов и влаги в нефтезагрязненной почве

Определяли содержание нефтепродуктов в почве по РД 52.18.647-2003. Проводили холодную экстракцию хлороформом нефтепродуктов из почвы. К навеске пробы почвы 5,0г добавляли 5,0г трихлорметана и перемешивали в мешалке (160 об/сек) в течение 15 минут. Затем полученный раствор фильтровали через вату в круглодонную колбу и проводили повторную экстракцию до получения бесцветного раствора почвы в хлороформе. Затем проводили перегонку полученного слива при атмосферном давлении на водяной бане с температурой 100°C (температура кипения хлороформа 55°C) до получения темного осадка остатка нефтепродуктов на дне колбы. В пробах №1 и №2 осадки были желтоватого цвета, пробах №3 и №4 осадки были в виде налета по дну колбы с желто-зелено-белым цветом, а в пробах №7 и №8 осадки были желто-белого цвета. в пробах №5 и №6 отмечалось наибольшее количество осадка (1,96-5,31мас%).

Далее, гравиметрическим методом было изучено содержание нефтепродуктов в почве в соответствии с ПНДФ 16.1.41-04.

Остаточное содержание нефти определялось по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_1}{B} \times 10^3, \text{ мг/г почвы} \quad (2)$$

где, m_1 – масса пустой колба, г;

m_2 – масса колбы с сухим остатком нефти, г;

B – навеска почвы, взятой для анализа, г.

За результат анализа принималась среднеарифметическое значение трех параллельных экспериментов.

Влагосодержание в нефтезагрязненной почве определяли по ГОСТ 28268–89. Почву массой 20г сушили в сушильном шкафу при атмосферном давлении и температуре 105°C. Пробы взвешивали каждые 2 часа до получения постоянной воздушно-сухой массы. Перед взвешиванием пробы охлаждали в эксикаторе 20–30 минут. Результаты по определению содержания атмосферной влаги и нефтепродуктов в почве прудов-испарителей ТОО «АНПЗ» представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Содержания атмосферной влаги и нефтепродуктов в почве

Место отбора пробы	Содержание, мас%			
	атмосферной влаги		нефтепродуктов	
	21.05.2024г. .	25.09.2024 г.	21.05.2024г. .	25.09.2024г. .
1 сектор с береговой линии ПИ, рекультивированная	8,16	-	0,57	-
1 сектор со дна ПИ рекультивированная	10,0	0.03		0.4
2 сектор с береговой линии ПИ, рекультивированная	6,45	-	0,05	-
2 сектор со дна ПИ, рекультивированная	5,12	0.05	0,21	1.84
3 сектор с береговой линии ПИ, нерекультивированная	3,08	-	0,18	-
3 сектор со дна ПИ, нерекультивированная	3,18	0.02	0,26	1.88
4 сектор с береговой линии ПИ, нерекультивированная	3,19	0.02	2,03	2.67
4 сектор со дна ПИ, нерекультивированная, на глубине 20см	2,38	0.04	1,96	5.31

3.5 Исследование влияния гидрогеля на основе гуминовой кислоты на содержание нефтепродуктов в почве

Обработка нефтезагрязненной почвы проводилась растворами водорастворимого гидрогеля на основе гуминовой кислоты, концентрацией от 0,1% до 1%. В качестве исследуемого образца была взята пробы почвы с нерекультивированного пруда-испарителя ТОО “АНПЗ” – 4 сектор, со дна ПИ.

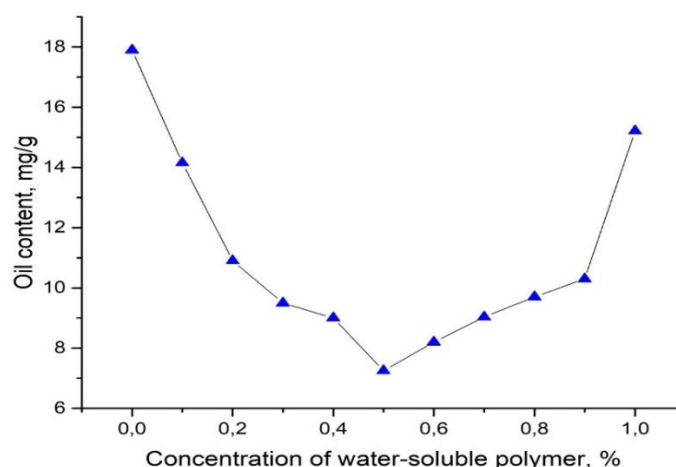


Рисунок 19 – Зависимость содержания нефтепродуктов в почве от концентрации внесённого гидрогеля

Как следует из рисунка 19, увеличение концентрации водорастворимого полимера в почве до оптимального уровня (0,5 %) способствует выраженному снижению содержания нефти в загрязнённой почве. Наиболее эффективная очистка наблюдается при применении 0,5 % раствора полимерной формы гуминовой кислоты: концентрация нефти снижается с 5,31 % до 0,6501 %. Однако дальнейшее повышение дозировки полимера (до 1 %) приводит к росту остаточного содержания нефтепродуктов. Это может быть связано с избыточным содержанием функциональных групп гуминовой кислоты (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и ароматических), способных к образованию устойчивых комплексов и аддуктов с органическими соединениями, что снижает эффективность их сорбции за счёт формирования растворимых ассоциатов.

После обработки проб почв гидрогелем и биочаром, общая минерализация почвы и водородные показатели были заметно изменены. Данные представлены ниже в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 - Показатели содержания анионов хлоридов и сульфатов и характеристика вытяжек проб почвы после обработки почвы биочаром и гидрогелем

№ Пробы	Содержание анионов, масс %				pH водной вытяжки		pH солевой вытяжки	
	Хлориды		Сульфаты					
	21.05.2024г	25.10.2024г	21.05.2024г	25.10.2024г	21.05.2024г	25.10.2024г	21.05.2024г	25.10.2024г
1	-	-	0,0079	0,0079	7,75	7,95	7,01	8,1
2	0,25648	0,3381	0,090	0,090	7,89	7,99	7,1	8,03
3	0,3381	0,2565	0,057	0,057	8,1	8,1	8,3	8,99
4	0,3301	0,3301	0,0051	0,0051	8,10	8,12	8,65	8,85
5	0,12957	0,1295	0,0062	0,0062	8,49	8,6	7,03	7,65
6	0,152	0,0142	0,0047	0,0044	8,60	8,79	8,12	7,8
7	0,0989	0,3248	0,0065	0,0061	8,74	9	9,01	9,56
8	0,174	0,0124	0,0057	0,0065	8,30	9,05	9,25	9,3

Таблица 7 - Содержания атмосферной влаги и нефтепродуктов в почве после обработки биочаром и гидрогелем

№ Пробы	Содержание, масс %.			
	нефтепродуктов		атмосферной влаги	
	21.05.2024г.	25.10.2024г.	21.05.2024г.	25.10.2024г.
1	0,022	-	4,89	-
2	0,196	-	3,87	1,12
3	0,18	-	2,45	-
4	0,198	-	2,56	3,69

5	1,544	-	1,56	-
6	0,998		1,78	2,33
7	0,3045	0,874	4,01	6,01
8	0,455	0,6501	9,12	9,65

Увеличение минерализации почв обусловлено тем, что после добавления водорастворимого гидрогеля, происходит повышение щелочности и водородного показателя. Гидрогель на основе гуминовой кислоты обладает высокой ионной емкостью и при внесении в почву он высвобождает катионы (K^+ , Mg^{2+} , Na^+), связанные в структуре полимера. Также, усиливает обменные процессы между твердофазной и жидкой фазами в почве, увеличивая концентрацию солей. В процессе взаимодействия гуминовых веществ с органическими соединениями в почве происходит процесс нейтрализации, гуматы замещают ионы водорода на катионы щелочных металлов, тем самым снижая кислотность.

3.6 Рекультивация почв

В работе изучалась эффективность применения гидрогеля, синтезированного методом каталитической этерификации сополимера малеинового ангидрида и стирола с гуминовой кислотой для рекультивации нефтезагрязненных почв, в композиции с карбонизированной рисовой шелухой (биоуголь, биочар), а также гуминовым удобрением «Казуглегумус».

Высококачественный сорбент растительного происхождения биоуголь «Нанокарбосорб ЭРШ-1» на основе рисовой шелухи разработан ТОО НПТЦ «Жалын» (Республика Казахстан, г.Алматы) [81].

Состав биочара	Количество, %
Органическое вещество	80
Кремний	15
Микроэлементы (Mg, Mn, Cu, Fe, S)	5

Благодаря своему составу биоуголь (биочар) улучшает структуру почвы, жизнедеятельность микроорганизмов, обогащает почву питательными элементами, повышает влагоемкость, водопроницаемость и обеспечивает крепкий и здоровый рост растений. Благодаря содержанию кремнезема благотворно влияет на рост с/х культур, эффективно в предупреждении от накопления солей в почве и вреда от многократного посева одной культуры [81].

Благодаря невысокой стоимости биочара на основе рисовой шелухи (800 тенге за 1 кг), сорбенты на его основе являются важнейшим источником для получения биокомпоста для биodeградации нефти и нефтепродуктов в загрязненных ими почвах [60]. Создавая воздушное пространство внутри почвы, сорбенты способствует интенсивному окислению нефтепродуктов кислородом воздуха, и их деградации.

Бобовые травы являются прекрасными, экологически значимыми фитомелиорантами, так как занимают преобладающее место среди почвозащитных культур, имеющих развитую корневую систему, которая позволяет укреплять структуру почв, превращает их верхние слои в пласт, не подверженный разрушению, обогащают почву органическим веществом, накапливая значительную массу растительных остатков на большой глубине, положительно влияя на гумусовый баланс почв, влагоемкость и аэрацию, химические, биологические и агрофизические показатели плодородия.

Выбор данных реагентов обоснован их способностью образовывать аддукты с углеводородами нефти, оказывать влияние на межфазное распределение загрязнителей, повышать устойчивость биологических объектов к неспецифическим стрессовым факторам. Исследования проводились на почвах, содержащих нефть в концентрации от 0,05% до 5,31%. Исследования по выявлению эффективности восстановления нефтезагрязненных проб почв пруда-испарителя осуществлены в лабораторных и полевых условиях.

3.7 Анализ сорбента растительного происхождения «Нанокарбосорб ЭРШ-1» на основе рисовой шелухи

Определение сухого вещества в биочаре

Масса сухого вещества определялась по формуле:

$X = P - C$, где: P – масса стакана с навеской (114,8070 г), C – масса стакана (111,8069 г).

Количество сухого вещества – 3,0019

Процент сухого вещества в биочаре определяется по формуле: $X \cdot 100/a$, % (где, a – теоретическая масса навески биочара равная 3г.)

$$3,0019 \cdot 100/3 = 100,06\%$$

Определение гигроскопической влаги в биочаре

Навеску пробы 3г сушили в сушильном шкафу при атмосферном давлении и температуре 105°C в течение 5 часов до постоянной массы, затем охлаждали в эксикаторе 20–30 минут. Количество повторов анализа – 3.

Масса гигроскопической влаги определяется по формуле:

$V = P - PC$, где: P – масса стакана с навеской (114,8070 г), PC – масса стакана с навеской после высушивания (114,7874 г). $V = 114,8070 - 114,7874 = 0,0223$ г

Процент гигроскопической влаги определяется по формуле: $V \cdot 100/X$, %
 $0,0223 \cdot 100/3,0001 = 0,743\%$

Плотность биочара

Плотность биочара зависит от сырья и метода ее карбонизации. Биочар из рисовой шелухи (ТОО «Жалын») имеет плотность 0,20 г/см³.

3.8 Способы обработки почвы

Подготовка почвы

Многолетние травы посеяны на незасоренных участках. Почва предварительно очищена от семян сорняков. Поверхность почвы перед посевом тщательно выровнена.

Способ обработки №1. Пробу почвы (№ образца 1,3, 4, 5, 6, 7,9, 10 12), отобранную с прудов-испарений ТОО «АНПЗ» в количестве 3кг обрабатывали биочаром в количестве 5% мас. К смеси добавили 3кг почвы «Кайнар».

Способ обработки №2. Пробу почвы (№ образца 2, 3, 5, 6, 8, 9,11 ,12), отобранную с прудов-испарений ТОО «АНПЗ» в количестве 3кг обрабатывали 0,05мас.% раствором гуминового удобрения «Казуглегумус»; Казуглегумус с биочаром (5,6,7,9,10,12) К смеси добавили 3 кг почвы «Кайнар»

Способ обработки №3. Пробу почвы (№ образца 3, 6, 9, 12), отобранную с прудов-испарений ТОО «АНПЗ» в количестве 3кг обрабатывали 5 мас.% биочаром, 0,05мас.% раствором гуминового удобрения «Казуглегумус». К смеси добавили 3кг почвы «Кайнар».

Подготовка семян

Перед посевом семена эспарцета и люцерны обработаны водорастворимым биоактивным гидрогелем с концентрацией 0,0025% на основе сополимера малеинового ангидрида и гуминовой кислоты. Перед высаживанием в почву семена выдерживали в растворе гидрогеля 10–12 часов. Гидрогель готовят по методике: 1г в 30мл воды

Объектами исследований являются многолетние травы: Люцерна и Эспарцет.

Сроки и способы посева.

Посев семян, обработанных раствором 0,0025 мас.% гидрогеля (№1, №4, №7, №10) осуществляли в вазоны и в открытый грунт. Посев многолетних трав в вазоны осуществляли в теплице Завода по производству миниклубней картофеля Регионального филиала «Кайнар» ТОО «Казахский научно-исследовательский институт плодородия».

Многолетние травы посеяны в весенне-летний период в грунт сплошным рядовым способом, (ширина междурядий составляет около 15 см) на глубину 2,5–3,0 см Сроки посева семян в вазоны – 24.06.2024 г., на почву – 24.07.2024 г. Глубина посева семян многолетних трав в вазоны составляла 1,0–1,5 см

Таблица 8 - Способы обработки почвы с пруда-испарителя ТОО «АНПЗ» реагентами

Номер образца обработанной почвы	Сектор пруда-испарителя	Место отбора пробы	Способ подготовки почвы	
			Реагенты	
			Биочар	Казуглегумус
1	3 сектор ПИ нерекультивированная.	3 сектор береговая линия	+	
2				+
3			+	+
4		3сектор,	+	

		дно пруда		
5				+
6			+	+
7	4 сектор ПИ нерекультивированная	4 сектор, береговая линия	+	
8				+
9			+	+
10	4сектор ПИ нерекультивированная	4 сектор дно пруда	+	
11				+
12			+	+

Уход за посевами

Уход за растениями многолетних трав начинали с появлением всходов. В число мероприятий по уходу за посевами входили: полив и рыхление.

Почва содержалась в увлажненном состоянии. Посевы периодически поливались вручную: утром – 8:00 и вечером 20:00 ч. Температура воздуха в июне месяц составляла в среднем 24,5⁰С, в июле – от 24,9⁰С и августе – 25,4⁰С. Влажность почвы поддерживалась на уровне 70–80 %.

Во время вегетации растений проводились фенологические наблюдения: даты всходов и цветения; биометрические учеты: высота растения и длина корневой системы.

Норма высева

Опыты заложены рандомизированным способом в 2х-кратной повторности.

3.9 Варианты экспериментов посева трав в вазонах

На рисунках 20 и 21 приведены фотоснимки посева трав в теплице и полевых условиях и их всхожесть. В процессе изучалось влияния вносимых удобрений на отзывчивость многолетних растений на эти компоненты и определялись биометрические показатели растений - высота надземной и корневой системы. Рост корневой разветвленной системы растений находится в прямо пропорциональной зависимости от внесения удобрений.



Рисунок 20 - Высев семян люцерны и эспарцета в вазонах (эспарцет – выше, около колышек, люцерна - снизу)



Вазон №1 Почва с береговой линии 3 сектора + 5мас% биочара (семена обработаны гидрогелем)

Вазон №2 Почва со дна 3 сектора + биочар (семена обработаны гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024. Фото 15.08.2024.



Вазон №3 Почва с береговой линии 3 сектора +0,5% раствор Казуглегумус (семена обработаны раствором гидрогеля)

Вазон №4. Почва со дна 3 сектора + 0,5% раствор Казуглегумус (семена обработаны 0,025% гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024. Фото 15.08.2024



Вазон №5 Почва с береговой линии 3 сектора+ 5мас.% биочар + Казуглегумус (семена обработаны гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024 фото 15.08.2024



Вазон №6 Почва со дна 3 сектора+ 2,5мас%биочара + Казуглегумус (семена обработаны 0,025% гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024 фото 15.08.2024 (повтор)



Вазон №7 Почва с береговой линии 4 сектора + 2,5 мас.% биочара (семена обработаны гидрогелем)

Вазон № 8 Почва со дна 4 сектора + 2,5% биочара (семена обработаны гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024 фото 15.08.2024



Вазон №9 Почва с береговой линии 4 сектора + 0,5%р-р Казуглегумуса (семена обработаны 0,025% гидрогелем)

Вазон №10 Почва со дна 4 сектора + Казуглегумус (семена обработаны гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024. Фото 09.07.2024



Вазон №11 Почва с береговой линии 4 сектора + биочар+ 0,5% р-р Казуглегумуса (семена обработаны 0,025мас.% гидрогелем)

Вазон №12 Почва со дна 4 сектора + 2,5мас% биочара+0,5%раствор Казуглегумуса (семена обработаны 0,025мас.% гидрогелем)

Дата посадки 24.06.2024. Фото 09.07.2024

3.10 Варианты опытов на почвах в открытом грунте

1. Почва Кайнар
2. Почва Кайнар + биочар
3. Почва Кайнар + почва АНПЗ
4. Почва АНПЗ + биочар+Казуглегумус



Почва Кайнар



Почва Кайнар +
биочар



Почва Кайнар +
почва АНПЗ



Почва АНПЗ +
биочар+Казуглегумус

Рисунок 21 - Всхожесть семян люцерны и эспарцета в полевых условиях на почвах ПИ ТОО «АНПЗ» и поселка «Кайнар». Семена обработаны 0,025мас.% гидрогелем. Высев 24.07.2024 . Фото 15.08.2024г. (слева эспарцет, справа люцерна)

Выявлена эффективность использования биочара в качестве очищающего агента в комплексе с разработанными реагентами. При проведении полевых испытаний наилучшие результаты получены на почвах обработанных биочаром в количестве 10мас% и раствором гуминового концентрата Казуглегумус в количестве 0,5мас %. К почве ПИ ТОО «АНПЗ» необходимо добавлять почвы потенциально благоприятные для выращивания сельскохозяйственных культур с содержанием гумуса от 2 до 3%.

3.11 Варианты опытов на почвах в лабораторных условиях

Было проведено лабораторное испытание на пробах почвы с прудов-испарителей ТОО «АНПЗ».



Фото 14.11.2024



Фото 22.11.2024

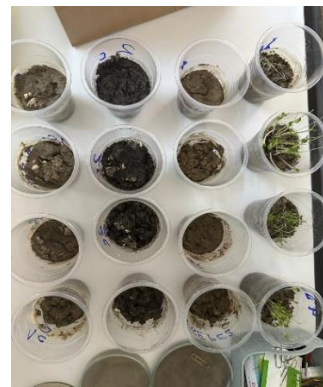


Фото 27.11.2024

Рисунок 22 – Всхожесть семян люцерны и эспарцета в лабораторных условиях на почвах ПИ ТОО «АНПЗ» (слева – 2 столбца с необработанными семенами, справа – 2 столбца семена обработаны 0,025% гидрогелем)

В ходе эксперимента были взяты пробы почв со второго отбора нерекультивированных секторов пруда-испарителя завода (на рисунке 22 темная почва со дна 4 сектора ПИ, более светлые пробы со дна 3 сектора ПИ). На почвах где были высажены необработанные семена всхожесть не обнаружена. В течение 14 дней, обработанные семена дали лучшие результаты по сравнению с контрольными вариантами. Надземная часть растений после эксперимента составляет 3-5см, что доказывает влияние биоактивного гидрогеля в роли активаторов роста и развития растений.

3.12 Результаты фенологических наблюдений

Во время вегетации проводилось фенологическое наблюдение, при этом учитывались массовые всходы в зависимости от вида культур и обработки семян различными компонентами. Массовые всходы в вазонах были отмечены на 7-12 дни после посева семян многолетних трав.

Результаты фенологических наблюдений растений и биометрических учетов на рост и развитие многолетних трав (люцерна и эспарцет) в вазонах и на почве, при этом учитывались высота роста растений и длина корневой системы (таблица 9).

По данным таблицы 9, высота растений люцерны через 40 дней после высева семян в вазонах составила от 38,0 до 50 см в зависимости от внесения удобрений.

Таблица 9 – Результаты фенологических наблюдений растений и биометрических учетов многолетних трав в зависимости от способа обработки почвы и семян (вазоны)

Место отбора проб почвы	Способ обработки	Люцерна			Эспарцет		
		Массовые всходы на день после высева семян	Высота растений, см (через 40 дней после высева, 04.08.2024 г)	Длина корневой системы, см (через 40 дней после высева, 04.08.2024 г)	Массовые всходы, на день после высева семян	Высота растений, см (через 40 дней после высева, 04.08.2024 г)	Длина корневой системы, см (через 40 дней после высева, 04.08.2024 г)
3 сектор Почва с береговой линии	5мас% биочара (семена обработаны гидрогелем)	7	48,0	29,0	7	48,0	21,0
3 сектор Почва со дна	5мас% биочар (семена обработаны гидрогелем)	7	47,5	20,0	8	52,0	28
3 сектор Почва с береговой линии	0,5% раствор Казуглегуму с (семена обработаны гидрогелем)	8	45,5	25,0	8	57,0	27,0
3 сектор Почва со дна	0,5% раствор Казуглегуму с (семена обработаны гидрогелем)	7	38,0	27,0	9	45,0	21,0
3 сектор Почва с береговой линии	5мас.%биочар + Казуглегуму с (семена обработаны гидрогелем)	8	45,0	50,0	7	45,0	26,0
3 сектор Почва со дна	2,5мас%биочара + Казуглегуму с (семена	11	48,0	22,0	9	33,0	22,0

	обработаны гидрогелем)						
4 сектор Почва с береговой линии	2,5 мас.% биочар (семена обработаны гидрогелем)	9	47,0	22,0	11	39,0	19,6
4 сектор Почва со дна	2,5%биочар а (семена обработаны гидрогелем)	9	42,0	22,0	12	33,0	21,0
4 сектор Почва с береговой линии	0,5%р-р Казуглегуму са (семена обработаны гидрогелем)	12	50	24	11	37,0	27,0
4 сектор Почва со дна	0,5%р-р Казуглегуму с (семена обработаны гидрогелем)	10	46.4	21	11	39,0	25,0
4 сектор Почва с береговой линии	Биочар + 0,5% р-р Казуглегуму са (семена обработаны гидрогелем)	9	40.0	25	10	32,0	20
4 сектор Почва со дна	биочар + Казуглегуму с (семена обработаны гидрогелем)	9	45	21	10	41	18

Наибольший показатель по высоте растений наблюдался на почве 4 сектора с береговой линии обработанной 0,5%раствором Казуглегумуса. Семена обработаны 0,025мас.% гидрогелем (раствор биологически активной полимерной формы гуминовой кислоты) -50 см. Корневая система люцерны развивалась быстрее надземной массы. В период цветения корни растений достигали до 27 см, что положительно влияет на повышение качества и продуктивности культуры.

Высота растений эспарцета в вазонах по результатам биометрических учетов, через 40 дней после посева семян, составила от 32,0 до 57 см в зависимости от внесения удобрений, а длина корневой системы от 18 до 28 см. Наибольшие показатели по высоте растений и длине корневой системы наблюдались в варианте на почве3 сектора с береговой линии, обработанной 0,5% раствором Казуглегумуса (семена обработаны гидрогелем), высота растения достигала 57 см, длина корневой системы – 28 см.



Рисунок 23 – Развитие надземной части и корневой системы многолетних трав (Эспарцет) в вазонах

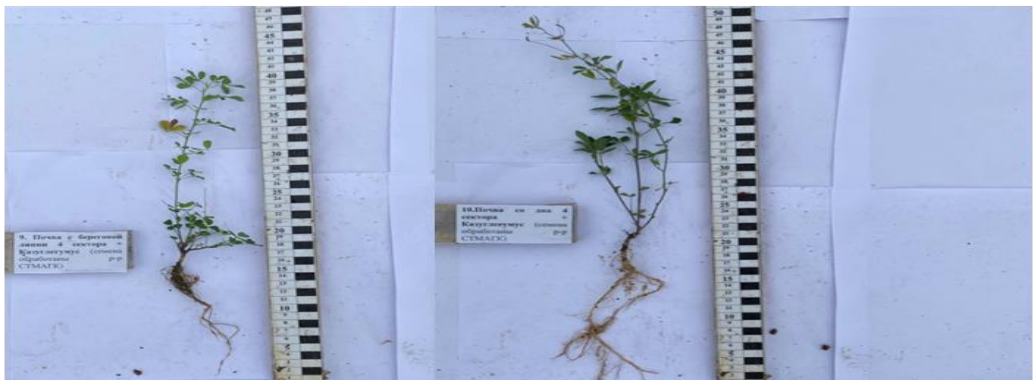


Рисунок 24 – Развитие надземной части и корневой системы многолетних трав (Люцерна) в вазонах

Результаты фенологического наблюдения растений и биометрических учетов многолетних трав в зависимости от обработки семян различными компонентами (посев в полевых условиях) приведены в таблице 10. Массовые всходы растений на почве были отмечены на 11-16 день после посева семян многолетних трав. По результатам биометрических учетов растений многолетних трав на почве в полевых условиях показатели по высоте растений и длине корней значительно выше для эспарцета.

Таблица 10 – Результаты фенологического наблюдения растений и биометрических учетов многолетних трав в зависимости от обработки семян различными компонентами (посев в полевых условиях)

Виды культур	Варианты опыта	Массовые всходы, на день после высева семян	Высота растений, см (через 40 дней после)	Длина корневой системы, см (через 40 дней после)

			высева, 28.08.2024)	высева, 28.08.2024)
Люцерна	1.Почва Кайнар	12	51,0	19,0
	2. Почва Кайнар + биочар	12	48,0	22,0
	3. Почва Кайнар + почва АНПЗ	16	40,0	20,0
	4.Почва АНПЗ + биочар+Казуглегумус	12	39,0	18,0
Эспарцет	1.Почва Кайнар	11	67,0	21,0
	2. Почва Кайнар + биочар	11	54,0	21,0
	3. Почва Кайнар + почва АНПЗ	15	55,0	23,0
	4.Почва АНПЗ + биочар+Казуглегумус	11	47,9	26,0

По результатам биометрических учетов растений многолетних трав на почве в полевых условиях показатели по высоте растений и длине корней значительно выше для эспарцета.



Рисунок 25 – Развитие надземной части и корневой системы многолетних трав (а- Эспарцет, б-Люцерна) на почвев полевых условиях

Выявлено, что обработка семян 0,025%мас раствором полимерной формы гуминовой кислоты обеспечивает повышение всхожести семян, обработка почвы 0,5%-ным раствором Казуглегумуса в композиции с биочаром в количестве 5мас.%, обеспечивает массовые всходы многолетних бобовых культур на 7-8 сутки в вазонах и на 11 день в полевых условиях, на 3–4 дня раньше. На основании данных, сделан вывод, что полимерные формы гуминовых кислот стимулируют рост и развитие растений, а биоуголь, выступая в роли сорбента, эффективно удерживает нефть, предотвращая ее проникновение в растения. Синтезированный гидрогель удерживает влагу и создает идеальное условие для развития микробиоты почвы, а добавленный биочар удерживает гель за счет ее пористых структур и дополнительно играя роль природного адсорбента. Реагенты оказывают благоприятное воздействие на формирование корневой и надземной систем растений, увеличивают интенсивность роста побегов, число и массу листьев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый гидрогель на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола, гуминовой кислоты и Твина-80 в качестве сшивающего агента,обладающего выраженными сорбционными свойствами нефтепродуктов. Синтез полимерного реагента осуществлялся методом каталитической этерификации сополимера малеинового ангидрида и стирола с гуминовой кислотой.

Полученный продукт характеризуется высоким содержанием различных функциональных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$), которые обеспечивают его способность к связыванию и удержанию углеводов различной полярности.

Структура и состав полученных веществ были подтверждены с использованием метода инфракрасной спектроскопии.

Выявлены высокие сорбирующие свойства гидрогеля: он эффективно связывает углеводородные соединения, снижая их подвижность и токсичность в почвенной системе. Разработанный гидрогель на основе гуминовой кислоты демонстрирует значительный потенциал как многофункциональный продукт для очистки, и восстановления свойств нефтезагрязнённых почв, способствует росту и развитию растений.

Разработана новая композиция на основе карбонизированной рисовой шелухи, биочара (высокоэффективное комплексное удобрения «Нанокарбосорб ЭРШ-1) и полимерного гидрогеля на основе гуминовой кислоты для увеличения сорбционной способности, связывания углеводов и стимуляции почвенной микрофлоры. Благодаря высокой удельной поверхности и устойчивой пористой структуре, биочар способствует как локализации нефтяных загрязнителей, так и долговременной активации микробиологических процессов деградации углеводов. Кроме того, он улучшает аэрацию и влагоудерживающие свойства почвы, создавая благоприятные условия для биоремедиации в засушливых и полупустынных условиях, типичных для региона исследования. Наличие гуминовой кислоты в структуре гидрогеля способствует росту и развитию растений.

Использование гидрогеля способствует значительному ускорению биodeградации нефти и нефтепродуктов, за счёт увеличения доступности кислорода, влаги и субстрата для нефтеразлагающих микроорганизмов. Наличие гуминовой кислоты в структуре гидрогеля способствует росту и развитию растений.

Осуществлен анализ проб почв, отобранных со дна и береговой линии пруда-испарителя ТОО «АНПЗ» (Атырауская область). Результаты показали, что кислотность исследованных образцов варьировалась в диапазоне слабощелочных значений, а содержание нефтяных углеводов составило от 1,96 до 5,03 мас. %.

Изучены физико-химические свойства загрязнённых почв и проведена оценка содержания нефти после обработки новой композицией. Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации вводимого гидрогеля до 0,5% происходит снижение содержания нефти в образцах почвы с

2,67 и 5,31 мас.% до 0,874 и 0,6501 мас.% соответственно, Эффективность очистки достигает 75%.

Осуществлены фитотоксикологические испытания с посевом семян бобовых культур (люцерна, эспарцет). Выявлена высокая токсичность необработанных почв, снижающих всхожесть и рост растений.

Осуществлены полевые исследования по рекультивации загрязнённых почв с использованием новой композиции. В ходе полевых испытаний наилучшие агрономические показатели были получены при совместной обработке почв биочаром в дозировке 5–10 мас.% и раствором гуминового удобрения «Казуглегумус» (0,5 мас.%). Культуры семейства бобовых продемонстрировали интенсивный рост, указывающую на улучшенные условия минерального питания и восстановление структуры почвенного покрова.

Установлено, что применение биологически активных полимерных форм гуминовых кислот в виде гидрогеля в сочетании с биочаром показало синергетический эффект, проявляющийся в увеличении сорбционной способности, улучшении биодоступности питательных веществ и восстановлении плодородных характеристик почвы.

С точки зрения перспектив дальнейшего развития, полученные результаты обладают высоким потенциалом масштабирования. Технология может быть рекомендована к практическому внедрению на объектах нефтедобычи и нефтеперерабатывающей отрасли, где проблема загрязнения почв нефтью стоит особенно остро. Метод обработки можно адаптировать под различные типы загрязнённых территорий.

С экономической точки зрения предложенный метод обработки нефтезагрязнённых почв отличается низкими эксплуатационными затратами за счёт применения местного сырья, легко доступных и дешёвых компонентов, таких как рисовая шелуха, гуминовые кислоты, стиромаль.

Данное исследование финансировалось Комитетом по науке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR24992868) и средств гранта Фонда «Центр научно-технологических инициатив «Самгау»». Договор финансирования №001–2024-R/D от 15.03.2024г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Баимбетов Н.С., Идирисова Б.Ш. Проблемы экологической безопасности Республики Казахстан. *ҚазҰУ Хабаршысы*, - 2012
- 2 Министерство экологии РК. Раздел «Охрана окружающей среды», - 2023
- 3 Шахова Т.С. Влияние НПЗ на эколого-геохимическую обстановку, - 2018
- 4 Магрицкий Д.В., Ефимова Л.Е., Гончаров А.В. Современное водопользование в нижнем течении р. Урал. *Вопросы географии*, - 2022
- 5 Козыбаков А. Экспресс-оценка Рамсарских угодий в Казахстане. *CAREC*, - 2020
- 6 Т.Р. Аханова, Г.К. Елемесова, А.Е. Таубатырова «Оценка влияния обработки нефтезагрязненной почвы гидрогелем на основе гуминовой кислоты» // *Химия и химическая технология в XXI веке* Том 2. – 2023. – С.202.
- 7 M.C. Tejeda-Agredano, P. Mayer, J.J. Ortega-Calvo, The effect of humic acids on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons depends on the exposure regime, *Environ. Pollut.* 184 (2014) 435–442.
- 8 K. Kiprop, M.-C. J-Coumon, E. Pourtier, S. Kimutai, S. Kirui, Synthesis of humic and fulvic acids and their characterization using optical spectroscopy (ATR-FTIR and UV–visible), *Int. J. Appl. Sci. Technol.* 3 (8) (2013) 28–35.
- 9 W.W. Tang, G.M. Zeng, J.L. Gong, J. Liang, P. Xu, C. Zhang, B. Bin Huang, Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review, *Sci. Total Environ.* 468–469 (2014) 1014–1027.
- 10 B.A.G. de Melo, F.L. Motta, M.H.A. Santana, The interactions between humic acids and Pluronic F127 produce nanoparticles useful for pharmaceutical applications, *J. Nanoparticle Res.* 17 (10) (2015) 400.
- 11 C.E. van Rensburg, The antiinflammatory properties of humic substances: a mini review, *Phytother. Res.* (2015) 791–795
- 12 A. García, R. Berbara, L. Farías, F. Izquierdo, O. Hernández, R. Campos, R. Castro, Humic acids of vermicompost as an ecological pathway to increase resistance of rice seedlings to water stress, *Afr. J. Biotechnol.* 11 (13) (2014) 3125–3134.
- 13 L.P. Canellas, F.L. Olivares, N.O. Aguiar, D.L. Jones, A. Nebbioso, P. Mazzei, A. Piccolo, Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture, *Sci. Hortic.* 196 (2015) 15–27.
- 14 M.C. Tejeda-Agredano, P. Mayer, J.J. Ortega-Calvo, The effect of humic acids on biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons depends on the exposure regime, *Environ. Pollut.* 184 (2014) 435–442.
- 15 Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, - 1992, -259с.
- 16 Гречищева Н.Ю. Разработка научных основ применения гуминовых веществ для ликвидации последствий нефтезагрязнения почвенных и водных сред: Автореферат: 03.02.08, - Иваново, - 2017г.
- 17 M. Ishiguro, L.K. Koopal, Predictive model of cationic surfactant binding to humic substances, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 379 (2011) 70–78.
- 18 B.A.G. de Melo, F.L. Motta, M.H.A. Santana Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments – a review. *Materials Science and Engineering C* 62 (2016) 967–974

- 19 P. Calvo, L. Nelson, J.W. Kloepper, Agricultural uses of plant biostimulants, *Plant Soil* 383 (1–2) (2014) 3–41
- 20 F.L. Motta, M.H.A. Santana, Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: cellulosic substrates and nitrogen sources, *Biotechnol. Prog.* 29 (2013) 631–637.
- 21 A.G.S. Prado, J. Pertusatti, A.R. Nunes, Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (8) (2011) 1478–1483.
- 22 Перминова И.И. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: диссертация на соискание ученой степени д.х.н.: 02.00.02, - Москва, 2000г.
- 23 Лиштван, И. И. Спектральные исследования фракций гуминовых кислот / И. И. Лиштван, Ф. Н. Капуцкий, Ю. Г. Янута и др. // *Химия твердого топлива*. – 2006. – № 4. – С. 3-11
- 24 Lehn J.-M. Supramolecular chemistry—scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel Lecture) // *Angew. Chemie Int. Ed.* 1988. Vol. 27, № 1. P. 89–112
- 25 Глубокова, М. Н. Стандартизация биологически активной субстанции «гуминовые кислоты пелоидов» методом спектрофотометрии / М. Н. Глубокова, А. В. Жданова, Е. Е. Катунина // *Сборник трудов II международной научной конференции молодых ученых-медиков. В 3-х томах*. – Курск: ГОУ ВПО КГМУ Росздрава, 2008. – Т. III. – С. 275-277
- 26 Сухих А. С. Эпоксимодифицированные полисахаридные гели в химии гуминовых, гуминоподобных веществ и препаратов на их основе. Дисс. ... канд. фарм. наук: 15.00.02 / А. С. Сухих – Кемерово, 2007. – 151 с.
- 27 Шпынова Н. В. Спектральные характеристики гуминовых кислот органогенных отложений Обь – Иртышского Междуречья / Н. В. Шпынова, М. П. Сартаков // *Вестник Югорского государственного университета* – 2010 г. – Выпуск 4 (19). – С. 88-91
- 28 Стригуцкий В. П. Исследование структуры гуминовых кислот методом нелинейной ЭПР-спектроскопии / В. П. Стригуцкий, Ю. Ю. Навоша, Т. П. Смычник, Н. Н. Бамбалов // *Почвоведение*. – 1992. – № 1. – С. 147-151
- 29 Соколова, И. В. Флуоресцентные и фотохимические свойства гуминовых кислот / И. В. Соколова, О. Н. Чайковская // *Оптика атмосф. и океана*. – 2006. – Т. 19. – № 2–3. – С. 244-247
- 30 Murphy, K. R. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy / K. R. Murphy, C. A. Stedmon, T. D. Waite, G. M. Ruiz // *Marine Chemistry*. – 2008. – V. 108. – P. 40–58
- 31 Sierra, M. M. D. 3D-Fluorescence Spectroscopic Analysis of HPLC Fractionated Estuarine Fulvic and Humic Acids / M. M. D. Sierra, M. Giovanela, E. Parlanti, E. J. Soriano-Sierra // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 17. – № 1. – P. 113-124
- 32 Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения // *Химия твердого топлива*. – 1979. – № 2. – С. 130–135

33 Гостищева М. В. Сравнительная характеристика методов выделения гуминовых кислот из торфов с целью получения гуминовых препаратов/ М. В. Гостищева, И. В. Федько, Е. О. Писниченко // Доклады ТУСУРа. Автоматизированные системы обработки информации, управления и проектирования. - 2004. - С. 66-69

34 Andre C., Truong T.T., Robert M. Construction and evaluation of a humic acid column: implication for pesticide risk assessment. // Anal. Chem. 2005. V.77. P. 4201- 4206.

35 Rose MT, Patti AF, Little KR, Brown AL, Jackson WR, Cavagnaro TR (2014) A meta-analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. Adv Agron 124:37–89.

36 M.M. Tahir, M. Khurshid, M.Z. Khan, M.K. Abbasi, M.H. Kazmi, Lignite-derived humic acid effect on growth of wheat plants in different soils, Pedosphere 21 (1) (2011) 124–131.

37 McCarthy J.F., Jimenez B.D. Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: Binding and dissociation. Environ. Sci. Technol. 1985. Vol. 19(11). P. 1072–1076.

38 Oris J.T., Giesy J.P., Hall R.E. Effects of humic substances on the phototoxicity of anthracene to the fathead minnow (*Pimephales promelas*). Aquatic Toxicology. 1990. Vol. 16(1). P. 11–28.

39 Perminova I.V., Grechishcheva N.Y., Petrosyan V.S. Relationships between structure and binding activity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular modeling. Environ. Sci. Technol. 1996. Vol. 30(10). P. 3313–3320.

40 Perminova I.V., et al. Molecular weight characteristics and functional composition of humic substances related to binding of xenobiotics. Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35(23). P. 4497–4503.

41 Misra V., et al. Role of humic acid on transport and retention of pesticides in sandy soil. Chemosphere. 2000. Vol. 41(1–2). P. 285–289.

42 Gamble D.S., Khan S.U. Kinetics and mechanisms of hydrolysis of carbamate pesticides in soil. J. Agric. Food Chem. 1988. Vol. 36(3). P. 633–637.

43 Zeng Q., et al. Photodegradation of atrazine in the presence of humic substances and nitrate. Chemosphere. 2002. Vol. 47(8). P. 785–790.

44 Klavins M., et al. Sorption of selected volatile phenols by natural organic matter and peat. Chemosphere. 2001. Vol. 44(4). P. 641–647.

45 Сосновая Л.И. и др. Поведение пестицидов в почвах и влияние органического вещества. Почвоведение. 1983. №10. С. 125–130.

46 Захаренко В.А. Влияние гумусовых веществ на миграцию гербицидов в почвах. Агрохимия. 1990. №5. С. 45–51.

47 Genevini P., et al. Influence of dissolved organic matter on the fate of herbicides in soil. Environ. Pollut. 1994. Vol. 86(1). P. 21–28.

48 Anisimova L.N., et al. Sorption of atrazine in soils containing different amounts of organic matter. Eurasian Soil Science. 1997. Vol. 29(2). P. 210–215.

49 Anisimova L.N., et al. Distribution and transformation of simazine in soils. J. Environ. Sci. Health Part B. 1998. Vol. 33(6). P. 687–701.

- 50 Silva A.P., et al. Sorption and leaching of pesticides in Brazilian tropical soils. *Chemosphere*. 2004. Vol. 54(5). P. 617–626.5
- 51 Кулик М.И., Горювая Н.Г. Влияние гуминовых соединений на действие гербицидов в агроценозах. *Агрохимия*. 1980. №4. С. 89–94.
- 52 Cole L.M., et al. Effects of dissolved organic matter on chemical degradation of triazine herbicides in aquatic systems. *Environ. Toxicol. Chem.* 1995. Vol. 14(2). P. 239–245.
- 53 Prosen H., Zupancic-Kralj L. Influence of humic substances on the degradation of pesticides. *Chemosphere*. 2005. Vol. 58(4). P. 547–554.
- 54 Fielding J.R., et al. Photodegradation of phenols and aromatic amines in the presence of humic substances. *Water Res.* 1992. Vol. 26(5). P. 679–686.
- 55 S. L. Seager, M. R. Slabaugh. *Chemistry for Today: General, Organic, and Biochemistry*. 8th Edition (англ.). — Brooks/Cole, Cengage Learning, 2014. — P. 361–362. — 960 p.
- 56 Отчет о НИР. Договор финансирования №001–2024-R/D от 15.03.2024г. Номер гос.регистрации проекта 0124РКД0202. Инвентарный номер отчета 0225РКД0046.
- 57 Beidou Xi, Qiuling Dang, Yuquan Wei, Xiang Li, Yansi Zheng, Xinyu Zhao Biogas slurry as an activator for the remediation of petroleum contaminated soils through composting mediated by humic acid // *Science of The Total Environment*. Volume 730, 15 August 2020, 139117 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139117>
- 58 Muhammad Saqib Rashid, Guijian Liu, Balal Yousaf, Yu Song, Rafay Ahmad, Abdul Rehman, Muhammad Arif, Samina Irshad, Ayesha Imtiyaz Cheema. Efficacy of rice husk biochar and compost amendments on the translocation, bioavailability, and heavy metals speciation in contaminated soil: Role of free radical production in maize (*Zea mays* L.) *Journal of Cleaner Production*. Volume 330, 1 January 2022, 129805 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129805>
- 59 Lobzenko I., Burachevskaya M., Zamulina I., Barakhov A. Development of a unique technology for the pyrolysis of rice husk biochar for promising heavy metal remediation // *Agriculture*. – 2022. – Vol. 12, № 10. – 1689. – DOI: 10.3390/agriculture12101689
- 60 Абдибаттаева М. М.1; Нурымова Р. Д.2; Оспанова Г. Ш.3; Сансызбаева А. Б. Оценка эффективности использования рисовой шелухи в качестве нефтесорбента *WORLD SCIENCE* №1(1), September 2015, -С.71-77 ISSN 2413-1032
- 61 Chen, P., Gu, W., Fang, W., Ji, X., Bie, R., 2017. Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process. *Environ.Prog. Sustain. Energy* 36
- 62 Zubairu A.M., Michéli E., Ocansey C.M., Boros N., Oszlányi Á. Biochar improves soil fertility and crop performance: A case study of Nigeria // *Soil Systems*. – 2023. – Vol. 7, № 4. – Article 105. – DOI: 10.3390/soilsystems7040105
- 63 Bushra B., Remya N. Biochar from pyrolysis of rice husk biomass—characteristics, modification and environmental application // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2024. – DOI: 10.1007/s13399-020-01092-3

64 Azeem M., Shaheen S.M., Ali A. et al. Removal of potentially toxic elements from contaminated soil and water using bone char compared to plant- and bone-derived biochars: A review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Vol. 423. – 127097. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127097

65 Dilrukshika S.W. Palagama, Amila M. Devasurendra, David Baliu-Rodriguez, Jon R. Kirchhoff, Dragon Isailovic Treated rice husk as a recyclable sorbent for the removal of microcystins from wate. *R Science of The Total Environment* Volume 666, 20 May 2019, Pages 1292-1300 / URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.042>

66 Vadakkan K., Sathishkumar K., Raphael R. et al. Review on biochar as a sustainable green resource for the rehabilitation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil // *Science of the Total Environment*. – 2024. – Vol. 922. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.171243

67 Фульвовая кислота: история открытия, химическая структура, физико-химические свойства // Электронная версия на сайте <https://honey-sapropel.ru/fulvovaya-kislota-istoriya-otkrytiya-himicheskaya-struktura-fiziko-himicheskie-svojstva/>

68 García-Díaz C., Nebbioso A., Piccolo A., Barrera-Cortés J., Martínez-Palou R. Remediation of Hydrocarbon-Contaminated Soil by Washing with Novel Chemically Modified Humic Substances // *Journal of Environmental Quality*. – 2015. – Volume 44. – P. 1764–1771

69 Van Stempvoort D.R., Lesage K.S., Novakowski K., Millar S., Brown J.R. Humic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater: 1. Laboratory-based pilot scale test // *J. Contam. Hydrol.* – 2002. – Volume 54. – P. 249–276. doi:10.1016/S0169-7722(01)00182-6

70 Savvides A, Ali S, Tester M, Fotopoulos V (2016) Chemical priming of plants against multiple abiotic stresses: mission possible? *Trends Plant Sci* 21(4):329–340.

71 Scaccia, S. 2013. TG–FTIR and kinetics of devolatilization of Sulcis coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104:95–102. doi:10.1016/j.jaap.2013.09.002.

72 Francioso, O., D. Montecchio, P. Gioacchini, and C. Ciavatta. 2005. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization (^{13}C – ^{15}N) of humic acids from different origins. *Applied Geochemistry* 20 (3):537–44. doi:10.1016/j.apgeochem.2004.10.003.

73 Giovanella, M., E. Parlanti, E. J. Soriano-Sierra, M. S. Soldi, and M. M. D. Sierra. 2004. Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. *Geochemical Journal* 38 (3):255–64. doi:10.2343/geochemj.38.255.

74 Montecchio, D., O. Francioso, P. Carletti, D. Pizzeghello, S. Chersich, F. Previtali, and S. Nardi. 2006. Thermal analysis (TG-DTA) and drift spectroscopy applied to investigate the evolution of humic acids in forest soil at different vegetation stages. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 83 (2):393–99. doi:10.1007/s10973-005-7292-5.

75 Lawrencia, D.; Wong, S.K.; Low, D.Y.S.; Goh, B.H.; Goh, J.K.; Ruktanonchai, U.R.; Soottitantawat, A.; Lee, L.H.; Tang, S.Y. Controlled Release

Fertilizers: A Review on Coating Materials and Mechanism of Release. *Plants* 2021, 10, 238. <https://doi.org/10.3390/plants10020238>

76 Emami, N.; Razmjou, A.; Noorisafa, F.; Korayem, A.H.; Zarrabi, A.; Ji, C. Fabrication of smart magnetic nanocomposite asymmetric membrane capsules for the controlled release of nitrate. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2017, 8, 233–243.

78 Bi, S.; Barinelli, V.; Sobkowicz, M.J. Degradable Controlled Release Fertilizer Composite Prepared via Extrusion: Fabrication, Characterization, and Release Mechanisms. *Polymers* 2020, 12, 301.

79 Basu, S.; Kumar, N.; Srivastava, J. Modeling NPK release from spherically coated fertilizer granules. *Simul. Model. Pract. Theory* 2010, 18, 820–835.

80 Vanitha K, Mohandass S (2014) Effect of humic acid on plant growth characters and grain yield of drip fertigated aerobic rice (*Oryza sativa* L.) *Bioscan* 9(1):45–50

81 Углерод-кремний содержащие сорбенты из растительной клетчатки для эфферентной терапии: монография / С.Х.Акназаров, Н.А. Абыкаев, А.А.Зейнуллин, М.Е.Кулманов, С.Т.Тулеуханов, Ш.А.Тулейбаева, О.Ю.Головченко; под общей ред.С.Х.Акназарова.- Алматы:Қазақуниверситеті.2021.-450с, ISBN 978-601-04-5634-1

82 M. Mussalimova, A.A. Malbagarov, G.I. Boiko, N.P. Galiyeva Artificial intelligence in development of a biodegradable hydrogel with plant adsorbents for the purification and remediation of oil-contaminated soils // *Satbayev International Conference*, -Volume 25 (2025), -Issue 1, -784-792 // <https://doi.org/10.51301/SIC.2025.i1.108>

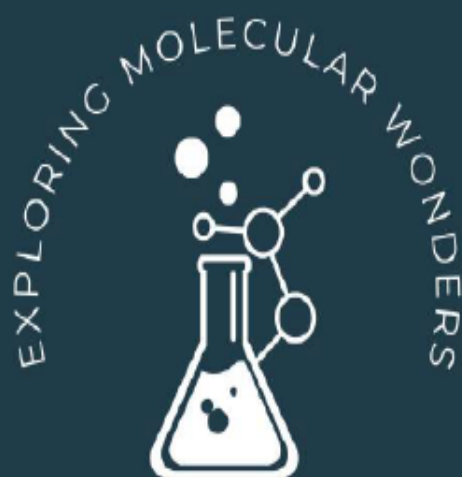
83 Таубатырова А. Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненных почв // *Дипломная работы*, -2023.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Перечень опубликованных работ по теме за 2024-2025гг:

	Выходные данные работ	Ссылка
2024 год		
1	Мусалимова М., Бойко Г.И., Галиева Н.П., Малбагаров А.А. Биологически активные системы для восстановления экосистемы нефтезагрязненных почв.	Д23 XII Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, 4-6 декабря, 2024, Алматы, Казахстан. Сборник тезисов докладов [Электронное издание]. — Алматы: НАО «КазНУ им. аль-Фараби», 2024. – 222 с. ISBN 978-601-04-6895-5
2025 год		
1	Мусалимова М., Малбагаров А.А., Бойко Г.И., Галиева Н.П. Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв	Материалы Международной научно-практической конференции «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатпаевские Чтения – 2025). Satbayev International Conference Volume 25 (2025), Issue 1, 784-792 «Искусственный интеллект в инженерных и производственных системах: решения для оптимизации и автоматизации процессов». — Алматы: КазНУТУ, 2025.-Том 1.- 1199 с. —Англ.,каз.,рус https://doi.org/10.51301/SIC.2025.i1.108 ISBN 978-601-323-576-9
2	Отчет о научно-исследовательской работе по теме: «Повышение качества оборотного водоснабжения, рекультивация нефтезагрязненных земель ТОО «АНПЗ» комплексными реагентами активированного алюминия»	Рег.№ 0124РКД0202 Инв.номер 0225РКД0046 Договор финансирования № 001-2024-R/D от 15 марта 2024 года от гранта Фонда «Центр научно-технологических инициатив «Самгау»»

ТЕЗИСТЕР ЖИНАҒЫ
BOOK OF ABSTRACTS
СБОРНИК ТЕЗИСОВ



ALMATY 2024
4-6 December

НАО «Қазақстан Республикасының Ғылым Академиясы»

Химия және химиялық технология бойынша

ХІІ Халықаралық Бірімжанов съезі

Тезистер жинағы

ХІІ Международный Беремжановский съезд

по химии и химической технологии

Сборник тезисов

XII International Beremzhanov Congress

on chemistry and chemical technology

Book of abstracts

Декабрь 4-6, 2024



Алматы

2024

УДК 54+66
ББК 24+35
Д23

Д23 XII Международный Беремжановский съезд по химии и химической технологии, 4-6 декабря, 2024, Алматы, Казахстан. Сборник тезисов докладов [Электронное издание]. — Алматы: НАО «КазНУ им. аль-Фараби», 2024. – 222 с.

ISBN 978-601-04-6895-5

Тезистер жинағы химия және химиялық технология бойынша XII Халықаралық Бірімжанов съезіне орай дайындалды, 2024 жылғы 4-6 желтоқсан, Алматы қаласы. Жинақта химия, химиялық технология, материалтану, педагогика және басқа да байланысты салалар бойынша ғылыми жұмыстардың, соның ішінде пленарлық баяндамалардың тезистері келтірілген.

Тезистер авторлық редакцияда жарияланады және қосымша ғылыми рецензияға ұшырамады. Ұсынылған жұмыстардың мазмұнына авторлар жауап береді.

Сборник подготовлен к XII Международному Беремжановскому съезду по химии и химической технологии, который пройдет 4–6 декабря 2024 года в Алматы, Казахстан. В сборнике представлены тезисы научных работ по химии, химической технологии, материаловедению, педагогике и другим смежным областям, включая тезисы пленарных докладов.

Сборник включает 6 тематических разделов и содержит более 210 тезисов научных исследований. Издание рассчитано на широкий круг специалистов, включая химиков, физиков, экологов, инженеров, научных сотрудников, докторантов и студентов.

Тезисы публикуются в авторской редакции и не подвергались дополнительному научному рецензированию. Ответственность за содержание представленных материалов несут авторы.

The collection of abstracts was prepared for the XII International Beremzhanov Congress on chemistry and chemical technology, December 4-6, 2024, Almaty. The collection presents abstracts of scientific papers on chemistry, chemical engineering, materials science, pedagogy and other related fields, including abstracts of plenary reports.

The collection includes 6 thematic sections and contains more than 210 abstracts of scientific research. The publication is designed for a wide range of specialists, including chemists, physicists, ecologists, engineers, researchers, doctoral students and students.

Abstracts are published in the author's version and have not been subject to additional scientific review. The authors are responsible for the content of the presented materials.

ISBN 978-601-04-6895-5

© НАО «КазНУ им. аль-Фараби», 2024
© Коллектив авторов, 2024

ОРГАНИЗАТОРЫ



СПОНСОРЫ



Содержание

Пленарлық дәрістер Пленарные лекции Plenary lectures.....	5
1-секция: Химия және білім Секция 1: Химия и образование Section 1: Chemistry and Education.....	15
2-секция: Химия және қоршаған орта Секция 2: Химия и окружающая среда Section 2: Chemistry and the Environment.....	72
3-секция: Органикалық заттар мен полимерлерді синтездеу және өңдеу технологиялары Секция 3: Технологии синтеза и переработки органических веществ и полимеров Section 3: Technologies for the Synthesis and Processing of Organic Substances and Polymers.....	95
4-секция: Химия және өнеркәсіп Секция 4: Химия и промышленность Section 4: Chemistry and Industry.....	147
5-секция: Химия және материалдар Секция 5: Химия и материалы Section 5: Chemistry and Materials.....	173
6-секция: Мұнайгазохимия және одан әрі қайта өңдеу химиясы Секция 6: Нефтегазохимия и химия дальнейшего передела Section 6: Petrochemical and Chemical Processing.....	216



БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭКОСИСТЕМЫ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

Мусалимова М., Бойко Г.И., Галиева Н.П., Малбагаров А.А.

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева, 050043, Алматы, Казахстан

e-mail: Madina.Mussalimova@su.edu.kz

Ускорение темпов нефтедобычи и открытие новых месторождений – делают актуальными исследования, направленные на разработку эффективных методов очистки почв в районах нефтедобычи. Попадая в почву, нефтепродукты изменяют ее физико-химические свойства и снижают функциональную активность микробиоты почвенных биоценозов.

Целью данной работы является изучение эффективности применения для рекультивации почв полимерных форм гуминовых и фульвовых кислот, синтезированных методом каталитической этерификации сополимера малеинового ангидрида и стирола с гуминовыми и фульвовыми кислотами и в композициях с карбонизированной рисовой шелухой (биоуголь, биочар). Выбор данных реагентов обоснован их способностью образовывать аддукты с углеводородами нефти, оказывать влияние на межфазное распределение загрязнителей, повышать устойчивость биологических объектов к неспецифическим стрессовым факторам. Исследования проводились на почвах, содержащих нефть в концентрации от 0,2% до 20%.

Выявлено, что при обработке почвы 0,1% раствором полимерной формы фульвовой кислоты всхожесть семян многолетних трав (20%) наблюдается через 6 дней после посева, и достигает 60% через 14 дней. Обработка почвы 0,5%-ным раствором этой же формы обеспечивает повышение всхожести до 80%. При обработке почвы 0,5%-ным раствором полимера в композиции с биочаром в количестве 5%мас, массовые всходы были отмечены на 4сутки. На основании данных, сделан вывод, что полимерные формы гуминовых и фульвовых кислот стимулируют рост и развитие растений, а биоуголь, выступая в роли сорбента, эффективно удерживает нефть, предотвращая ее проникновение в растения. Реагенты оказывают благоприятное воздействие на формирование корневой и надземной систем растений, увеличивают интенсивность роста побегов, число и массу листьев.

Работа выполнена за счет средств гранта Фонда «Центр научно-технологических инициатив «Samgau»». Договор финансирования № 001-2024-R/D от 15.03.2024 г.



SCIENCE AND HIGHER
EDUCATION MINISTRY OF
REPUBLIC OF KAZAKHSTAN



SATBAYEV
UNIVERSITY

Satbayev International Conference – 2025:

«Инженерлік және өндірістік жүйелердегі жасанды интеллект: процестерді оңтайландыру мен автоматтандыру шешімдері» халықаралық конференцияның еңбектері

Proceedings of the Satbayev International Conference – 2025:

«Artificial intelligence in engineering and production systems: solutions for optimization and automation of processes»

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И. Сатпаева

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satbayev

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Сәтбаев Оқулары-2025).

ИНЖЕНЕРЛІК ЖӘНЕ ӨНДІРІСТІК ЖҮЙЕЛЕРДЕГІ ЖАСАНДЫ

ИНТЕЛЛЕКТ: ПРОЦЕСТЕРДІ ОҢТАЙЛАНДЫРУ МЕН

АВТОМАТТАНДЫРУ ШЕШІМДЕРІ

халықаралық ғылыми – практикалық конференцияның

ЕҢБЕКТЕРІ

12 сәуір 2025 ж.

I Том

ТРУДЫ

Международной научно-практической конференции

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Сатпаевские Чтения – 2025).

ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ИНЖЕНЕРНЫХ И

ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СИСТЕМАХ: РЕШЕНИЯ ДЛЯ

ОПТИМИЗАЦИИ И АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ

12 апреля 2025 г.

Том I

PROCEEDING

International scientific and practical conference

«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025

(Satbayev Conference - 2025).

ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN ENGINEERING AND PRODUCTION

SYSTEMS: SOLUTIONS FOR OPTIMIZATION AND AUTOMATION OF

PROCESSES

12 april 2025

Volume I

Алматы 2025

Труды Международной научно-практической конференции «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатпаевские Чтения – 2025). Искусственный интеллект в инженерных и производственных системах: решения для оптимизации и автоматизации процессов».

Бегентаев М. М.	– Председатель Правления – Ректор, председатель
Кульдеев Е. И.	– Член Правления – Проректор по науке и корпоративному развитию, заместитель председателя
Шалабаев С.К.	– Член Правления – Проректор по административной, социальной и воспитательной работе, заместитель председателя
Ауелхан Е. С.	– И.о. Директора Института геологии и нефтегазового дела
Рысбеков К.Б.	– Директор Горно-металлургического института имени О. Байконурова
Чиннибаев Е.Г.	– И.о. Директора Института автоматизации и информационных технологий
Елемесов К.К.	– Директор Института энергетики и машиностроения
Куспангалиев Б.У.	– Директор Института архитектуры и строительства имени Т. Басенова
Амралинова Б.Б.	– Директор Института управления проектами
Абдуллаев С. С.	– Руководитель Школы «Транспортная инженерия и логистика» имени М. Тынышпаева
Буршукова Г. А.	– Заместитель директора Департамента стратегического развития

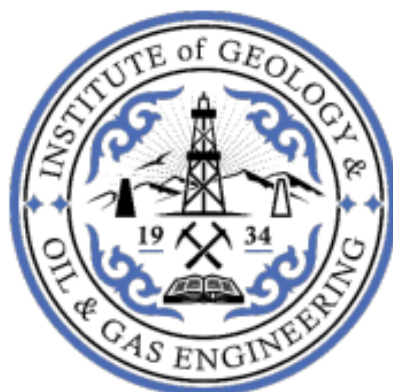
«INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатбаев окулары-2025). Инженерлік және өндірістік жүйелердегі жасанды интеллект: процестерді оңтайландыру мен автоматтандыру шешімдері» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Сатпаевские чтения -2025). Искусственный интеллект в инженерных и производственных системах: решения для оптимизации и автоматизации процессов» = «INTERNATIONAL SATBAYEV CONFERENCE 2025 (Satbayev Conference - 2025). Artificial Intelligence in Engineering and Production Systems: Solutions for Optimization and Automation of Processes»: Материалы Международной научно-практической конференции – Алматы: КазННТУ, 2025. -Том 1.- 1199 с. – Англ., каз., рус

ISBN 978-601-323-576-9

В сборнике рассматриваются результаты научных исследований в следующих направлениях: Цифровая трансформация в Горно-металлургической отрасли; Искусственный интеллект в управлении природными ресурсами: перспективы для геологоразведки, нефтегазовой индустрии и химической инженерии; Передовые технологии искусственного интеллекта в инженерии и производственных системах; AI & tech: data, cyber & smart systems; Искусственный интеллект в области архитектуры и строительства; Искусственный интеллект и проектный менеджмент: инновационные решения в образовании, инженерии и устойчивом развитии.

ISBN 978-601-323-574-5
ISBN 978-601-323-576-9

© КазННТУ им. К.И. Сатпаева, 2025



**ARTIFICIAL INTELLIGENCE IN NATURAL RESOURCE
MANAGEMENT: PROSPECTS FOR GEOLOGICAL
EXPLORATION, THE OIL AND GAS INDUSTRY, AND
CHEMICAL ENGINEERING**

**ТАБИҒИ РЕСУРСТАРДЫ БАСҚАРУДАҒЫ ЖАСАНДЫ
ИНТЕЛЛЕКТ: ГЕОЛОГИЯЛЫҚ БАРЛАУ, МҰНАЙ-ГАЗ
ИНДУСТРИЯСЫ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯ
ПЕРСПЕКТИВАЛАРЫ**

**ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В УПРАВЛЕНИИ
ПРИРОДНЫМИ РЕСУРСАМИ: ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ
ГЕОЛОГОРАЗВЕДКИ, НЕФТЕГАЗОВОЙ ИНДУСТРИИ И
ХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ**

<https://doi.org/10.51301/SIC.2025.i1.108>

Artificial intelligence in the development of a biodegradable hydrogel with plant adsorbents for the purification and remediation of oil-contaminated soils

M. Mussalimova*, A.A. Malbagarov, G.I. Boiko, N.P. Galiyeva

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: mmussalimova@bk.ru

Abstract. Modern methods of eliminating the consequences of oil pollution of soils require high-tech and innovative solutions, among which biodegradable hydrogels with plant adsorbents occupy a special place. These materials provide effective sorption of hydrocarbons and contribute to the restoration of ecosystems.

This paper discusses the possibility of using artificial intelligence (AI) methods to optimise the composition of biodegradable hydrogel, analyse its sorption characteristics, assess the efficiency of purification and automate laboratory studies. The algorithms of machine learning, computer vision and time series processing used in this field are discussed. Examples of software solutions that allow to significantly reduce time and resource costs for the development of effective sorbents for remediation of oil-contaminated soils are given.

Keywords: *biodegradable hydrogel, artificial intelligence, humic substances, oil-contaminated soils, remediation, optimisation of sorption properties.*

1. Введение

Нефтезагрязнение почв является одной из наиболее сложных экологических проблем, особенно актуальной в регионах с интенсивной нефтедобычей, таких как Западный Казахстан. Согласно данным Министерства экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан, ежегодно фиксируется до 3,5% потерь от общего объема добываемой нефти, что приводит к значительному загрязнению земельных ресурсов. В почвах, загрязненных нефтью, наблюдаются деграционные изменения, включающие снижение содержания гумуса, нарушение микробиологического равновесия и повышение уровня засоления.

Существующие методы очистки нефтезагрязненных почв включают физико-химические и биологические подходы, однако они требуют значительных временных и финансовых затрат. Одним из перспективных решений является применение биоразлагаемых гидрогелей, содержащих растительные адсорбенты, которые не только эффективно сорбируют углеводороды, но и способствуют восстановлению почвенной структуры. Однако процесс подбора оптимального состава гидрогеля требует значительных затрат времени и множества лабораторных испытаний. В данном контексте особую ценность приобретает искусственный интеллект, позволяющий автоматизировать и оптимизировать исследования.

© 2025. M. Mussalimova, A.A. Malbagarov, G.I. Boiko, N.P. Galiyeva
<https://conference.satbayev.university/>. Published by Satbayev University

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License

(<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted reuse, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

2. Материалы и методы

Экология почв Западно-Казахстанской области

Казахстан входит в число десяти крупнейших стран по добыче нефти в мире. Разработка нефтяных и газовых месторождений имеет важнейшее значение для экономики страны и представляет собой ключевой элемент её народно-хозяйственного комплекса. Основная добыча углеводородов сосредоточена в Западном Казахстане, который включает пять областей: Актюбинскую, Атыраускую, Западно-Казахстанскую, Мангыстаускую и Кызылординскую [1]. На сегодняшний день в Казахстане открыто более 208 нефтегазовых месторождений. Наибольшее количество нефтяных месторождений сосредоточено в Атырауской области, где ресурсы углеводородов оцениваются в 8,8 млрд тонн нефти и более 2 трлн м³ газа. Однако наряду с добычей и транспортировкой нефти и газа наблюдается рост загрязнения окружающей среды отходами нефтедобывающей промышленности. Согласно экспертным оценкам, на нефтяных месторождениях теряется до 3,5% от общего объема добываемой нефти. Большая часть загрязняющих веществ — до 75% — поступает в атмосферу, 20% — в водные источники и 5% — в почву.

Изучение почвенного покрова в Атырауской области показало, что воздействие нефти и нефтепродуктов ведет к изменениям физико-химических и химических свойств почвы. Отмечается [2] что на месторождениях Жанаталап и С. Балгимбаев наблюдается трансформация луговых приморских почв в техногенно-солончаковые, а также появление солончаков и солонцов. Содержание гумуса в этих почвах снизилось в два раза (с 3,4% до 1,7%), а подвижного фосфора — в два с половиной раза. Сульфатно-хлоридное засоление в верхнем слое почвы увеличилось с 3% до 8%. На сильно нарушенных участках обнажаются карбонатно-иллювиальные горизонты, образуются такыровидные и такырные поверхности, усиливаются процессы засоления. Гранулометрический состав техногенно-нарушенных почв свидетельствует о высокой степени распыления и пылевато-иловатом составе гумусового горизонта, а также увеличении карбонатности почвы.

Химические анализы почв показывают, что при загрязнении почвы нефтью в количестве 8 л/м² содержание органического углерода составляет 7,99%, а при дозе 16 л/м² — 8,15%. В почвах наблюдается снижение накопления нитратного азота в 1,5-2 раза, понижение pH почвенного раствора и снижение интенсивности ферментной активности почвы.

Согласно [2], нефть, попадая в почву, вызывает значительные и часто необратимые изменения, ускоряя такие нежелательные природные процессы, как эрозия, дефляция и криогенез. Загрязнение нефтепродуктами и сточными водами с нефтяных промыслов оказывает серьезное воздействие на почвенные процессы, изменяя гумусное состояние, кислотно-щелочное равновесие и уровень подвижных форм азота и фосфора.

Эти изменения приводят к снижению ферментативной активности и изменению химического состава водной вытяжки почвы, а также влияют на солевой состав грунтовых вод в районе месторождений. В конечном итоге, такие изменения могут привести к ухудшению качества почвы, снижению её плодородия и нарушениям в экосистемах, что требует внедрения эффективных методов защиты и восстановления загрязнённых территорий [3]. В результате загрязнения в почвах происходят необратимые изменения химических, физико-химических и водно-физических свойств, нарушается активность почвенных микроорганизмов и окислительно-восстановительный баланс. Исследования показали, что в загрязнённых почвах увеличиваются уровни засоления, pH среды и щелочности, а также повышается содержание тяжёлых металлов, таких как свинец, цинк, барий, стронций, молибден и других [4].

Природа гуминовых веществ

Гуминовые вещества (ГВ) — это сложные смеси высокомолекулярных тёмноокрашенных органических соединений природного происхождения, устойчивых к биодеструкции. Они образуются в результате разложения растительных и животных остатков под воздействием микроорганизмов и различных абиотических факторов. ГВ являются одной из основных составляющих органического вещества в почвах, водных экосистемах, а также в твёрдых горючих ископаемых [5]-[8]. Согласно принятой классификации, основанной на различиях в растворимости в кислотах и щелочах, гуминовые вещества (ГВ) делятся на несколько категорий:

- 1) Гуминовые кислоты растворяются исключительно в щелочных растворах.
- 2) Гиматомелановые кислоты выделяются из остатка гуминовых кислот при обработке этиловым спиртом.
- 3) Фульвокислоты растворимы в воде, а также в кислых и щелочных средах. Согласно представлениям У. Форсайта, среди них выделяют истинные фульвокислоты, которые можно извлечь из кислоторастворимой фракции с помощью активированного угля. В то же время, согласно точке зрения И. В. Тюрина, фульвокислотами называют все соединения, остающиеся в кислом фильтрате после осаждения гуминовых кислот.
- 4) Гумин — это органическое соединение, которое практически не растворяется и не извлекается из природных материалов и компостов [6].

Значительно расширили представления о структуре и составе гуминовых веществ шведский химик Я. Берцелиус вместе со своими учениками. Их открытия сыграли важную роль в понимании роли гуминовых соединений в почвообразовательных процессах и природных экосистемах [8].

Основные свойства фульвовой кислоты

Фульвокислота (ФК) представляет собой высокомолекулярное органическое соединение, содержащее азот и обладающее сложной структурой. В ее составе присутствуют разнообразные функциональные группы, включая ароматические кольца, фенольные гидроксильные, кетонкарбонильные, хинонкарбонильные, карбоксильные и алкоксильные группы, что делает ее химически активной [7, 9]. Это природный полиэлектролит с выраженной способностью к комплексообразованию, взаимодействуя с одно- и двухвалентными катионами

F.L. Motta, M.H.A. Santana [10] предложена гипотетическая структура фульвовой кислоты (рис.1)

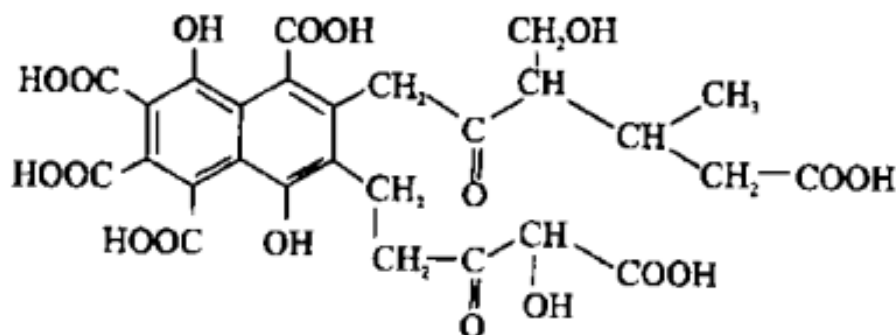


Рисунок 1. Гипотетическая структура фульвовой кислоты

ФК благодаря своей способности вступать в различные реакции, играет важную роль в процессах почвообразования, взаимодействии с металлами и транспортировке питательных веществ в природных экосистемах. Фульвокислота относится к фракции гуминовых

соединений [11], которая хорошо растворяется в воде, кислотах и щелочах, образуя растворы с кислой средой, в том числе концентрированные водные растворы. Кроме того, ФК может формировать водорастворимые соли с трехвалентными катионами, образуя устойчивые растворимые комплексы или осадки. Как хелатирующее соединение ФК способна образовывать координационные связи с ионами металлов, связывая их одним или несколькими атомами своей структуры. В реакциях окисления и восстановления она может функционировать как донор или акцептор электронов, что определяет ее способность регулировать кислотно-щелочной баланс и участвовать в различных химических процессах в природных системах [12, 13].

Потенциал использования нейросетей для прогнозирования сорбционных свойств гидрогеля

Применение глубоких нейронных сетей, таких как LSTM и CNN, позволяет проводить анализ сложных многомерных данных, что особенно актуально для прогнозирования сорбционных характеристик гидрогеля. Обучение моделей на основе экспериментальных данных о составе гидрогеля, параметрах реакции и результатах сорбции позволяет с высокой точностью предсказывать эффективность материала в различных условиях. Такой подход не только сокращает временные затраты на проведение лабораторных экспериментов, но и способствует созданию более устойчивых и экологически безопасных материалов [14, 15].

Оптимизация состава гидрогеля с помощью ИИ

Для повышения эффективности гидрогеля можно применять алгоритмы машинного обучения. В частности, метод случайного леса (Random Forest), градиентный бустинг (XGBoost), а также байесовская оптимизация позволяют прогнозировать сорбционные свойства гидрогеля в зависимости от его состава [16, 17].

Это снижает необходимость проведения большого количества лабораторных экспериментов и ускоряет процесс подбора оптимальной рецептуры.

Анализ эффективности очистки нефтезагрязненных почв

Для количественной оценки уровня очистки почв от нефтепродуктов можно применять методы компьютерного зрения и обработки спектральных данных [18, 19]. Современные алгоритмы глубокого обучения, в частности сверточные нейронные сети (CNN), позволяют анализировать изображения почвы до и после ремедиации, выявляя степень загрязнения [20].

Разработка цифровой модели процесса ремедиации

Прогнозирование скорости разложения углеводородов в почве возможно с помощью методов временных рядов и рекуррентных нейросетей (LSTM). Данные технологии позволяют учитывать изменение параметров почвы в динамике и предсказывать сроки полной ремедиации загрязненной территории [20, 22, 28, 29].

Автоматизация лабораторных экспериментов

ИИ можно применять для анализа спектральных данных с помощью *scipy* и *sklearn*, что позволяет автоматически выявлять уровни загрязнения почвы по инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье, Рамановская спектроскопия) [23, 30].

Усовершенствование методики синтеза гидрогеля

Оптимизация параметров синтеза с помощью машинного обучения

ИИ может использоваться для прогнозирования оптимальных параметров реакции, таких как температура, время и концентрация реагентов, с целью максимизации выхода и повышения качества полученного полимера. Для этого применяются методы случайного леса, градиентного бустинга и нейросетевые модели [18]. Реализация включает обучение модели на экспериментальных данных для автоматического подбора условий синтеза. Наиболее эффективные подходы — это байесовская оптимизация (Bayesian Optimization) и

градиентный бустинг (XGBoost), которые позволяют предсказывать оптимальные условия реакции. Для успешного выполнения задачи необходимо собрать обучающую выборку на основе предыдущих экспериментов, включая данные о времени реакции, температуре и концентрации реагентов. Инструменты, такие как scikit-learn, XGBoost и Optuna на языке программирования Python, а также среда Jupyter Notebook, позволяют эффективно анализировать данные и находить оптимальные параметры для синтеза гидрогеля.

Интеллектуальный контроль гелеобразования

Формирование гидрогеля на основе гуминовой кислоты или альгината натрия является сложным процессом, который зависит от концентрации ионов кальция (Ca^{2+}), скорости перемешивания и времени реакции [24, 25]. Однако ручное управление этими параметрами затруднительно, что может привести к нестабильности структуры гидрогеля и снижению его сорбционных свойств. Для решения этой проблемы авторы предлагают использовать PID-контроллер для автоматического регулирования температуры и подачи CaCl_2 , а также внедрить систему компьютерного зрения для контроля процесса гелеобразования в реальном времени. Методика включает установку датчиков температуры и pH в реакционную среду, подключение системы дозирования CaCl_2 на основе платформ Arduino или Raspberry Pi и реализацию автоматической остановки реакции при достижении желаемой вязкости. Такой подход позволяет значительно повысить воспроизводимость синтеза и контролировать качество полученного гидрогеля.

Автоматизация контроля температуры и дозировки реагентов

Согласно [26, 27] использование систем Интернета вещей (IoT) и искусственного интеллекта (ИИ) позволяет значительно повысить эффективность синтеза биоразлагаемого гидрогеля за счет автоматизации процесса. Для поддержания стабильной температуры с высокой точностью применяется интеллектуальный PID-регулятор, который контролирует подачу тепла в реакционную среду. Автоматическая подача катализатора и реагентов, таких как серная кислота и фульвовая кислота, осуществляется с помощью дозирующих насосов, управляемых нейросетевым контроллером на платформе Arduino или Raspberry Pi. В процессе синтеза осуществлен мониторинг параметров реакции в реальном времени, включая pH и температуру, с использованием инфракрасных датчиков и систем компьютерного зрения. Для реализации данной методики используются инструменты PID-контроля на Python, библиотека TensorFlow для предсказания поведения системы, а также платформа Arduino с библиотекой PySerial для управления процессом. Такой подход позволяет значительно повысить точность синтеза, сократить потери реагентов и улучшить качество полученного гидрогеля.

Спектральный анализ состава смеси в режиме реального времени

Показано [23], что использование ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) и Раман-спектроскопии в сочетании с искусственным интеллектом позволяет эффективно оценивать стадию синтеза биоразлагаемого гидрогеля. Применение алгоритмов глубокого обучения, таких как сверточные нейронные сети (CNN) и метод главных компонент (PCA), дает возможность распознавать спектральные данные и предсказывать завершение реакции. Методика включает мониторинг состава реакционной среды с помощью FTIR- и Раман-спектрометров, обработку сигналов и анализ спектров с использованием библиотек SciPy, TensorFlow и OpenCV. На основе полученных данных разрабатывается нейросетевая модель, которая определяет ключевые изменения в спектре и прогнозирует момент завершения синтеза. Такой подход позволяет минимизировать вероятность неполной реакции и повысить качество полученного материала [25].

Автоматизация процесса фильтрации и сушки

ИИ позволяет значительно повысить эффективность контроля процесса осаждения, фильтрации и сушки гидрогеля [27]. Определение оптимального времени осаждения осуществляется с помощью компьютерного зрения, что позволяет анализировать структуру осадка в реальном времени. Для контроля степени высушивания в вакууме используются датчики влажности, данные с которых анализируются нейросетевыми алгоритмами для определения момента завершения сушки. Реализация включает использование OpenCV для анализа изображений, платформы Arduino с датчиками влажности для сбора данных, а также TensorFlow для прогнозирования завершения процесса. Дополнительно разрабатывается роботизированный манипулятор, который обеспечивает точное управление осаждением и сушкой, что позволяет добиться высокой воспроизводимости и качества конечного гидрогеля.

Интеллектуальный контроль деградации гидрогеля

Определение скорости разложения биоразлагаемого гидрогеля в почве представляет сложную задачу из-за влияния множества факторов, таких как pH, температура и микрофлора. Для решения этой проблемы предлагается разработка нейросетевой модели на основе LSTM, способной прогнозировать скорость деградации материала [25, 26]. Методика включает сбор данных о разложении гидрогеля в почвах разного типа, обучение модели для предсказания динамики деградации и применение ИК-Фурье спектроскопии для мониторинга изменений в составе гидрогеля. Такой подход позволяет точно оценить эффективность материала в различных условиях и прогнозировать его поведение в реальных биогеоценозах.

3. Результаты и обсуждение

Анализ литературных данных показал, что применения искусственного интеллекта в синтезе биоразлагаемых гидрогелей, внедрение алгоритмов машинного обучения и систем компьютерного зрения позволяет значительно повысить эффективность процесса. Оптимизация состава гидрогеля с помощью байесовской оптимизации и градиентного бустинга позволила сократить время подбора условий синтеза и повысить сорбционные характеристики материала. Интеллектуальный контроль гелеобразования с использованием PID-регулятора и платформы Arduino обеспечивает стабильность структуры гидрогеля за счет точного контроля температуры и дозировки реагентов.

Применение ИК-Фурье спектроскопии и Раман-спектроскопии в сочетании с нейросетевым анализом позволили точно определять стадии реакции и предсказывать момент завершения синтеза. Кроме того, использование нейронных сетей LSTM для прогнозирования скорости деградации гидрогеля в почве дало возможность оценить его поведение в реальных условиях и повысить экологическую эффективность процесса ремедиации нефтезагрязненных почв.

4. Выводы

Нефтезагрязнение почв является одной из наиболее сложных экологических проблем, особенно актуальной в регионах с интенсивной нефтедобычей, таких как Западный Казахстан. Согласно данным Министерства экологии, геологии и природных ресурсов Республики Казахстан, ежегодно фиксируется до 3,5% потерь от общего объема добываемой нефти, что приводит к значительному загрязнению земельных ресурсов. В почвах, загрязненных нефтью, наблюдаются деградационные изменения, включающие снижение содержания гумуса, нарушение микробиологического равновесия и повышение уровня засоления.

Использование искусственного интеллекта в разработке биоразлагаемых гидрогелей открывает новые перспективы в области очистки нефтезагрязненных почв. Оптимизация состава, автоматизированный анализ эффективности, прогнозирование ремедиации и роботизированные лабораторные исследования позволяют значительно ускорить процесс разработки и внедрения инновационных решений. Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на интеграцию ИИ в промышленные системы мониторинга загрязнения и создание интеллектуальных биосорбентов с адаптивными свойствами.

Применение ИИ в данной методике позволяет: оптимизировать синтез с минимальными экспериментами; автоматизировать контроль температуры и подачи реагентов; реализовать спектральный анализ в режиме реального времени; улучшить фильтрацию и сушку осадка; автоматизировать подбор состава гидрогеля и условий реакции; контролировать процесс гелеобразования с высокой точностью; анализировать структуру и механические свойства гидрогеля; прогнозировать скорость деградации в почве.

Благодарность

Исследование выполнено за счет средств программно-целевого финансирования Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан на 2024-2026 годы [BR24992868].

References

- [1] Ошакбай А. А. «Анализ геоэкологической ситуации Атырауской области Республики Казахстан» // *Foundations and Trends in Modern Learning*. – 2024. – №7.
- [2] Каиненова Т. С., Оринбасар Р. О., Жубандыкова Ж. У., Молдабаева М. Н. «Оценка загрязнения природной среды отходами Атырауского НПЗ» // *Вестник КазНУ. Серия Экологическая*. – 2021. – Том 68. – №3.
- [3] Фаизов К.Ш. "Об экологических последствиях загрязнения почв сточными нефтепромышленными водами" // *Гидрометеорология и экология*. – 2023. – №1-2. – С. 158–164.
- [4] Сапаров А.С., Фаизов К.Ш., Асанбаев И.К. Почвенно-экологическое состояние Прикаспийского нефтегазового региона и пути их улучшения. – Алматы: 2006.
- [5] И.В. Перминова, Д.М. Жилин «Гуминовые вещества в контексте зеленой химии» // *Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова* – 2004.
- [6] И. И. Закорчевный, Л. Н. Михальская, В. В. Швартау «Гуминовые вещества и удобрения на их основе» - 2012.
- [7] Степанова Л.П., Писарева А.В. Гуминовые вещества почвы. Роль гуминовых веществ в растениеводстве, животноводстве, медицине. — СПб.: Лань, 2022. — 460 с. — ISBN 978-5-507-44490-8.
- [8] Орлов Д.С. (ред.) Гуминовые вещества в биосфере. — М.: Наука, 2004.
- [9] Hänninen K. Historical and current progress in understanding (обзор литературы). *Вестник Российской академии естественных наук*. 2016;16(5): 9–15. *Chemistry and Ecology*. 2010. the origin and structure of humic substances.
- [10] F.L. Motta, M.H.A. Santana, Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: cellulosic substrates and nitrogen sources, *Biotechnol. Prog.* 29 - 2013.
- [11] Xi B., Tang Z., Jiang J., Tan W., Huang C., Yuan W., Xia X. Responses of the electron transfer capacity of soil humic substances to agricultural land-use types. *RSC Adv*. 2018.
- [12] Н. С. Бендерский*, О. М. Куделина, Е. В. Ганцгорн, А. В. Сафроненко // «Фульвовая кислота — биологически активная добавка или лекарство?» - 2020.
- [13] F.L. Motta, M.H.A. Santana, Production of humic acids from oil palm empty fruit bunch by submerged fermentation with *Trichoderma viride*: cellulosic substrates and nitrogen sources, *Biotechnol. Prog.* 29 - 2013.

- [14] Schmidt, J., Marques, M. R. G., Botti, S., & Marques, M. A. L. (2019). Recent advances and applications of machine learning in solid-state materials science. *npj Computational Materials*, 5(1), 83.
- [15] Butler, K. T., Davies, D. W., Cartwright, H., Isayev, O., & Walsh, A. (2018). Machine learning for molecular and materials science. *Nature*, 559(7715), 547-555.
- [16] Chen, L., Zuo, Y., Ye, W., & Li, X. (2020). Machine-learning-accelerated computational discovery of new polymers for 3D printing. *Matter*, 3(3), 870-886.
- [17] Zhang, X., & Zhao, Y. (2021). Artificial intelligence in polymer materials research. *Polymer Chemistry*, 12(36), 5180-5191.
- [18] Gao, W., Zhao, Y., & Zhang, X. (2020). Machine learning in materials modeling. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(5), 1157-1166.
- [19] Li, J., Mo, L., & Lu, A. (2021). Application of artificial intelligence in environmental hydrogel research. *Environmental Science & Technology*, 55(14), 9379-9390.
- [20] Mukherjee, S., & Kumar, S. (2020). Plant-based adsorbents for the removal of heavy metals from wastewater: A review. *Environmental Technology & Innovation*, 18, 100684.
- [21] Liu, M., Zeng, X., Ma, C., Yi, H., & Ali, Z. (2020). Natural polymer-based hydrogels with enhanced mechanical performances: Preparation, structure, and property. *Macromolecular Materials and Engineering*, 305(10), 2000363.
- [22] Zhu, X., & Liu, Y. (2018). Artificial intelligence in environmental monitoring and protection: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(30), 30057-30072.
- [23] Zhou, J., & Wang, H. (2019). Machine learning in infrared and Raman spectral analysis. *Analytical Chemistry*, 91(1), 428-444.
- [24] Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application, and solving method. *Chemical Engineering Journal*, 388, 124340.
- [25] Dimitrov, S., & Mekenyan, O. (2018). Computational approaches for predicting biodegradability. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 58(3), 528-535.
- [26] Xie, T., & Grossman, J. C. (2018). Crystal graph convolutional neural networks for an accurate and interpretable prediction of material properties. *Physical Review Letters*, 120(14), 145301.
- [27] Chen, C., & Zuo, Y. (2019). Green materials discovery using artificial intelligence: A review. *Advanced Intelligent Systems*, 1(8), 1900029.
- [28] Huang, Y., & Zhang, W. (2020). Modeling soil remediation processes using machine learning techniques. *Journal of Environmental Management*, 271, 110986.
- [29] Li, X., & Chen, G. (2019). Application of deep learning in environmental monitoring: A case study on soil pollution detection. *Environmental Pollution*, 252, 866-872.
- [30] Burger, B., & Holmes, N. (2020). A mobile robotic chemist. *Nature*, 583(7815), 237-241.

Мұнаймен ластанған топырақты тазарту және қалпына келтіру үшін өсімдік адсорбенттері бар биологиялық ыдырайтын гидрогельді жасаудағы жасанды интеллект

М. Мусалимова*, А.А. Малбагаров, Г.И. Бойко, Н.П. Галиева

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

**Корреспонденция үшін автор: mmussalimova@bk.ru*

Аңдатпа. Топырақтың мұнай ластануының салдарын жоюдың заманауи әдістері жоғары технологиялық және инновациялық шешімдерді қажет етеді, олардың арасында өсімдік адсорбенттері бар биологиялық ыдырайтын гидрогельдер ерекше орын алады. Бұл материалдар көмірсутектердің тиімді сорбциясын қамтамасыз етеді және экожүйелердің қалпына келуіне ықпал етеді.

Бұл мақалада биологиялық ыдырайтын гидрогельдің құрамын оңтайландыру, оның сорбциялық сипаттамаларын талдау, тазалау тиімділігін бағалау және зертханалық зерттеулерді автоматтандыру үшін жасанды интеллект (AI) әдістерін қолдану мүмкіндігі қарастырылады. Осы салада қолданылатын Машиналық оқыту, компьютерлік көру және уақыт қатарын өңдеу алгоритмдері талқыланды. Мұнаймен ластанған топырақты ремедиациялау үшін тиімді сорбенттерді әзірлеуге кететін уақыт пен ресурстық шығындарды айтарлықтай азайтуға мүмкіндік беретін бағдарламалық шешімдердің мысалдары келтірілген.

Негізгі сөздер: биологиялық ыдырайтын гидрогель, жасанды интеллект, гуминді заттар, мұнаймен ластанған топырақ, ремедиация, сорбциялық қасиеттерді оңтайландыру.

Искусственный интеллект в разработке биоразлагаемого гидрогеля с растительными адсорбентами для очистки и ремедиации нефтезагрязненных почв

М. Мусалимова*, А.А. Малбагаров, Г.И. Бойко, Н.П. Галиева

Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

**Автор для корреспонденции: mmussalimova@bk.ru*

Аннотация. Современные методы ликвидации последствий нефтяного загрязнения почв требуют высокотехнологичных и инновационных решений, среди которых особое место занимают биоразлагаемые гидрогели с растительными адсорбентами. Данные материалы обеспечивают эффективную сорбцию углеводородов и способствуют восстановлению экосистем.

В данной статье рассматривается возможность использования методов искусственного интеллекта (ИИ) для оптимизации состава биоразлагаемого гидрогеля, анализа его сорбционных характеристик, оценки эффективности очистки и автоматизации лабораторных исследований. Обсуждены алгоритмы машинного обучения, компьютерного зрения и обработки временных рядов, применяемые в данной сфере. Приведены примеры программных решений, которые позволяют значительно сократить временные и ресурсные затраты на разработку эффективных сорбентов для ремедиации нефтезагрязненных почв.

Ключевые слова: биоразлагаемый гидрогель, искусственный интеллект, гуминовые вещества, нефтезагрязненные почвы, ремедиация, оптимизация сорбционных свойств.

Biologically active compositions of humic acid copolymers and plant-based sorbents for remediation of oil-contaminated soils

M. Mussalimova¹, G.I. Boiko², N.P. Lyubchenko¹, R.G. Sarmurzina¹,
B.K. Kenzhaliyev¹, L.S. Boiko²

¹ Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, 29/133 Shevchenko Str, Almaty 050010, Kazakhstan

² Kazakh national research technical university named after K.I. Satbayev (Satbayev University), 050043, Almaty, Kazakhstan

Madina Mussalimova

Abstract: This study is devoted to the evaluation of the efficiency of using composite compositions of biologically active polymeric forms of humic acid and carbonised rice husk (biochar, biochar) in the processes of oil-contaminated soil remediation.

High-quality sorbent of plant origin biochar ‘Nanocarbosorb ERSH-1’ on the basis of rice husk was developed by LLP NPTC ‘Zhalin’ (Republic of Kazakhstan, Almaty).

Due to its composition biochar improves soil structure, microorganisms viability, enriches the soil with nutrients, increases water capacity, water permeability and provides strong and healthy growth of plants. Due to its silica content it has a favourable effect on the growth of agricultural crops, is effective in preventing salt accumulation in the soil and harm from repeated sowing of one crop [1]. Biochar, having high sorption capacity, effectively retains petroleum products, preventing their migration into plant tissues.

Polymeric forms of humic acids stimulate growth and development of plants, increase their resistance to various factors and non-specific stress effects.

Experimental studies were conducted on soils with oil content in the range of 0.2-20% mas.

The efficiency of using carbonised rice husk as a purifying sorbent in complex with developed polymeric forms of humic acids and seed treatment with different components was revealed.

It was found that the joint treatment of soil with biologically active compositions accelerates the mass germination of seeds of perennial grasses of legume family (alfalfa, sainfoin) up to 4 days, promotes the formation of developed root system and ground systems of plants, increases the intensity of shoot growth. number and mass of leaves.

Grasses were distinguished by high stem growth and bright colour of leaves. The root system of alfalfa developed faster than the aboveground mass, with plant roots reaching 50 cm. The highest plant height values were observed in sainfoin (plant height reached 67 cm, root system length 28-50 cm), which is important for increasing forage crop yields.

This research has been/was/is funded by the Committee of Science of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (Grant No. BR24992868)

[1] Carbon-silicon containing sorbents from plant fibre for efferent therapy: monograph / S.H.Aknazarov, N.A.Abykaev, A.A.Zeynullin, M.E.Kulmanov, S.T.Tuleukhanov, Sh.A.Tuleibaeva, O.Y.Golovchenko; under general editorship of S.H.Aknazarov. Almaty:Kazakuniversity.2021.-450c, ISBN 978-601-04-5634-1

Biography of presenting author: Madina studied Chemical and Biochemical Engineering at Satbayev University and graduated with a bachelor's degree in 2023. In the same year, she continued her studies in a master's program specializing in Chemical Engineering of Hydrocarbon Compounds.

During her undergraduate studies, she actively participated in scientific research and won first place in a student competition with her project on "Ionic Liquids in Motor Fuels." In 2022, she was awarded the Fleur scholarship. As part of her master's studies, she completed a research internship at Istanbul Gedik University, Turkey.

She gained laboratory experience working as an assistant at the Engineering Profile Laboratory of Satbayev University. Currently, she holds the position of a chemist-laboratory assistant and junior researcher at the university's research laboratory. Her research focuses on petroleum studies, oil purification technologies, and the remediation of biogeocenoses in Kazakhstan's ecology.

Details of presenting author to be mentioned in certificate:

Name: Madina Mussalimova

Affiliation: Satbayev University, Master's Student

Country: Kazakhstan

Other Details

Name: Madina Mussalimova

Affiliation: Satbayev University, Master's Student

Country: Kazakhstan

Other Details: city Almaty

Presentation Category: Oral Presentation

Session Name: Global Warming, Environmental & Pollution Issues

Email: Madina.Mussalimova@su.edu.kz

Alternative email: mmussalimova@bk.ru

Contact Number: +7 (777) 845-65-26

LinkedIn: www.linkedin.com/in/madina-mussalimova-b083b7319

Recent Photograph:



ОТЗЫВ

НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Мусалимовой Мэдины

(Ф.И.О. обучающегося)

7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

(шифр и наименование ОП)

Магистерская диссертация Мусалимовой М. посвящена актуальной научной проблеме в области химической инженерии углеводородных соединений, а именно нефтепереработке и экологии, имеет выраженную прикладную направленность и отличается высокой степенью самостоятельности выполнения. В работе осуществлена оценка влияния обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты. Работа выполнена на современном научно-методическом уровне, с применением комплекса аналитических, физико-химических и инструментальных методов.

Хотелось бы отметить глубокую проработку теоретического раздела: магистрантом проведён обширный, систематизированный и критически осмысленный обзор отечественной и зарубежной научной литературы, охватывающий как фундаментальные, так и современные прикладные исследования по теме диссертации. Литературный поиск осуществлялся с опорой на актуальные научные базы данных и отражает хорошую ориентированность автора в современном научном дискурсе.

Практическая часть работы Мусалимовой М. выполнена на должном уровне: магистрант самостоятельно провела все экспериментальные исследования, включая пробоотбор и пробоподготовку с прудов-испарителей ТОО «Атырауский НПЗ», физико-химические и количественные анализы проб почвы – определение ионов солей, нефтесодержание и общее влагосодержание, а также статистическую обработку полученных данных с помощью современных инструментальных методов. Магистрант уверенно владеет методами, применяемыми в ходе исследований, и продемонстрировала высокий уровень профессиональной подготовки, критическое мышление и способность к формулировке научных выводов на основе полученных результатов.

В процессе работы над диссертацией Мусалимова М. проявила себя как ответственный, инициативный и дисциплинированный исследователь, обладающий широкими теоретическими знаниями и практическими навыками. Уровень выполненной работы, а также степень самостоятельности и глубина проработки проблемы позволяют рассматривать Мусалимову Мэдину как специалиста высокого уровня, обладающего потенциалом к дальнейшей научно-исследовательской деятельности.

Исходя от вышеперечисленного, диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и заслуживает высокой оценки, а Мусалимовой М. присуждения степени магистра по специальности 7М07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений.

Научный руководитель

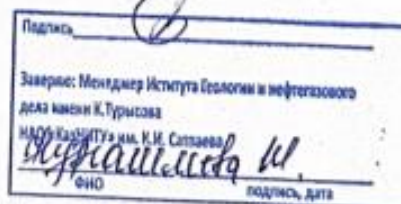
д-р хим.наук, профессор

(должность, уч. степень, звание)

 **Г.И. Бойко**

(подпись)

«16» 06 2025 г.



РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Мусалимовой Мэдины

(Ф.И.О. обучающегося)

7M07109 – Химическая инженерия углеводородных соединений

(шифр и наименование ОП)

На тему: «Оценка влияния обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты»

Выполнено:

а) графическая часть представлена в виде 20 слайдов презентации работы и 25 рисунков.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Целью магистерской диссертации Мусалимовой М. является разработка гидрогеля на основе сополимера малеинового ангидрида и стирола, гуминовой кислоты и Твина-80 в качестве сшивающего агента и исследование эффективности применения для рекультивации почв полученного гидрогеля в композиции с карбонизированной рисовой шелухой.

Работа выполнена в логичной последовательности, основная часть с экспериментальной частью взаимосвязаны, кроме того, результаты работ подтверждены наличием графического материала в виде фото экспериментов, графиков и таблиц.

В литературной части осуществлен анализ современных источников как зарубежных, так и отечественных исследователей компетентных в данной области. Экспериментальная часть глубоко исследована и проведена в рамках государственных стандартов и нормативов. В данной части представлены объекты и методы исследования, а именно методология синтеза гидрогеля и проведение лабораторных анализов таких как, определение кислотности почв, содержание нефтепродуктов и атмосферной влаги, и определение физико-химических свойств гидрогеля. Разработанная новая композиция отличается высокой сорбционной способностью связывания нефтепродуктов и рекультивации нефтезагрязненных почв. В третьей части диссертации полученные результаты подтверждены современными инструментальными методами, в том числе ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК. Проведены укрупненные лабораторные и полевые испытания на нефтезагрязненных почвах. Выявлены высокие сорбирующие свойства композиции для очистки нефтезагрязненных почв. Эффективность очистки более 75% обусловлено синергетическим эффектом, проявляющийся в увеличении сорбционной способности, улучшении биодоступности питательных веществ и восстановлении плодородных характеристик почвы. Автор отмечает перспективу применения композиции гидрогеля и биочара с экономической и практической точки зрения как многофункционального продукта, который не только представляет собой адсорбент, но и является стимулятором роста и развития растений.

Оценка работы

Содержание работы раскрыто в полном объеме, цель достигнута, заключение работы соответствуют поставленным задачам.

Магистерская диссертация Мусалимовой М. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к выпускным работам магистрантов, и рекомендуется к защите с высокой оценкой.

Рецензент

PhD, старший преподаватель кафедры ХиТОВ ПСиП,

КазНУ им.Аль-Фараби

(должность, уч. степень, звание)

Ж.А. Нурпеисова

(подпись)

«14» 06 2025 г.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮЩАЯ



Отчет подобия

Метаданные

Название организации

Satbayev University

Название

Оценка влияния обработки нефтезагрязненных почв гидрогелем на основе гуминовой кислоты

Автор

Научный руководитель / Эксперт

Мусалимова Медина Галина Бойко

Подразделение

ИГИНГД

Объем найденных подобий

КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках. Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.

2.44%

2.44%

КП1

25

Длина фразы для коэффициента подобия 2

0.98%

0.98%

КП2

10959

Количество слов

0.60%

0.60%

КЦ

86652

Количество символов

Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		5
Интервалы		0
Микропробелы		50
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		19

Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать содержание и правильность оформления источника.

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГИНГД)	49 0.45 %
2	http://www.dslib.net/bio-resursy/biologicheskij-potencial-bobovyh-rastenij-i-problemy-ego-jeffektivnogo.html	31 0.28 %

3	http://www.dslib.net/bio-resursy/biologicheskij-potencial-bobovyh-rastenij-i-problemy-ego-jeffektivnogo.html	27 0.25 %
4	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	19 0.17 %
5	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	16 0.15 %
6	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	14 0.13 %
7	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	14 0.13 %
8	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	14 0.13 %
9	https://almathera.com/post/ol7gy3btn1-kompaniya-almathera-prinyala-uchastie-v	13 0.12 %
10	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	12 0.11 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (1.79 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Использование препаратов гумусовых кислот для очистки нефтезагрязненной почвы.docx 5/31/2023 Satbayev University (ИГиНГД)	196 (14) 1.79 %

из программы обмена базами данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из интернета (0.65 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	http://www.dslib.net/bio-resursy/biologicheskij-potencial-bobovyh-rastenij-i-problemy-ego-jeffektivnogo.html	58 (2) 0.53 %
2	https://almathera.com/post/ol7gy3btn1-kompaniya-almathera-prinyala-uchastie-v	13 (1) 0.12 %

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---