



*Теоретическая
и прикладная*

2018

<http://envjournal.ru>

ЭКОЛОГИЯ

ISSN 1995-4301 (PRINT)
ISSN 2618-8406 (ONLINE)

№ 3



**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
ПРОБЛЕМЫ
ЭКОЛОГИИ**

**МЕТОДОЛОГИЯ
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЙ.
МОДЕЛИ
И ПРОГНОЗЫ**

**МОНИТОРИНГ
АНТРОПОГЕННО
НАРУШЕННЫХ
ТЕРРИТОРИЙ**

**ЭКОЛОГИЗАЦИЯ
ПРОИЗВОДСТВА**

АГРОЭКОЛОГИЯ

**СОЦИАЛЬНАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ПОПУЛЯЦИОННАЯ
ЭКОЛОГИЯ**

**ХРОНИКА
СОБЫТИЙ
И МЕРОПРИЯТИЙ**

РЕЦЕНЗИИ

ОБЩЕСТВЕННО-НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



2018 год – особенный в деятельности редакции журнала «Теоретическая и прикладная экология». Журнал перешагнул десятилетний рубеж своей истории. За этот период он был включен в базы данных Ulrich's Periodicals Directory, Google Scholar, Российский индекс научного цитирования (РИНЦ); Scopus, RSCI на платформе WoS, успешно прошёл перерегистрацию в ВАК. Значительным событием стало включение журнала, по итогам конкурса, в перечень 100 российских научных журналов, программы развития которых в 2018 г. поддержаны в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы (государственный контракт от 28.08.2017 № 14.597.11.0035).

В 2018 г. значительно расширилась география авторов статей. В журнале появились работы с участием иностранных учёных из Китая, Канады, Польши, Германии, Украины, Беларуси, Алжира. Статьи принимаются и публикуются не только на русском, но и на английском языках. В перспективе редакция готова принимать статьи на французском и немецком языках. Улучшилось качество представляемых в издании материалов за счёт размещения фото, схем, рисунков на дополнительных цветных вкладках, что позволяет визуализировать и более детально иллюстрировать содержание статей. Каждой статье присваивается индекс doi для облегчения поиска публикации в сети Интернет, у авторов указывается ORCID. Продолжает

расширяться круг рецензентов из числа ведущих учёных страны.

Коллективом редакции в 2018 г. разработано положение и объявлен конкурс на лучшую обзорную и экспериментальную статью в журнале. Кроме того, внутри редакционной коллегии проводится конкурс написание наиболее объективной, глубокой и конструктивной рецензии на рукописи, поступающие в редакцию издания.

С 2018 г. журнал «Теоретическая и прикладная экология» выходит в печатной (ISSN 1995-4301) и электронной версиях (ISSN 2618-8406). Подана заявка на включение журнала в международную наукометрическую базу данных Web of Science Core Collection.

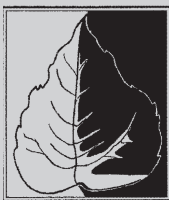
В рамках реализации программы развития журнала в 2018 г. разработана электронная редакция журнала, позволяющая в оперативном режиме регистрировать поступающие рукописи, рецензировать их, осуществлять всю предпечатную подготовку, а автору – отслеживать статус своей статьи вплоть до её сдачи в печать и публикации в журнале.

Систематически обновляется сайт журнала, размещённый по адресу: <http://envjournal.ru/>. Для работы с последней версией сайта после загрузки страницы необходимо нажать клавишу F5 или очистить историю браузера. На сайте отражена вся публикационная деятельность журнала с 2007 г., включая содержание каждого выпуска журнала. Любой читатель может открыть полнотекстовую версию статьи и ознакомиться с её содержанием в открытом доступе. Здесь же представлены сведения о членах редакционной коллегии, размещены правила для авторов, особое внимание уделено вопросу соблюдения публикационной этики для научных изданий. Изменился адрес электронной почты журнала (envjournal@vyatsu.ru).

Осознавая масштаб проделанной за последнее время работы по развитию журнала, хочу поблагодарить всех членов редколлегии, наших постоянных и новых авторов. Особую признательность выражаю рецензентам, которые по просьбе редакции в оперативном режиме на бесплатной основе представляют подробные и аргументированные рецензии на статьи, что позволяет поддерживать высокий уровень размещаемых на страницах журнала материалов.

На будущее у редакции журнала имеются новые идеи и мысли по его развитию и, прежде всего, повышение международной видимости журнала за счёт качественного улучшения содержания, научной и практической значимости материала каждой статьи, дальнейшего расширения географии авторских публикаций.

Главный редактор журнала
«Теоретическая и прикладная экология»,
д. т. н., профессор Т. Я. Ашихмина



**Теоретическая
и прикладная
ЭКОЛОГИЯ**
№ 3, 2018
<http://envjournal.ru>

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёных степеней доктора и кандидата наук

Журнал включён в каталог периодических изданий Ульрих (Ulrich's Periodicals Directory), в библиографические базы Scopus, RSCI на платформе WoS, Google Scholar и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Журнал включён в 100 научных журналов, отобранных для реализации программ развития в 2018 г. (государственный контракт от 28.08.2017 № 14.597.11.0035)

Учредители журнала: ООО Издательский дом «Камертон», ФГБОУ ВО «Вятский государственный университет».

Главный редактор Т.Я. Ашихмина, д.т.н., профессор, зав. лабораторией Вятского государственного университета, зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора Л.И. Домрачева, д.б.н., профессор Вятской государственной сельскохозяйственной академии

Зам. главного редактора С.В. Дёгтева, д.б.н., Институт биологии Коми НЦ УрО РАН

Зам. главного редактора И.Г. Широких, д.б.н., зав. лабораторией Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого

Зам. главного редактора Б.И. Кочуров, д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Института географии РАН

Ответственный секретарь С.Г. Скугорова, к.б.н., научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН

Технические секретари

А.С. Тимонов, научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН,

Т.И. Кутявина, к.б.н., старший научный сотрудник Вятского государственного университета

По вопросам публикации статей обращаться:
610000, г. Киров, ул. Московская, 36.
Тел. (8332) 37-02-77. E-mail: envjournal@vyatsu.ru

Статьи рецензируются. Перепечатка без разрешения редакции запрещена, ссылки на журнал при цитировании обязательны. Редакция не несёт ответственности за достоверность информации, содержащейся в рекламных объявлениях.

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Свидетельство о регистрации ПФ № ФС 77-29059. Подписные индексы 82027, 48482 в каталоге Агентства «Роспечать». Зарубежная подписка оформляется через фирмы-партнёры ЗАО «МК-ПЕРИОДИКА» по адресу: 129110, г. Москва, ул. Гиляровского, 39. Тел.: (495) 281-91-37, 281-97-63. E-mail: info@periodicals.ru; <http://www.periodicals.ru>

Подготовлен к печати в издательстве ООО «О-Краткое» 610000, г. Киров, Динамовский проезд, 4, оф. 101.

Оригинал-макет – Татьяна Коршунова, фото на обложке – Александр Широких, перевод – Григорий Кантор, Ирина Кондакова, администратор сайта журнала – Вячеслав Рутман выпускающий редактор – Мария Зелаева. Директор издательства «О-Краткое» Евгений Дрогов © Оформление. Издательство «О-Краткое»

Подписано в печать 20.09.2018. Тираж 1150 экз. Заказ № 869.

Отпечатано в ООО «Кировская цифровая типография» 610017, г. Киров, ул. Молодой Гвардии, 57 а

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

- В.А. Алексеев** д.т.н., профессор Ижевского государственного университета
- А.М. Асхабов** д.г.-м.н., академик РАН, научный руководитель Президиума Коми НЦ УрО РАН
- Т.К. Головкин** д.б.н., профессор, главный научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- А. Гросс** д.х.н., профессор Орхусского университета (Дания)
- М.В. Дородников** к. с.-х. н., научный сотрудник Университета Гёттингена им. Георга Августа (Германия)
- И.Е. Дубовик** д.б.н., профессор Башкирского государственного университета
- Г.П. Дудин** д.б.н., профессор, зав. кафедрой Вятской государственной сельскохозяйственной академии
- Г.А. Евдокимова** д.б.н., профессор, заместитель директора Института проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН
- Г.М. Зенова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Г.Я. Кантор** к.т.н., научный сотрудник Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- В.Л. Коваленко** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- Е.Ю. Колбовский** д.г.н., профессор, ведущий научный сотрудник Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Э.И. Коломиец** д.б.н., академик НАН Беларуси, директор Института микробиологии НАН Беларуси
- Л.В. Кондакова** д.б.н., профессор Вятского государственного университета
- В.А. Коток** к.т.н., доцент Украинского государственного химико-технологического университета
- А.В. Кучин** д.х.н, член-корр. РАН, профессор, зав. отделом и зав. лабораторией Института химии Коми НЦ УрО РАН
- В.Н. Лажнец** д.г.н., академик РАН, профессор, советник РАН
- В.З. Латыпова** д.х.н., член-корр. Академии наук Республики Татарстан, профессор Казанского федерального университета
- Ли Юй** профессор, директор Института микологии Цзилиньского аграрного университета, иностранный член РАН (КНР)
- С.Г. Литвинцев** к.с.-х.н., проректор ВятГУ
- В.А. Малинников** д.т.н., профессор Московского государственного университета геодезии и картографии
- А.А. Москалёв** д.б.н, член-корр. РАН, зав. лабораторией Института биологии Коми НЦ УрО РАН
- Дж. Панге** к.т.н., профессор Университета Янины (Греция)
- С.В. Пестов** к.б.н., доцент Вятского государственного университета
- В.С. Петросян** д.х.н., профессор, зав. лабораторией Московского государственного университета
- С.А. Рубцова** д.х.н., директор Института химии Коми НЦ УрО РАН
- В.П. Савиных** д.т.н., член-корр. РАН, профессор, президент Московского государственного университета геодезии и картографии, лётчик-космонавт, дважды Герой СССР
- Ф. Скапини** д.б.н., профессор Университета Флоренции (Италия)
- В.А. Сысуев** д.т.н., академик РАН, научный руководитель Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого
- В.А. Терехова** д.б.н., ведущий научный сотрудник Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН
- Т.А. Трифонова** д.б.н., профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова
- Б.Н. Хойницы** д.б.н., профессор Познаньского университета наук о жизни (Польша)
- В.И. Холстов** д.х.н., руководитель центра аналитических исследований по Конвенциям о запрещении химического оружия ФГУП «ГосНИИОХТ»
- М.Х. Хусейн** д.б.н., профессор Университета Ассиут (Египет)



*Theoretical
and applied*
ECOLOGY
№ 3, 2018

The journal is included in the list of the leading peer-reviewed journals and issues for publishing the main results of research for PhD and doctoral dissertations

The journal is included into Ulrich's Periodicals Directory, bibliographic databases Scopus, RSCI on WoS, Google Scholar and Russian Science Citation Index (RSCI).

The journal is included in the list of 100 scientific journals selected for the implementation of development programs in 2018 (the state contract No. 14.597.11.0035 of August 28, 2017)

The founders of the journal:
Publishing house "Kamerton", Vyatka State University

Editor-in-Chief T.Ya. Ashikhmina,

Doctor in Technical Sciences, Professor, Vyatka State University, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Vice-Editor-in-Chief L.I. Domracheva,

Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy

Vice-Editor-in-Chief S.V. Degteva,

Doctor in Biology, Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Vice-Editor-in-Chief I.G. Shirokikh,

Doctor in Biology, Federal agricultural research center of North-East named after N.V. Rudnitsky

Vice-Editor-in-Chief B.I. Kochurov,

Doctor in Geography, Professor, the leading researcher of the Institute of Geography RAS

Executive Secretary S.G. Skugoreva,

PhD in Biology, researcher of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS

Technical Secretaries:

A.S. Timonov, researcher of Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Division RAS,

T.I. Kutyavina, PhD in Biology, senior researcher of Vyatka State University

The articles are reviewed. Reprint without permission of the publisher is prohibited, links to the journal are obligatory when citing.

The editorial Board is not responsible for the accuracy of the information contained in advertisements.

Address: 36 Moskovskaya St., Kirov, 610000
phone/fax: (8332) 37-02-77, e-mail: envjournal@vyatsu.ru

The edition is registered by Federal service for supervision in the sphere of communication, information technology and mass communications. Certificate of PF registration № FS 77-29059

Subscription index 82027, 48482
in the catalogue of Agency «Rospechat»

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC «MK-Periodica» in your country or to JSC «MK-Periodica» directly.

Address: 39 Gilyarovskiy St., Moscow, Russia, 129110.

Tel: (495) 281-91-37, 281-97-63, Fax: (495) 281-37-98

E-mail address: info@periodicals.ru. <http://www.periodicals.ru>

Prepared for publication by the publishing house of «O-Kratkoe» of. 101, 4 Dynamoskiy proezd, Kirov, 610000

Tel. +7 (8332) 32-28-39. E-mail: okrat@okrat.ru.

Designer – Tatiana Korshunova. Cover photo – Alexandr Shirokikh.

Translation – Grigoriy Kantor, Irina Kondakova. Administrator of Web site – Vyacheslav Rutman. Managing editor – Mariya Zelayeva.

Director of the publishing house «O-Kratkoe» Evgeniy Drogov

© Publishing house «O-Kratkoe»

Printed in «Kirov digital printing house»
57 a Molodoy Gvardii St., Kirov, 610017

**THE EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«THEORETICAL AND APPLIED ECOLOGY»**

- V.A. Alexeev** Doctor in Technical Sciences, Professor of Udmurt State University
- A. M. Askhabov** Doctor in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, scientific director of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- T.K. Golovko** Doctor in Biology, Professor, the Chief Researcher of Institute of Biology of Komi Scientific Centre of Ural Division RAS
- A. Gross** Doctor in Chemistry, Professor of Aarhus University (Denmark)
- M.V. Dorodnikov** PhD in Agricultural Sciences, Georg August University of Göttingen (Germany)
- I.E. Dubovik** Doctor in Biology, Professor of Bashkir State University
- G.P. Dudin** Doctor in Biology, Professor of Vyatka State Agricultural Academy
- G.A. Evdokimova** Doctor in Biology, Professor, Vice-Director of Research Institute of the North Industrial Ecology, Kola SC of RAS
- G.M. Zenova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- G.Ya. Kantor** PhD in Technical Sciences, researcher of the Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- V.L. Kovalenko** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- E.Yu. Kolbovsky** Doctor in Geography, the leading researcher, Professor of Lomonosov Moscow State University
- E.I. Kolomiyeys** Doctor in Biology, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, Director of Institute of Microbiology, National Academy of Sciences of Belarus
- L.V. Kondakova** Doctor in Biology, Professor of Vyatka State University
- V.A. Kotok** PhD in Technical Sciences, Associate Professor of Ukrainian State University of Chemical Technology
- A.V. Kuchin** Doctor in Chemistry, corresponding member of RAS, Professor, scientific director Institute of Chemistry of the Komi Science Centre of the Ural Division of RAS
- V.N. Lazhentsev** Doctor in Geography, Professor, RAS Advisor
- V.Z. Latypova** Doctor in Agriculture, corresponding member of Tatarstan Academy of Sciences, Professor of Kazan Federal University
- Li Yu** Professor, Director of Mycology Institute of Jilin Agricultural University, Foreign Associate of RAS (China)
- S.G. Litvinets** PhD in Agricultural Sciences, Vice-Rector for Science and Innovation of Vyatka State University
- V.A. Malinnikov** Doctor in Technical Sciences, Professor of Moscow State University of Geodesy and Cartography
- AA. Moskalev** Doctor in Biology, corresponding member of RAS, Chief of the Laboratory of Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- J. Pange** PhD in Technical Sciences, Professor of University of Ioannina (Greece)
- S.V. Pestov** PhD in Biology, Associate Professor of Vyatka State University
- V.S. Petrosyan** Doctor in Chemistry, Professor, Head of laboratory in Moscow State University
- S.A. Rubtsova** Doctor in Chemistry, Director of the Institute of Chemistry the Komi Science Centre of the Ural Division RAS
- V.P. Savinykh** Doctor in Technical Sciences, corresponding member of RAS, Professor, President of Moscow State University of Geodesy and Cartography, Pilot-Cosmonaut, twice Hero of the Soviet Union
- F. Scapini** Doctor in Biology, Professor of Florence University (Italy)
- V.A. Sysuev** Doctor in Technical Sciences, Academician of RAS, scientific director Federal agricultural research center of North-East named after N.V. Rudnitsky
- V.A. Terekhova** Doctor in Biology, leading researcher of A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of RAS
- T.A. Trifonova** Doctor in Biology, Professor of Lomonosov Moscow State University
- V.I. Kholstov** Doctor in Chemistry, Professor, Head of the Center for Analytical Studies on the Conventions on the Prohibition of Chemical Weapons of the Federal State Unitary Enterprise "State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology"
- B. H. Chojnicki** Doctor in Biology, Professor of Poznan University of Life Sciences (Poland)
- M.Kh. Hussein** Doctor in Biology, Professor of University of Assiut University (Egypt)

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЭКОЛОГИИ (ОБЗОРЫ)

- В. И. Полонский, А. А. Асанова* Оценка воздействия наночастиц диоксида титана на живые организмы5

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. МОДЕЛИ И ПРОГНОЗЫ

СТАТЬИ

- С. Г. Скугорева, Г. Я. Кантор, Л. И. Домрачева, Т. И. Кутявина* Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди(II) 12
- A. S. Olkova* Modern trends in the development of bioassay methodology of aquatic environments 19
- V. Romanjuk, V. A. Likhanov, O. P. Lopatin* Reducing the environmental threat of motor vehicles by converting engines for operating on natural gas 27

МОНИТОРИНГ АНТРОПОГЕННО НАРУШЕННЫХ ТЕРРИТОРИЙ

- А. С. Алемасова, Ю. И. Пенькова, А. С. Пивоварова, Р. В. Остапенко* Влияние военных действий на содержание некоторых металлов в почве Саур-Могилы, Донбасс 33
- Т. Н. Ашурбекова, Н. Г. Исаева, А. Н. Мурзаева, Э. М. Мусинова, З. Г. Гаджимусаева, Р. Н. Абдурагимов* Сравнительный анализ качества артезианских вод 40
- Н. А. Тапшыкова, Е. Ю. Афонина* Развитие планктонных сообществ в условиях антропогенной гидротермали 48
- Ю. А. Бабушкина, Н. Н. Назаренко* Миграция поллютантов и загрязнение подземных вод при добыче железных руд 55

ПОПУЛЯЦИОННАЯ ЭКОЛОГИЯ

- L. Kuchar, E. S. Ivanov, A. V. Baranovskiy, D. V. Vinogradov, Ja. Lešny, A. V. Schur* Anthropogenic adaptation of reproductive biology of conditional-synanthropic birds 62
- И. А. Кириллова, С. В. Дёгтева, Ю. А. Дубровский, А. Б. Новаковский* Экология и структура ценопопуляций *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) на Северном Урале ... 69
- L. V. Kondakova, L. I. Domracheva, I. A. Kondakova* Specific character of soil “blooming” in agricultural and urbanized territories 78

АГРОЭКОЛОГИЯ

- А. А. Широких, Ю. А. Злобина, И. Г. Широких* Биodeградация растительных отходов и получение плодовых тел при культивировании ежевика гребенчатого (*Hericium erinaceus*) 86

ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

- Я. И. Вайсман, И. С. Глушанкова, Е. С. Ширинкина, С. Ф. Давлетова* Способ переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод 93
- И. С. Глушанкова, Е. В. Калинина, Е. Н. Демина* Модифицированные сорбенты на основе шлама содового производства для извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов и сточных вод 100
- Я. И. Вайсман, К. Г. Пугин, Л. В. Рудакова, И. С. Глушанкова, К. Ю. Тюрюханов* Получение экологически безопасных строительных материалов на основе отработанного формовочного песка сталелитейного производства 109

СОЦИАЛЬНАЯ ЭКОЛОГИЯ

- D. Abdessemed, E. S. Krasnikova, V. A. Agoltsov, A. V. Krasnikov* Population and biological preconditions for the cattle retroviruses' expansion 116

РЕЦЕНЗИИ

- Л. И. Домрачева* Рецензия на монографию А. А. Широких «Миксомицеты заповедника “Нургуш”» 125

CONTENTS

THEORETICAL PROBLEMS OF ECOLOGY (REVIEW)

- V. I. Polonskiy, A. A. Asanova* Assessment of titanium dioxide nanoparticle effects on living organisms5

METHODOLOGY AND RESEARCH METHODS. MODELS AND FORECASTS

ARTICLES

- S. G. Skugoreva, G. Ya. Kantor, L. I. Domracheva, T. I. Kutjavina* Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper(II) ions 12
- A. S. Olkova* Modern trends in the development of bioassay methodology of aquatic environments19
- V. Romanyuk, V. A. Likhanov, O. P. Lopatin* Reducing the environmental threat of motor vehicles by converting engines for operating on natural gas27

MONITORING OF ANTHROPO- GENICALLY DISTURBED AREAS

- A. S. Alemasova, Y. I. Penkova, A. S. Pivovarova, R. V. Ostapenko* Military activity influence on some metals content in the Saur-Mogila soil, Donbas33
- T. N. Ashurbekova, N. G. Isaeva, A. N. Murzaeva, E. M. Musinova, Z. G. Gadzhimusaeva, R. A. Abduragimov* Comparative analysis of artesian water quality 40
- N. A. Tashlykova, E. Yu. Afonina* Development of plankton communities in the anthropogenic hydrothermal conditions48
- Yu. A. Babushkina, N. N. Nazarenko* Migration of pollutants and contamination of groundwater when mining iron ore55

POPULATION ECOLOGY

- L. Kuchar, E. S. Ivanov, A. V. Baranovskiy, D. V. Vinogradov, Ja. Lešny, A. V. Schur* Anthropogenic adaptation of reproductive biology of conditional-synanthropic birds62
- I. A. Kirillova, S. V. Degteva, Y. A. Dubrovskiy, A. B. Novakovskiy* Ecology and structure of *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) coenopopulations in the Northern Urals69
- L. V. Kondakova, L. I. Domracheva, I. A. Kondakova* Specific character of soil "blooming" in agricultural and urbanized territories78

AGROECOLOGY

- A. A. Shirokikh, Yu. A. Zlobina, I. G. Shirokikh* Biodegradation of vegetable waste and obtaining fruit bodies in cultivation of *Hericium erinaceus*86

ECOLOGIZATION OF PRODUCTION

- Y. I. Vaysman, I. S. Glushankova, E. S. Shirinkina, S. F. Davletova* Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment93
- I. S. Glushankova, E. V. Kalinina, E. N. Demina* Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water..... 100
- Ya. I. Vaisman, K. G. Pugin, L. V. Rudakova, I. S. Glushankova, K. Y. Tyuryukhanov* Production of environmentally safe building materials on the basis of the waste foundry sand109

SOCIAL ECOLOGY

- D. Abdessemed, E. S. Krasnikova, V. A. Agoltsov, A. V. Krasnikov* Population and biological preconditions for the cattle retroviruses' expansion116

REVIEWS

- L. I. Domracheva* Review of the monograph by A. A. Shirokikh "Miksomitsety reserve "Nurgush"" 125

Оценка воздействия наночастиц диоксида титана на живые организмы

© 2018. В. И. Полонский^{1,2}, д. б. н., профессор, А. А. Асанова¹, аспирант,

¹Красноярский государственный аграрный университет,
660049, Россия, Красноярск, пр. Мира, 90,

²Сибирский федеральный университет,
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,
e-mail: nastasia.asanova@gmail.com

Наночастицы, создавая беспрецедентный класс промышленных загрязнений, непосредственно воздействуют на все объекты окружающей среды, а значит и на все виды живых организмов, и риски, вызванные техногенными наноматериалами, должны быть оценены. В данном обзоре представлен анализ литературы по влиянию наиболее широко распространённых в мире наночастиц – диоксида титана – на представителей различных сред обитания. Показано, что проблема воздействия техногенных наночастиц на живые объекты решается мировым научным сообществом методами биотестирования. Наиболее частыми объектами исследований выступают одноклеточные водоросли, водные рачки, высшие растения, культуры клеток млекопитающих и человека. Самыми чувствительными среди этих организмов к воздействию наночастиц диоксида титана являются микроводоросли и водные рачки, значения EC_{50} наблюдались при концентрации от 1 мг/л, что делает их перспективными тест-объектами для оперативного мониторинга сред, загрязнённых наночастицами. Установлено, что наночастицы диоксида титана могут иметь как положительное, так и отрицательное воздействие на высшие растения, причём эффект зависит от концентрации наночастиц. Исследования на культурах клеток показывают негативное воздействие при концентрации наночастиц, превышающей 100 мг/л, или отсутствие эффекта вовсе. Исследования наночастиц диоксида титана различных размеров демонстрировали повышенную токсичность более мелких частиц по сравнению с крупными. Ответные реакции живых организмов, представляющих различные среды обитания, на наличие в окружающей среде наночастиц диоксида титана до сих пор исследованы недостаточно. Зависящие от размера эффекты токсичности наночастиц диоксида титана для различных тест-организмов требуют дальнейшего изучения.

Ключевые слова: наночастицы диоксида титана, биотестирование, водоросли, рачки, растения, клетки, размеры наночастиц.

Assessment of titanium dioxide nanoparticle effects on living organisms

© 2018. V. I. Polonskiy^{1,2} ORCID: 0000-0002-7183-0912,

A. A. Asanova¹ ORCID: 0000-0003-3256-9149,

¹Krasnoyarsk State Agrarian University,
90 Mira St., Krasnoyarsk, Russia, 660049,

²Siberian Federal University,
79 Svobodnyy Prospect, Krasnoyarsk, Russia, 660041,
e-mail: nastasia.asanova@gmail.com

Nanoparticles causing an unprecedented type of industrial pollution directly affect on all objects of the environment and therefore on all types of living organisms. So, these risks have to be evaluated. This review analyzes the world literature about effects of titanium dioxide nanoparticles on living organisms of various habitats. Currently, ecotoxicity issues of engineered nanoparticles are studied using bioassays with cell cultures and test organisms. The most commonly used test objects for toxicity assessment of nanoparticles are unicellular algae, water crustaceans, plants, mammalian and human cells. It has been established that the most sensitive organisms to titanium dioxide nanoparticles are unicellular algae and water crustaceans, EC_{50} values were observed at a concentration of 1 mg/L. This suggests that aquatic ecosystem is one of the most vulnerable objects of the environment to nanoparticles. The high sensitivity of these organisms places them on a par with very promising biotest assays for quality monitoring of the environment which is contaminated with silver nanoparticles. Titanium dioxide nanoparticles have both positive and negative or neutral effects upon plants and these effects depend on concentration. The assays with mammalian and human cells show a negative effect of titanium dioxide nanoparticles at concentration above 100 mg/L or have no effect at all. The size-dependent toxicity analyses revealed that the less nanoparticles size was the greater toxic effect was. In the final analysis, the responses of living organisms of various habitats to the presence of titanium dioxide nanoparticles in the environment are insufficiently investigated. There is insufficient data in world literature about size-dependent toxicity of these nanoparticles to various organisms. These issues require further study.

Keywords: titanium dioxide nanoparticles, biotest, plants, algae, crustaceans, cells, size-dependent toxicity of nanoparticles.

Возрастающий спрос на продукты, произведённые с использованием нанотехнологий, способствует масштабному увеличению синтеза наноразмерных материалов. На основе опроса компаний, производящих и использующих наночастицы, выяснилось, что существенный объём их мирового производства приходится на диоксид титана [1].

Диоксид титана представляет собой в основном три кристаллические фазы, а именно: рутил (тетрагональный), анатаз (тетрагональный) и брукит (орторомбический). Рутил – наиболее распространённая и естественная форма диоксида титана, так как он является неотъемлемой частью тяжёлых минералов. Он используется при производстве огнеупорных материалов [2], а также оптических элементов, так как имеет наивысшие значения показателей преломления [3]. Анатаз широко применяется в органических фотовольтаиках в качестве слоя для сбора электронов [4], а также каталитической поддержки в виде нанотрубок и нанолент [5]. Благодаря высокоэнергетическому поглощающему свойству, обе фазы – рутил и анатаз – широко используются при производстве солнцезащитных кремов, красок, пластмасс, бумаги [6, 7] и др. Фотокаталитическая активность обуславливает антисептические свойства наночастиц и, соответственно, возможности их применения в водоочистке [8]. Диоксид титана – разрешённая к применению пищевая добавка (E171), его можно встретить в составе различных продуктов, таких как пончики, конфеты и многие другие [6, 9]. Поскольку в природе существует дефицит брукита, эта форма не имеет существенного экономического значения.

Всё возрастающее применение наночастиц закономерно приводит к увеличению их объёма в окружающей среде (ОС). Вопросы воздействия наночастиц на живые объекты исследуются преимущественно методами биотестирования. Однако отдельные эксперименты трудно сопоставимы как по видовой специфике объекта, так и по свойствам самих наночастиц, вследствие чего полученные результаты неоднозначны, а иногда противоречивы.

Цель настоящей работы состоит в анализе воздействия наиболее широко распространённых в мире наночастиц – диоксида титана – на живые объекты, используя источники современной литературы. В качестве критерия сравнения ответных реакций живых организмов в работе используется EC_{50} – величина концентрации наночастиц, при которой физиолого-

биохимические параметры биологических объектов снижались на 50% по отношению к контролю.

Источники поступления наночастиц в окружающую среду

Эмиссия в атмосферу наночастиц диоксида титана, входящих в состав вышеперечисленных и других потребительских продуктов, возможна на разных этапах их производства, использования или утилизации. Так, в результате сжигания отходов происходят выбросы наночастиц в атмосферу в виде аэрозоля [10], краска, которая используется для покрытия фасадов зданий, может высвобождать диоксид титана вследствие старения, формируя в сточных водах в концентрацию $3,5 \cdot 10^7$ частиц в литре [11]. Вымывание частиц диоксида титана происходит из функционализированного наноматериалами текстиля во время коммерческой и лабораторной мойки в размере свыше 3% от общего содержания наночастиц в материале, формируя концентрацию в сливной воде 1,5–15 мкг/л [12]. Логично предположить, что отходы других потребительских продуктов, содержащие указанные наночастицы, в конечном итоге сбрасываются в канализацию или сточные воды, попадая в ОС.

Наночастицы способны переноситься на огромные расстояния, вызывая глобальное загрязнение ОС. В составе дождевой воды или снега они оседают на растениях, а также становятся контаминантами поверхностного слоя почвы. Частично вымываясь из почвы и атмосферы, наночастицы диоксида титана попадают в водоёмы и затем в мировой океан. Они способны аккумулироваться в различных тканях, а значит, переходить на следующий трофический уровень, оказывая косвенное влияние на организмы, пищей для которых они являются [13]. Поэтому риски, вызванные техногенными наноматериалами, как для человека, так и для ОС, должны быть оценены.

Токсическая характеристика наночастиц диоксида титана

В качестве определяющего фактора токсичности наночастиц диоксида титана в литературе выделяют размер и кристаллическую фазу исследуемого вещества [14]. Две аллотропные формы наночастиц – анатаз и рутил – имеют разные поверхностные свойства и реакционную способность [15, 16]. В зависимости от кристаллической структуры токсические свойства наночастиц диоксида титана могут варьироваться. При этом комбинации анатаза и рутила оказывают как антагонистическое, так и аддитивное воздействие [14].

В исследовании [17] найдено, что анатазная форма наночастиц обладает более высоким цитотоксическим эффектом, чем рутил. Другими авторами была показана возможность инициирования апоптоза в присутствии рутила вследствие образования АФК и способность анатаза вызывать клеточный некроз вследствие повреждения мембран клеток [18]. В работе [14] установлено, что анатазная форма в два раза более токсична, чем рутил, показатели EC_{50} прироста водоросли *Chlorella* sp. составили 3,4 и 6,2 мг/л соответственно. При этом в образцах хлореллы было зафиксировано значительное снижение хлорофилла (в 1,7–37,0 раз) в присутствии только анатаза по сравнению с рутилом.

Доказано, что токсичность наночастиц диоксида титана обусловлена их фотокаталитической активностью, которая проявляется в увеличении ингибирующего эффекта после обработки ультрафиолетовым излучением [19–22]. Относительно низкие уровни УФ лучей, согласующиеся с природным солнечным, могут способствовать повышению токсичности наночастиц диоксида титана для фитопланктона, в то время как при блокировании УФ излучения токсический эффект наночастиц не наблюдался [23].

Влияние наночастиц диоксида титана на гидробионтов

Описан эффект торможения роста водоросли *Chlorella* sp. в присутствии наночастиц диоксида титана с размерами 5–10 нм при концентрации 4,9 мг/л [24] или аналогичное ингибирование водоросли *Pseudokirchneriella subcapitata* при концентрации наночастиц 5,8 мг/л [25]. Уменьшение прироста водоросли *Isochrysis galbana* отмечалось при концентрации наночастиц диоксида титана 1 мг/л, а *Thalassiosira pseudonana* и *Dunaliella tertiolecta* – при концентрации 3 мг/л после обработки УФ излучением [23]. Аналогичное 50%-ное ингибирование ростовых процессов водоросли *D. tertiolecta* было получено в присутствии указанных наночастиц размером 20 нм при концентрации 24 мг/л [26]. При использовании смеси анатаза и рутила продемонстрировано снижение прироста у разных видов водоросли *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlamydomonas moewusii* [27] и *Phaeodactylum tricornerutum* [28]. В последнем случае эффект наблюдался при концентрации наночастиц менее 20 мг/л.

Для микроводоросли *Scenedesmus obliquus* определена фотоиндуцированная токсичность наночастиц анатазной формы при concentra-

ции менее 1 мг/л, что выражалось в увеличении АФК, адгезии наночастиц на поверхности клеток и повреждении мембраны [22]. Способность к адгезии наночастиц на поверхности клетки водоросли и образованию АФК регистрировалась и другими авторами [23, 24, 29].

На основании определения роста культуры водоросли *C. vulgaris* в присутствии смеси анатаза и рутила размером частиц 100–190 нм было найдено значение EC_{50} , равное 26 мг/л [30]. Наночастицы диоксида титана, вероятно, оказывают эффект затенения на клетки водоросли, уменьшая доступ света, необходимого для фотосинтеза [25, 31, 32]. Создавая высокую мутность суспензии, наночастицы опосредовано или путём агрегации на поверхности клетки могут ингибировать прирост культуры микроводоросли [28, 32].

При изучении влияния наночастиц диоксида титана на относительный показатель замедленной флуоресценции (ОПЗФ) водоросли *C. vulgaris* не было зарегистрировано значительного падения его величины в диапазоне концентраций до 100 мг/л [30]. Вероятно, наночастицы диоксида титана не оказывали прямого воздействия на первичные реакции фотосинтеза. Снижение величины ОПЗФ *C. vulgaris* в присутствии наночастиц диоксида титана удалось зарегистрировать после 1-часовой световой экспозиции при концентрации, превышающей 13 мг/л [30]. Данный эффект, вероятно, обусловлен фотокаталитической активностью наночастиц диоксида титана.

В экспериментах на водных рачках *Ceriodaphnia dubia* в присутствии анатазной формы наночастиц размером менее 25 нм установлено их токсическое влияние, при этом показатель EC_{50} составил величину 8,3 мг/л [14]. Следует отметить, что в отсутствии световой фазы на протяжении всего эксперимента токсическое действие наночастиц диоксида титана уменьшалось, а показатель EC_{50} был зарегистрирован при втрое большей величине – 27,4 мг/л [22]. Для рачков *Daphnia magna* в условиях отсутствия подсветки токсичность рассматриваемых наночастиц выражалась показателем EC_{50} , равным 19,3 мг/л [33]. Чувствительность рачков к действию наночастиц диоксида титана зависит от видовой принадлежности. Так, на *Daphnia similis* продемонстрировано отсутствие негативного влияния смеси анатаза и рутила до концентрации 100 мг/л [34].

По-видимому, негативное влияние наночастиц на выживаемость рачков реализуется в виде нескольких механизмов. В начале эксперимента частицы, вероятно, могут оказывать

механическое воздействие на организмы. Так, на примере диоксида титана показано, что наночастицы способны адсорбироваться на поверхности тела рачков *D. magna*, покрывая при этом почти всю поверхность, что препятствует их нормальному передвижению, а также оказывает другие негативные эффекты [35]. Позже часть наночастиц могла оказаться в кишечнике [22, 34, 36], где они способны ассимилироваться в ткани.

Влияние наночастиц диоксида титана на высшие растения

В работах, посвящённых влиянию наночастиц диоксида титана на высшие растения, получены неоднозначные результаты. На растениях томата *Solanum lycopersicum* установлено значительное снижение энергии прорастания после 1 часа замачивания семян в суспензии наночастиц размером 25 нм при концентрации 1000 мг/л [37]. Эффект был подтверждён другими авторами на семенах кукурузы *Zea mays* и горошка нарбонского *Vicia narbonensis* [38], а также мягкой пшеницы *Triticum aestivum* в присутствии анатазной формы наночастиц при концентрации 150 мг/л [39]. Выделим, что смесь анатаза и рутила не влияла на скорость роста [39] и биомассу побегов [40], эффект отмечался лишь в снижении биомассы корня проростков пшеницы [16]. Исследования роста растений томата *Lycopersicon esculentum* показали, что при концентрации наночастиц диоксида титана 100 и 150 мг/л наблюдается угнетение развития морфологических структур растений: длины корня, высоты стебля, количества настоящих листьев [41]. Показано, что наночастицы диоксида титана могут разрушать микрофиламенты цитоскелета, нарушая работу плазмодесм [42], они также могут вызывать задержку или остановку клеточного цикла в контрольной точке G₀/G₁, что в конечном итоге, вероятно, приводит к снижению скорости митоза [16, 38, 43].

Другие авторы при использовании наночастиц размером 27 нм при концентрации до 4000 мг/л для 48-часового замачивания семян томата *L. esculentum* какого-либо эффекта не наблюдали [44]. В исследовании, выполненном на кукурузе *Z. mays* и рисе *Oryza sativa*, было подтверждено отсутствие ответной реакции после двухчасового замачивания семян в суспензии наночастиц диоксида титана размером 21 нм при концентрации до 2000 мг/л [45]. Полученные данные согласуются с результатами одновременного изучения пшеницы *T. aestivum*, фасоли *Phaseolus vulgaris* и амаранта *Amaranthus cruentus*, ко-

торые доказали отсутствие влияния замачивания семян в суспензиях рассматриваемых наночастиц на скорость начального роста по сравнению с контрольными образцами растений [46]. В экспериментах с семенами капусты полевой *Brassica campestris* и салата *Lactuca sativa* после 48-часового их замачивания в суспензии наночастиц при концентрации 5000 мг/л ответная реакция в течение 15 дней также отсутствовала [44].

В исследованиях ряда авторов установлено, что наночастицы диоксида титана могут оказывать положительное воздействие на рост высших растений. Так, использование указанных наночастиц в концентрации 10 мг/л способствовало сокращению времени прорастания семян пшеницы *T. aestivum* на 34% и заметному улучшению роста растений [47]. В других работах было продемонстрировано положительное влияние рассматриваемых наночастиц на растения томата *L. esculentum*, которое выражалось в трёхкратном повышении скорости фотосинтеза и увеличении на 45% содержания хлорофилла [48, 49]. Высказано предположение, что наночастицы диоксида титана в определённых концентрациях могут усиливать поглощение воды [50].

Влияние наночастиц диоксида титана на клетки млекопитающих

Установлено значительное снижение митохондриальной функции в клетках печени мыши, подвергнутых воздействию рассматриваемых наночастиц при концентрации 100–250 мг/л [51]. Найдено фотокаталитическое уничтожение клеток рака ободочной кишки человека наночастицами при концентрации 200 мг/л [19]. Показано, что наночастицы диоксида титана способны нарушать фагоцитарную функцию альвеолярных макрофагов [52]. При этом они не оказывают воздействия на рост и морфологию клеток остеобластов, изолированных из остеосаркомы человека и фибробластов мыши [53]. В экспериментах, выполненных на линии бронхиальных эпителиальных клеток человека, доказано, что наночастицы диоксида титана размером 10 и 20 нм могут вызывать повреждения ДНК [21].

Зависимость токсичности наночастиц от их размеров

Исследование особенностей поведения наночастиц диоксида титана различных размеров выявили повышенную токсичность более мелких частиц по сравнению с крупными [20, 21, 29]. Установлено, что 50%-ное снижение прироста водоросли *Desmodesmus subspicatus* в присутствии частиц размером

25 нм имеет место при концентрации 4 мг/л, а при добавлении наночастиц размером 100 нм эффект уменьшается в 13 раз [20]. В той же работе было найдено, что 50%-ная смертность водных рачков *D. magna* при использовании указанных наночастиц размером 25 нм составляет 1,5 мг/л, а в условиях опыта с частицами размером 100 нм вследствие низкой токсичности данный показатель не удалось определить вовсе. В исследовании влияния на рост водоросли *Chlorella* sp. и *Scenedesmus* sp. только анатазных частиц с размером менее 25 нм были зафиксированы величины EC_{50} , равные 16,1 мг/л и 21,2 мг/л соответственно [29], в то время как микронная форма тех же наночастиц проявила вдвое меньшую токсичность. В экспериментах на водных рачках *Ceriodaphnia dubia* 50%-ная смертность отмечалась в присутствии анатазной формы наночастиц размером менее 25 нм при концентрации 37 мг/л и для рутила размером менее 100 нм при концентрации 48 мг/л [14]. Увеличение токсического действия наночастиц при уменьшении их размера было подтверждено на клеточной культуре. В линии эпителиальных клеток человека частицы размером 10 и 20 нм вызывали повреждения ДНК, перекисное окисление липидов (ПОЛ), перекиси водорода и оксида азота, в то время как таковые размером 200 нм и более подобных эффектов вовсе не вызывали [21].

В ряде работ прослежено отсутствие какой-либо зависимости биологического эффекта от размера наночастиц диоксида титана. Это, например, было установлено в экспериментах на бактериях *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* [54].

Заключение

В настоящее время мощное развитие получили нанотехнологии, отличительной чертой которых является создание, эксплуатация и утилизация продуктов, содержащих материалы в масштабе меньше 100 нм. Наночастицы, создавая беспрецедентный класс промышленных загрязнений ОС, непосредственно воздействуют на живые организмы, поэтому риски, вызванные техногенными наноматериалами, как для человека, так и для ОС, должны быть оценены. При изучении влияния наночастиц диоксида титана на различные биологические объекты в литературе описаны неоднозначные результаты. Установлено, что техногенные наночастицы могут иметь как положительное, так и отрицательное влияние на различные

тест-объекты. Одними из самых чувствительных тест-объектов к воздействию наночастиц диоксида титана являются микроводоросли и водные рачки, что делает их весьма перспективными тест-объектами для проведения оперативного мониторинга сред, загрязнённых наночастицами. Следует выделить, что поскольку глобальный выброс техногенных наночастиц диоксида титана происходит преимущественно в водоёмы, именно представители водных экосистем находятся сегодня в опасной зоне риска. По результатам выполненной оценки функционирования очистных сооружений в заливе Сан-Франциско и Нидерландов, концентрация наночастиц диоксида титана составляет до 10 мкг/л и 108 мкг/л, соответственно [55, 56], в то время как в очищенных сточных водах их концентрация может достигать 4 мкг/л [56, 57]. Приведённые величины на два-три порядка меньше средних значений, при которых наблюдалось 50%-ное угнетение прироста водоросли [26, 27, 29, 30] и уровня выживаемости водных рачков [14, 22, 33]. Однако к настоящему времени в условиях возрастающего производства продуктов, содержащих наночастицы, данное различие в концентрациях может существенно сократиться.

Обзор современной научной литературы показывает, что зависимости ответных реакций организмов на присутствие в ОС наночастиц диоксида титана исследованы недостаточно; приводятся противоречивые результаты влияния наночастиц различного размера на ростовые показатели тест-организмов. Все эти вопросы требуют дальнейшего изучения.

References

1. Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world // *Journal of Nanoparticle Research*. 2012. V. 14. No. 9. P. 1109–1120.
2. Alongi J., Tata J., Carosio F., Rosace G., Frache A., Camino G. A comparative analysis of nanoparticle adsorption as fire-protection approach for fabrics // *Polymers*. 2014. V. 7. No. 1. P. 47–68.
3. Small C., Chen S., Subbiah J., Amb C., Tsang S., Lai S., Reynolds J., So F. High-efficiency inverted dithienogermole-thienopyrrolodione-based polymer solar cells // *Nature Photonics*. 2012. V. 6. No. 2. P. 115.
4. Mogilevsky G., Chen Q., Kleinhammes A., Wu Y. The structure of multilayered titania nanotubes based on delaminated anatase // *Chemical physics letters*. 2008. V. 460. No. 4–6. P. 517–520.
5. Ferguson M.A., Hoffmann M.R., Hering J.G. TiO_2 -photocatalyzed As(III) oxidation in aqueous suspensions:

reaction kinetics and effects of adsorption // Environmental Science & Technology. 2005. V. 39. No. 6. P. 1880–1886.

6. Weir A., Westerhoff P., Fabricius L., Hristovski K., Von Goetz N. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products // Environmental science & technology. 2012. V. 46. No. 4. P. 2242–2250.

7. Lu P., Huang S., Chen Y., Chiueh L., Shih D. Analysis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in cosmetics // Journal of Food and Drug Analysis. 2015. V. 23. No. 3. P. 587–594.

8. Lazar M.A., Varghese S., Nair S.S. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates // Catalysts. 2012. V. 2. No. 4. P. 572–601.

9. Peters R., van Bommel G., Herrera-Rivera Z., Helsper H.P., Marvin H.J., Weigel S., Bouwmeester H. Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: analytical methods to define nanoparticles // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2014. V. 62. No. 27. P. 6285–6293.

10. Forster H., Thajudeen T., Funk C., Peukert W. Separation of nanoparticles: Filtration and scavenging from waste incineration plants // Waste Management. 2016. V. 52. P. 346–352.

11. Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Boller M. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment // Environmental Pollution. 2008. V. 156. No. 2. P. 233–239.

12. Windler L., Lorenz C., Von Goetz N., Hungerbuhler K., Amberg M., Heuberger M., Nowack B. Release of titanium dioxide from textiles during washing // Environmental Science and Technology. 2012. V. 46. No. 15. P. 8181–8188.

13. Bundschuh M., Vogt R., Seitz F., Rosenfeldt R., Schulz R. Do titanium dioxide nanoparticles induce food depletion for filter feeding organisms? A case study with *Daphnia magna* // Environmental Pollution. 2016. V. 214. P. 840–846.

14. Iswarya V., Bhuvaneshwari M., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Individual and binary toxicity of anatase and rutile nanoparticles towards *Ceriodaphnia dubia* // Aquatic Toxicology. 2016. V. 178. P. 209–221.

15. Ji J., Long Z., Lin D. Toxicity of oxide nanoparticles to the green algae *Chlorella* sp. // Chemical Engineering Journal. 2014. V. 170. No. 2–3. P. 525–530.

16. Silva S., Oliveira H., Craveiro S., Calado A., Santos C. Pure anatase and rutile+anatase nanoparticles differently affect wheat seedlings // Chemosphere. 2016. V. 151. P. 68–75.

17. Hirakawa K., Mori M., Yoshida M., Oikawa S., Kawanishi S. Photo-irradiated titanium dioxide catalyzes site specific DNA damage via generation of hydrogen peroxide // Free Radical Research. 2004. V. 38. No. 5. P. 439–447.

18. Braydich-Stolle L., Schaublin N., Murdock R., Jiang J., Biswas P., John J., Saber M. Crystal structure mediates mode of cell death in TiO₂ nanotoxicity // Journal of Nanoparticle Research. 2009. V. 11. No. 6. P. 1361–1374.

19. Zhang A. P., Sun Y. Photocatalytic killing effect of TiO₂ nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells // World Journal of Gastroenterology: WJG. 2004. V. 10. No. 21. P. 3191–3193.

20. Hund-Rinke K., Simon M. Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO₂) on algae and daphnids // Environmental Science and Pollution Research. 2006. V. 13. No. 4. P. 225–232.

21. Gurr J.-R., Wang A., Chen C.-H., Jan K.-Y. Ultrafine titanium dioxide particles in the absence of photoactivation can induce oxidative damage to human bronchial epithelial cells // Toxicology. 2005. V. 213. No. 1–2. P. 66–73.

22. Dalai S., Pakrashi S., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Acute toxicity of TiO₂ nanoparticles to *Ceriodaphnia dubia* under visible light and dark conditions in a freshwater system // PLoS ONE. 2013. V. 8. No. 4. P. e62970.

23. Miller R.J., Bennett S., Keller A.A., Pease S., Lenihan H.S. TiO₂ nanoparticles are phototoxic to marine phytoplankton // PLoS ONE. 2012. V. 7. No. 1. P. e30321.

24. Lin D., Ji J., Long Z., Yang K., Wu F. The influence of dissolved and surface-bound humic acid on the toxicity of TiO₂ nanoparticles to *Chlorella* sp. // Water Research. 2012. V. 46. No. 14. P. 4477–4487.

25. Aruoja V., Dubourguier H.-C., Kasemets K., Kahru A. Toxicity of nanoparticles of CuO, ZnO and TiO₂ to microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* // Science of the Total Environment. 2009. V. 407. No. 4. P. 1461–1468.

26. Manzo S., Buono S., Rametta G., Miglietta M., Schiavo S., Di Francia G. The diverse toxic effect of SiO₂ and TiO₂ nanoparticles toward the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* // Environmental Science and Pollution Research. 2015. V. 22. No. 20. P. 15941–15951.

27. Cardinale B.J., Bier R., Kwan C. Effects of TiO₂ nanoparticles on the growth and metabolism of three species of freshwater algae // Journal of Nanoparticle Research. 2012. V. 14. No. 8. P. 913–921.

28. Wang Y., Zhu X., Lao Y., Lv X., Tao Y., Huang B., Cai Z. TiO₂ nanoparticles in the marine environment: Physiological effects responsible for the toxicity on algae *Phaeodactylum tricorutum* // Science of the Total Environment. 2016. V. 565. P. 818–826.

29. Sadiq I. M., Dalai S., Chandrasekaran N., Mukherjee A. Ecotoxicity study of titania (TiO₂) NPs on two microalgae species: *Scenedesmus* sp. and *Chlorella* sp. // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2014. V. 74. No. 5. P. 1180–1187.

30. Asanova A.A., Polonskiy V.I., Grigoriev Yu.S. Toxicity assessment of engineered nanoparticles using algae *Chlorella vulgaris* // Toksikologicheskii vestnik. 2017. No. 4. P. 50–54 (in Russian).

31. Marchello A.E., Barreto D.M., Lombardi A.T. Effects of titanium dioxide nanoparticles in different metabolic pathways in the freshwater microalga *Chlorella sorokiniana* (Trebouxiophyceae) // Water, Air and Soil Pollution. 2018. V. 229. No. 2. P. 48–56.

32. Navarro E., Baun A., Behra R., Hartmann N., Filser J., Miao A., Sigg L. Environmental behavior and ecotoxicity of engineered nanoparticles to algae, plants, and fungi // *Ecotoxicology*. 2008. V. 17. No. 5. P. 372–386.
33. Amiano I., Olabarrieta J., Vitorica J., Zorita S. Acute toxicity of nanosized TiO₂ to *Daphnia magna* under UVA irradiation // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2012. V. 31. No. 11. P. 2564–2566.
34. Marcone G., Oliveira A., Almeida G., Umbuzeiro G., Jardim W. Ecotoxicity of TiO₂ to *Daphnia similis* under irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. V. 211. P. 436–442.
35. Novak S., Kokalj A., Hocevar M., Godec M., Drobne D. The significance of nanomaterial post-exposure responses in *Daphnia magna* standard acute immobilisation assay: Example with testing TiO₂ nanoparticles // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018. V. 152. P. 61–66.
36. Zhu X.S., Zhu L., Chen Y.S., Tian S.Y. Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna* // *Journal of Nanoparticle Research*. 2009. V. 11. P. 67–75.
37. Raliya R., Nair R., Chavalmane S., Wang W., Biswas P. Mechanistic evaluation of translocation and physiological impact of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles on the tomato (*Solanum lycopersicum* L.) plant // *Metallomics*. 2015. V. 7. No. 12. P. 1584–1594.
38. Castiglione M., Giorgetti L., Geri C., Cremonini R. The effects of nano-TiO₂ on seed germination, development and mitosis of root tip cells of *Vicia narbonensis* L. and *Zea mays* L. // *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. V. 13. No. 6. P. 2443–2449.
39. Larue C., Khodja H., Herlin-Boime N., Brisset F., Flank A., Fayard B., Chaillou S., Carriere M. Investigation of titanium dioxide nanoparticles toxicity and uptake by plants // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2011. V. 304. No. 1. P. 012057.
40. Moll J., Klingenfuss F., Widmer F., Gogos A., Bucheli T.D., Hartmann M., Van Der Heijden M. Effects of titanium dioxide nanoparticles on soil microbial communities and wheat biomass // *Soil Biology and Biochemistry*. 2017. V. 111. P. 85–93.
41. Varduni T.V., Sereda M.M., Kapralova O.V., Choheli V.A., Varduni V.M., Shimanskaya E. I. Effect of titanium dioxide nanoparticles on growth and development of the tomato (*Lycopersicon esculentum*) culture *in vitro* // *Sovremennye problemi nauki i obrazovaniya*. 2017. No. 6. P. 268–278 (in Russian).
42. Wang S., Kurepa J., Smalle J.A. Ultra-small TiO₂ nanoparticles disrupt microtubular networks in *Arabidopsis thaliana* // *Plant, Cell and Environment*. 2011. V. 34. No. 5. P. 811–820.
43. Barrena R., Casals E., Colon J., Font X., Sanchez A., Puentes V. Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles // *Chemosphere*. 2009. V. 75. No. 7. P. 850–857.
44. Song U., Jun H., Waldman B., Roh J., Kim Y., Yi J., Lee E.J. Functional analyses of nanoparticle toxicity: a comparative study of the effects of TiO₂ and Ag on tomatoes (*Lycopersicon esculentum*) // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2013. V. 93. P. 60–67.
45. Yang Z., Chen J., Dou R., Gao X., Mao C., Wang L. Assessment of the phytotoxicity of metal oxide nanoparticles on two crop plants, maize (*Zea mays* L.) and rice (*Oryza sativa* L.) // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2015. V. 12. No. 12. P. 15100–15109.
46. Astafurova T.P., Morgalev Yu.N., Zotikova A.P., Verhoturova G.S., Mihailova S.I., Burenina A.A., Borovikova G.V. Effect of titanium and aluminum dioxide nanoparticles on morpho-physiological indicators of plants // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Biologiya*. 2011. No. 1. P. 13–18 (in Russian).
47. Feizi H., Moghaddam P., Shahtahmassebi N., Fotovat A. Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth // *Biological Trace Element Research*. 2012. V. 146. No. 1. P. 101–106.
48. Qi M., Liu Y., Li T. Nano-TiO₂ improve the photosynthesis of tomato leaves under mild heat stress // *Biological Trace Element Research*. 2013. V. 156. No. 1–3. P. 323–328.
49. Mingfeng Q., Yufeng L., Tianlai K. Nano-TiO₂ improve the photosynthesis of tomato leaves under mild heat stress // *Biological Trace Element Research*. 2013. V. 156. No. 1–3. P. 323–328.
50. Zheng L., Hong F., Lu S., Liu C. Effect of nano-TiO₂ on strength of naturally aged seeds and growth of spinach // *Biological Trace Element Research*. 2005. V. 104. No. 1. P. 83–91.
51. Hussain S.M., Hess K.L., Gearhart J.M., Geiss K.T., Schlager J.J. In vitro toxicity of nanoparticles in BRL 3A rat liver cells // *Toxicology in vitro*. 2005. V. 19. No. 7. P. 975–983.
52. Renwick L., Donaldson K., Clouter A. Impairment of alveolar macrophage phagocytosis by ultrafine particles // *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2001. V. 172. No. 2. P. 119–127.
53. Ramires P.A., Romito A., Cosentino F., Milella E. The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on *in vitro* osteoblasts behavior // *Biomaterials*. 2001. V. 22. No. 12. P. 1467–1474.
54. Adams L.K., Lyon D.Y., Alvarez P. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions // *Water Research*. 2006. V. 40. No. 19. P. 3527–3532.
55. Keller A., Lazareva A. Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local // *Environmental Science and Technology Letters*. 2013. V. 1. No. 1. P. 65–70.
56. Bauerlein P.S., Emke E., Tromp P., Hofman J.A., Carboni A., Schooneman F., de Voogt P., van Wezel A.P. Is there evidence for man-made nanoparticles in the Dutch environment? // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 576. P. 273–283.
57. Gottschalk F., Sonderer T., Scholz R., Nowack B. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions // *Environmental Science and Technology*. 2009. V. 43. No. 24. P. 9216–9222.

Сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди (II)

© 2018. С. Г. Скугорева^{1,2}, к. б. н., доцент, н. с., Г. Я. Кантор^{1,2}, к. т. н., н. с., Л. И. Домрачева^{1,3}, д. б. н., профессор, в. н. с., Т. И. Кутявина², к. б. н., с. н. с.,

¹Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 167982, Россия, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,

²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,

³Вятская государственная сельскохозяйственная академия, 610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, 133,

e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, dli-alga@mail.ru

Проведён сравнительный анализ эффективности сорбентов различной природы (активированный уголь, цеолит, торф, мицелий *Fusarium culmorum* (W.G. Sm.) Sacc., цианобактерия *Nostoc paludosum* Kütz., листья и корни ярового ячменя *Hordeum distichum* L.) по отношению к ионам меди (II). Запись кинетических кривых сорбции производилась потенциометрическим методом при помощи ионоселективного электрода, чувствительного к концентрации ионов меди (II) в растворе, и специально разработанного оригинального программного обеспечения к иономеру. Для описания кинетики сорбции использовали математические модели (модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича), позволяющие выявить вклад химической стадии в процесс сорбции.

Выявлено, что процесс сорбции большинства сорбентов хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка и модифицированной второй модели, согласно которым сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют между собой в соотношении 1:1. Рассчитаны параметры уравнения модели псевдо-второго порядка: кинетический коэффициент (k_2), определяющий скорость сорбции, и равновесная (предельная) удельная масса сорбата (a_c), которая соответствует сорбционной ёмкости сорбента. Проведено ранжирование сорбентов по скорости сорбции и сорбционной ёмкости.

Сравнение кинетических кривых показывает, что наименее эффективными сорбентами меди (II) были сорбенты неорганической природы – цеолит и активированный уголь. Сорбционные возможности микроорганизмов и торфа можно охарактеризовать как средние. Наиболее эффективными сорбентами оказались растения ячменя, которые обладали максимальной скоростью сорбции и высокой сорбционной ёмкостью.

Перспективным может оказаться использование микробно-растительных ассоциаций в качестве сорбентов ионов тяжёлых металлов, в связи с этим необходимо провести подбор микроорганизмов и растений для создания различных экспериментальных ассоциаций для детального исследования их сорбционных характеристик.

Ключевые слова: ионы меди (II), сорбция, сорбционная ёмкость, скорость сорбции, модели химической кинетики, активированный уголь, цеолит, торф, *Fusarium culmorum*, *Nostoc paludosum*, *Hordeum distichum*.

Comparative analysis of the effectiveness of the use of sorbents of different nature with respect to copper (II) ions

© 2018. S. G. Skugoreva^{1,2} ORCID: 0000-0002-5902-5187,

G. Ya. Kantor^{1,2} ORCID: 0000-0002-6462-6702,

L. I. Domracheva^{1,3} ORCID: 0000-0002-7104-3337,

T. I. Kutyavina² ORCID: 0000-0001-7957-0636,

¹Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

²Vyatka State University,

36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

³Vyatka State Agricultural Academy,

133, Oktyabrskiy Prospect, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: skugoreva@mail.ru, grigory_kantor@mail.ru, dli-alga@mail.ru

A comparative analysis of the efficiency of sorbents of various types (activated carbon, zeolite, peat, fungi *Fusarium culmorum*, cyanobacteria *Nostoc paludosum* Kütz, grass *Hordeum distichum* L.) with respect to copper(II) ions was carried out. Potentiometric method for measuring the potential of an ion-selective electrode sensitive to concentration of copper(II) ions in the solution was used. The sorption curves were recorded in real time with the help of specially developed original software for the ionomer. To describe the kinetics of sorption, mathematical models (pseudo-first order and pseudo-second order models, second-order modified model, and Elovich's model) were used to identify the contribution of the chemical stage to the sorption process.

It was found that the sorption process of most sorbents is well described by a pseudo-second order model or a modified pseudo-second order, according to which the sorbate and the sorbent functional group interact with each other at a 1:1 ratio. The parameters of the equation of the pseudo-second-order model are calculated: the kinetic coefficient (k_2) determining the sorption rate, and the equilibrium (limiting) specific mass of the sorbate (a_2), which corresponds to the sorption capacity of the sorbent. Series of sorbents have been ranked by decreasing the rate of sorption and sorption capacity.

The comparison of the kinetic curves shows that sorbents of inorganic nature, zeolite and activated carbon have the least sorption effectiveness. The sorption potential of microorganisms and peat can be characterized as average. The most effective sorbents of heavy metal ions were samples of barley plants, which possessed the highest sorption rate and high sorption capacity.

The use of microbial-plant associations as sorbents of heavy metals may be promising. It is necessary to select microorganisms and plants to create various associations for study the kinetics of sorption with the aim of optimizing sorption effectiveness.

Keywords: copper ions (II), sorption, sorption rate, sorption capacity, pseudo-second order model, activated carbon, zeolite, peat, *Fusarium culmorum*, *Nostoc paludosum*, *Hordeum distichum*.

Одной из актуальных проблем современности является загрязнение почв соединениями тяжёлых металлов (ТМ). Обладая высокой токсичностью, подвижностью и способностью к биоаккумуляции, они представляют опасность для большинства живых организмов, включая человека.

В почвах, хронически испытывающих загрязнение ТМ, как правило, развиваются микроорганизмы (МО), адаптированные к их высокому содержанию, в частности, микромицеты и цианобактерии (ЦБ) [1–3]. В работе [4] показано, что сорбция меди была значительно выше для штаммов грибов, выделенных из современных почв, по сравнению с археологическими почвами. Меланизированные штаммы грибов сорбировали ионы меди значительно лучше, чем немеланизированные грибы.

Выделенные из почв МО можно использовать в качестве сорбентов ТМ для биоремедиации загрязнённых почв и очистки сточных вод [5, 6]. В работе [7] показано, что сорбционная ёмкость по отношению к ионам меди(II) из раствора с концентрацией 3 г/л для биомассы культур *Fusarium oxysporum* и *F. nivale*, выделенных из активного ила водоочистных сооружений, достигает 476 и 388 мг/г сорбента соответственно.

В процессе извлечения ТМ из сточных вод изучение кинетики сорбции имеет решающее значение для выбора оптимальных условий осуществления водоочистки, так как оно позволяет получить важную информацию о пути и механизме сорбции. В научной литературе имеется немало сведений по сорбции ионов ТМ МО. Хотя некоторые авторы и отмечают,

что биосорбция ионов ТМ протекает очень быстро, в течение нескольких минут [7], однако используемые в работах методы (атомно-абсорбционный, вольтамперометрический и др.) не позволяют детально в режиме реального времени прописать кинетическую кривую сорбции в первые минуты эксперимента. Для этой цели можно использовать потенциометрический метод измерения потенциала ионо-селективного электрода, который зависит от концентрации ионов ТМ в растворе. Используя установку на основе данного метода, можно построить кривые сорбции ионов ТМ различными сорбентами и сравнить их эффективность.

Цель работы: провести сравнительный анализ эффективности использования сорбентов различной природы по отношению к ионам меди(II).

Объекты и методы

В качестве сорбентов ионов меди (II) в работе использовали:

- лекарственное средство «Активированный уголь» в таблетках компании ЗАО «Медисорб» (г. Пермь);

- природный цеолит сокирнит 1 типа группы компаний «Цеолитовые технологии» ООО «Цео-Макс»;

- торф из месторождения, расположенного вблизи с. Чистополье Котельничского района Кировской области;

- мицелий гриба *Fusarium culmorum* (W.G. Sm.) Sacc., штаммы которого были выделены в чистую культуру из загрязнённых соединениями ТМ урбанозёмов г. Владикавказа;

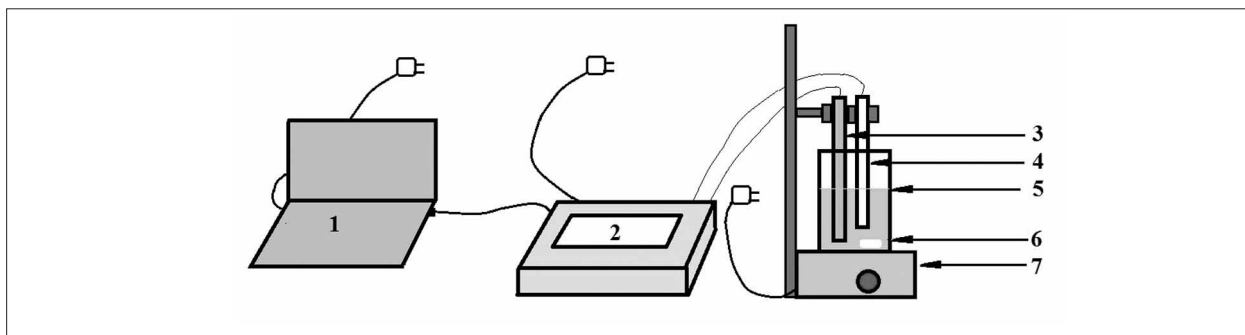


Рис. 1. Схема установки по изучению кинетики сорбции: 1) компьютер; 2) иономер; 3) ионоселективный электрод; 4) электрод сравнения; 5) стеклянный стакан с раствором; 6) магнит; 7) магнитная мешалка.
Fig. 1. Scheme of the installation for studying the kinetics of sorption: 1) computer; 2) ionometer; 3) ion-selective electrode; 4) reference electrode; 5) glass beaker with solution; 6) magnet; 7) magnetic stirrer.

– культуру почвенной ЦБ *Nostoc paludosum* Kütz. № 18 из коллекции фототрофных МО кафедры биологии растений, селекции и семеноводства, микробиологии Вятской ГСХА;

– среднюю часть корня и среднюю часть третьего листа 25-дневных растений ярового ячменя (*Hordeum distichum* L.) сорта Новичок селекции Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н.В. Рудницкого, выращенных на гидропонике на растворе Кнопа в контролируемых условиях.

Перед проведением эксперимента мицелий микромицета, биомассу цианобактерии, корни ячменя извлекали из питательной среды, тщательно отмывали от среды дистиллированной водой. Все сорбенты высушивали до постоянной массы, измельчали и растирали в фарфоровой ступке.

Измерение содержания ионов меди (II) в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001», подключённом к персональному компьютеру, с ионоселективным электродом, чувствительным к концентрации ионов ТМ в водном растворе. Опыт проводили с использованием магнитной мешалки.

Перед работой электрод калибровали. Калибровочный график для ионоселективного электрода представляет собой зависимость между электродным потенциалом электрода и показателем концентрации ионов меди (II) в растворе.

В стакан наливали 50 мл раствора нитрата меди (II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ М, погружали в раствор магнит, ионоселективный электрод и двухключевой электрод сравнения, включали мешалку (рис. 1). Затем запускали программу приёма данных с иономера «Эксперт-001». Пробы сухих сорбентов взвешивали (средняя масса сорбента 40 мг), затем

быстро вносили в стакан с раствором нитрата меди (II). Для проведения опытов было специально разработано оригинальное программное обеспечение к иономеру, позволившее в режиме реального времени записывать кривые кинетики сорбции.

Величину адсорбции (сорбционной ёмкости) (мг Cu^{2+} /г сорбента) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{q} \cdot M \cdot V,$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация Cu^{2+} (моль/л), M – молярная масса Cu^{2+} , V – объём раствора (л), q – масса навески сорбента (г).

Для определения степени извлечения Cu^{2+} сорбентами использовали следующую формулу:

$$K_{\text{И}} = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100 \% .$$

В ходе работы для каждого сорбента были построены графики зависимости концентрации ионов меди (II) в растворе и сорбции Cu^{2+} от времени экспозиции.

При описании кинетики сорбции использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков, модифицированную модель второго порядка и модель Еловича [8, 9] (табл. 1).

Значения параметров кинетических моделей сорбции, усреднённые за полное время каждого измерения, были найдены методом наименьших квадратов при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Microsoft Office Excel.

При подборе модели кинетики сорбции рассчитывали коэффициент детерминации R^2 по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{D_1}{D_2},$$

где D_1 – дисперсия разности экспериментальных и расчётных данных; D_2 – дисперсия экспериментальных данных.

Результаты и их обсуждение

Кривые концентрации ионов меди(II) в растворе. Кривые кинетики снижения концентрации ионов Cu^{2+} из раствора нитрата меди(II) при экспозиции различных сорбентов представлены на рисунке 2 (см. цветную вкладку). Наименьшее снижение концентрации Cu^{2+} происходило при экспозиции цеолита, степень извлечения ионов составила 49,5%. Немного больше снижалась концентрация ионов меди(II) при использовании активированного угля, через 1000 с отмечали степень извлечения ионов меди, равную 71%.

Заметно большее снижение концентрации Cu^{2+} в растворе происходило при использовании в качестве сорбента культуры ЦБ *N. paludosum* и мицелия гриба *F. culmorum*. До 285 с снижение концентрации Cu^{2+} *F. culmorum* шло быстрее, чем *N. paludosum*. Затем с 285 по 330 с (степень извлечения ионов составила 89,1–92,6%) скорости сорбции сравнялись, а в дальнейшем отмечали гораздо большее снижение концентрации ионов меди(II) в растворе для *N. paludosum*. Через 1000 с (16,7 мин) степень извлечения ионов ЦБ составила 98,3%, грибом – 95,7%. Данные факты позволяют сделать вывод о большей скорости сорбции грибом, лучшей сорбционной способности ЦБ и более глубокой очистке раствора от ионов ТМ по сравнению с микромицетом.

Торф был более эффективным сорбентом ионов меди(II). Однако, для торфа в первые секунды экспозиции (до 160 с) скорость сни-

Таблица 1 / Table 1

Уравнения моделей химической кинетики [10]
Equations of models of chemical kinetics [10]

Модель / Model	Интегральная форма уравнения / The integral form of equation
Псевдо-первого порядка Pseudo-first order	$a_t = a_e (1 - e^{-k_1 t})$, где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка (мин^{-1}) where k_1 is the sorption rate constant of the pseudo-first-order model (min^{-1})
Псевдо-второго порядка Pseudo-second order	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$, где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка ($\text{г} \cdot (\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$) where k_2 is the sorption rate constant of the pseudo-second-order model ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$)
Модифицированного второго порядка Modified second order	$a_t = a_e \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' t} \right)$, где k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка (мин^{-1}), b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b < 1$ where k_2' is the rate constant of the sorbed model of the modified second order (min^{-1}), b is the parameter of the second-order modified equation, $b < 1$
Еловича Elovich's equation	$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \beta t)$, где α – начальная скорость сорбционного процесса ($\text{г} \cdot (\text{мг} \cdot \text{мин})^{-1}$); β – константа уравнения Еловича ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1}$) where α is the initial rate of the sorption process ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$); β is the constant of the Elovich equation ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Примечание: a_t – зависящая от времени удельная масса сорбата (отношение массы сорбированного вещества к массе сорбента), a_e – равновесная (предельная) удельная масса сорбата ($\text{мг}/\text{г}$).

Note: a_t is the time-dependent relative mass of the sorbate (the ratio of the mass of the sorbed substance to the mass of the sorbent), and a_e is the equilibrium (limiting) relative mass of the sorbate (mg/g).

жения концентрации ионов меди в растворе была несколько ниже, чем для *F. culmorum*.

Максимальной сорбцией по отношению к Cu^{2+} отличались листья и корни растений 25-дневных растений ячменя. Корни растений обладали большей скоростью сорбции по сравнению с листьями. Так, для корней ячменя уже через 2 с экспозиции концентрация ионов меди в растворе снижалась в 2 раза и степень извлечения составила 50%. Через 12 с степень извлечения составила 90%, через 90 с – 99%, т. е. под действием сорбента раствор практически полностью очистился от ионов меди (II).

Полученные данные по сорбции ионов меди (II) хорошо согласуются с данными по сорбции ионов свинца (II) [11], согласно которым сухая биомасса растений ячменя являлась лучшим сорбентом по сравнению с микробиологическими и неорганическими сорбентами.

Кривые сорбции ионов меди (II). Исходя из точного значения навески сорбента, которую использовали для проведения опыта, была рассчитана сорбция ионов меди (II) в мг/г сорбента (рис. 3, см. цветную вкладку).

Установлено, что при 1000 с максимальной сорбцией, равной 8,92 мг/г, обладали корни ячменя. Несколько ниже была сорбция у торфа – 7,29 мг/г. Сорбция Cu^{2+} листьями ячменя составила 7,05 мг/г. Сходные значения показателя отмечали для *N. paludosum* и *F. culmorum* 6,87 и 6,82 мг/г сухой массы. Совсем низкие значения сорбции получены для сорбентов неорганической природы –

активированного угля и цеолита – 4,92 и 3,30 мг/г сорбента.

Модели химической кинетики в описании сорбции. Значительный вклад в кинетику сорбции может вносить стадия химического взаимодействия между сорбируемыми ионами и функциональными группами сорбента. При обработке экспериментальных данных применяли различные модели, позволяющие выявить вклад химической стадии [8, 9]. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов меди (II) сорбентами, сравнивали коэффициенты детерминации R^2 (табл. 2).

Для корней ячменя наиболее приемлемой оказалась модель псевдо-первого порядка, которая предполагает, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции (табл. 2).

Из рисунка 4 видно хорошее соответствие кинетики сорбции ионов меди (II) листьями растений ячменя модели псевдо-второго порядка и модифицированной модели второго порядка, и неприменимость использования модели Еловича и модели псевдо-первого порядка на начальных этапах сорбции (до 100 с).

Сорбция ионов меди (II) мицелием *F. culmorum*, листьями ячменя, активированным углём и цеолитом наилучшим образом описывается модифицированной моделью второго порядка (табл. 2). Для ЦБ и торфа сорбцию ионов хорошо описывает модель псевдо-второго порядка.

Таблица 2 / Table 2

Результаты обработки (R^2) кинетических кривых сорбции Cu^{2+} моделями химической кинетики
The results of processing (R^2) of the kinetic curves of sorption of Cu^{2+} models of chemical kinetics

Сорбент Sorbent	Модель псевдо-первого порядка Pseudo-first order model	Модель псевдо-второго порядка Pseudo-second order model	Модель модифицированного второго порядка Model of modified second order	Модель Еловича Elovich's model
<i>Fusarium culmorum</i>	0,9555	0,9978	0,9984	0,7118
<i>Nostoc paludosum</i>	0,8281	0,9952	0,8580	0,7099
Листья ячменя Leaves of barley	0,9254	0,9941	0,9965	0,5221
Корни ячменя Roots of barley	0,9807	0,9512	0,9776	0,4070
Торф / Peat	0,9629	0,9835	0,9563	0,8221
Активированный уголь Absorbent carbon	0,9872	0,9926	0,9966	0,9938
Цеолит / Zeolite	0,7604	0,7935	0,8034	0,7691

Примечание: жирным шрифтом выделены максимальные значения.
Note: maximal values are highlighted by the bold font.

С. Г. СКУГОРЕВА, Г. Я. КАНТОР, Л. И. ДОМРАЧЕВА, Т. И. КУТЯВИНА
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОРБЕНТОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ(II), С. 12

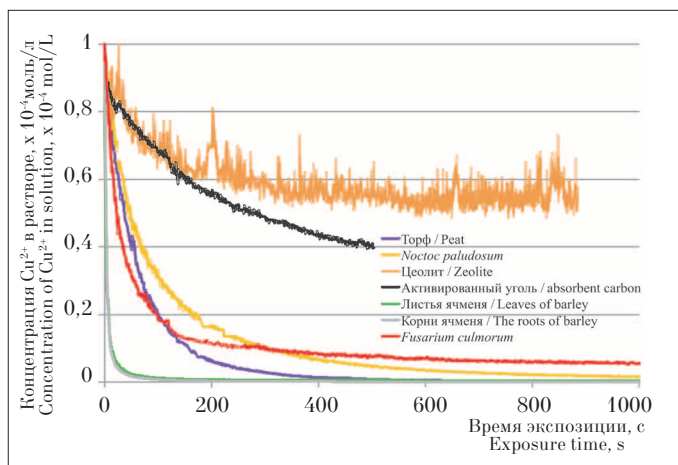


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов меди(II) в растворе от времени экспозиции различных сорбентов / **Fig. 2.** Dependence of the concentration of copper(II) ions in solution on the exposure time of various sorbents

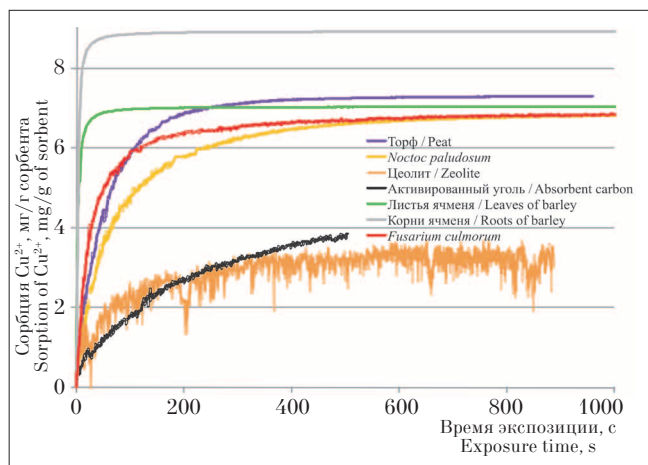


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов меди(II) различными сорбентами / **Fig. 3.** Kinetics of sorption of copper(II) ions by various sorbents

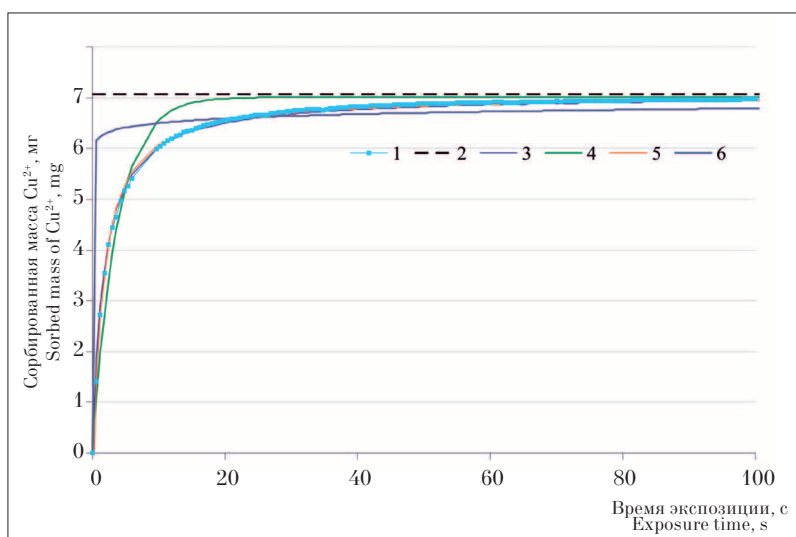


Рис. 4. Описание кинетики сорбции Cu^{2+} листьями ячменя различными математическими моделями:
 1 – сорбированная масса меди (опыт);
 2 – исходная масса меди в растворе;
 3 – модель псевдо-второго порядка;
 4 – модель псевдо-первого порядка;
 5 – модель модифицированного второго порядка;
 6 – модель Еловича/
Fig. 4. Description of the kinetics of the sorption of Cu^{2+} by barley leaves by various mathematical models:
 1 – sorbed mass of copper (experience);
 2 – initial mass of copper in solution;
 3 – pseudo-second order model;
 4 – pseudo-first order model;
 5 – model of the modified second order;
 6 – Elovich’s model

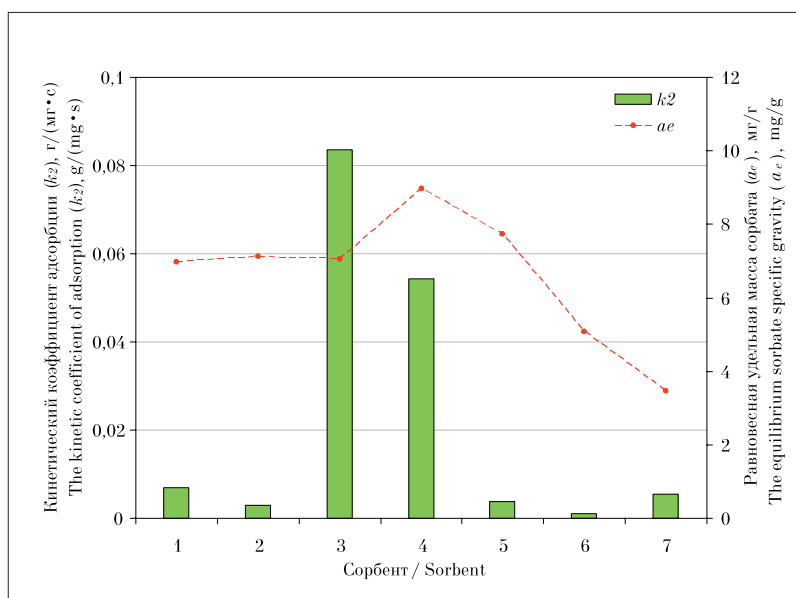


Рис. 5. Параметры модели сорбции ионов меди(II) псевдо-второго порядка для различных сорбентов:
 1 – *F. culmorum*,
 2 – *N. paludosum*,
 3 – листья ячменя,
 4 – корни ячменя,
 5 – торф,
 6 – активированный уголь,
 7 – цеолит/
Fig. 5. Parameters of the model of sorption of copper(II) ions of pseudo-second order for various sorbents:
 1 – *F. culmorum*,
 2 – *N. paludosum*,
 3 – leaves of barley,
 4 – the roots of barley,
 5 – peat,
 6 – absorbent carbon,
 7 – zeolite

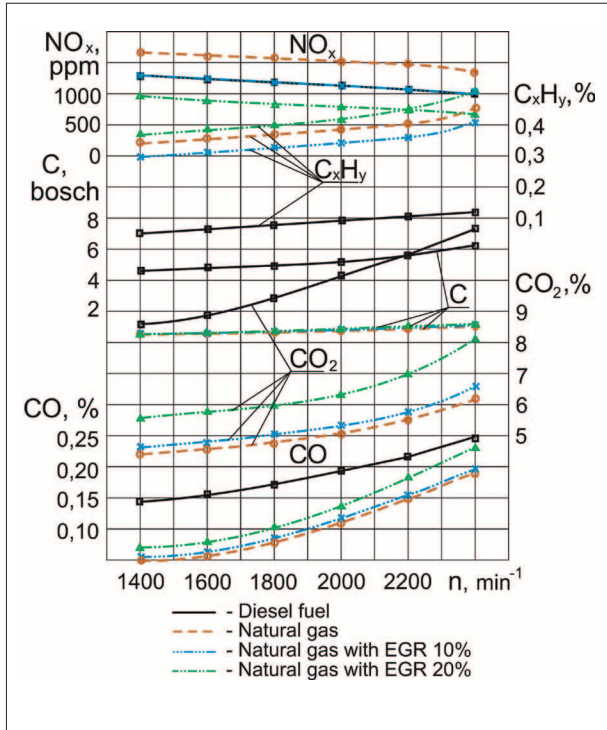


Fig. 2. Changes in environmental performance of the diesel (4F 11.0/12.5) depending on the change in engine speed (n)

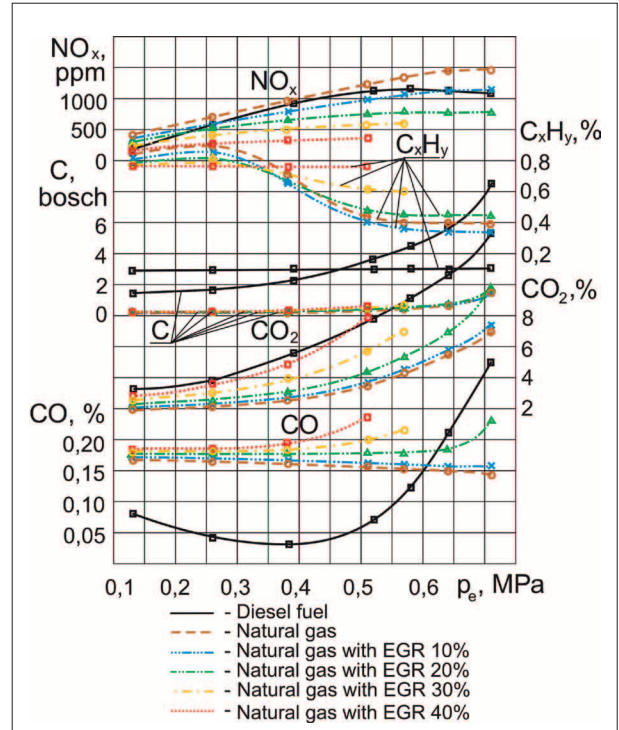


Fig. 3. Changes in the environmental performance of the diesel (4F 11.0/12.5) depending on the load change (p_e)

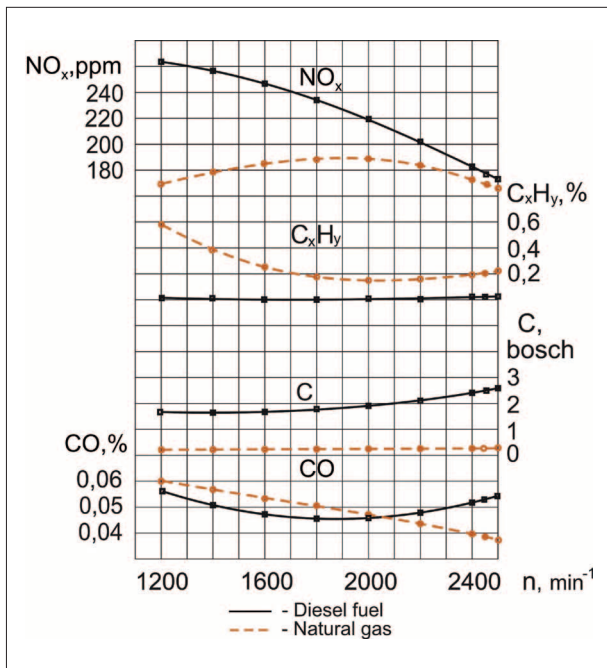


Fig. 4. Changes in environmental performance of transport diesel (4FC 11.0/12.5) depending on the change in speed (n)

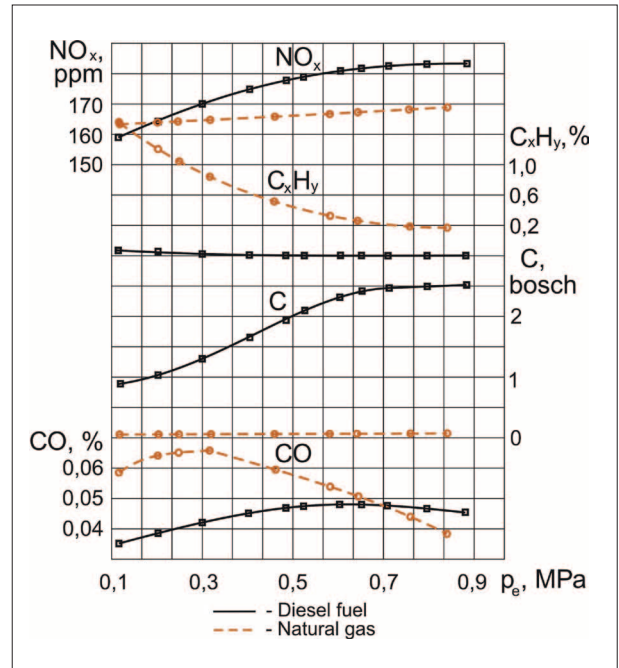


Fig. 5. Changes in environmental performance of transport diesel (4FC 11.0/12.5) depending on the load bearing change (p_e)

Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Согласно данной модели реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента – реакция второго порядка, они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [8].

Высокие значения коэффициента детерминации получены для активированного угля и цеолита по модели Еловича, которая адекватно оценивает процесс адсорбции на гетерогенных поверхностях данных сорбентов [12]. Это может означать, что сорбенты имеют малоупорядоченную структуру, а их поверхность неоднородна, что косвенно подтверждается высокими значениями «шума» на кривых изменения концентрации и сорбции (рис. 2, 3). Низкие значения коэффициента детерминации по модели Еловича для растений ячменя (0,4070 для корней и 0,5221 для листьев) характеризуют структуру сорбента как высокоупорядоченную, позволяющую рассматривать его поверхность как гомогенную систему.

Таким образом, для большинства сорбентов химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. Так как для большинства сорбентов отмечались высокие коэффициенты детерминации по модели псевдо-второго порядка (0,7935–0,9978), рассмотрим параметры уравнения данной модели: кинетический коэффициент (k_2) и равновесную (предельную) удельную массу сорбата (a_e). Чем выше k_2 , тем выше скорость сорбции Cu^{2+} . Чем выше a_e , тем выше сорбционная ёмкость сорбента.

Данные по сравнению параметров модели сорбции псевдо-второго порядка для сорбентов различной природы приведены на рисунке 5. Значения кинетического коэффициента для листьев и корней ячменя высоки и составляет 0,084 и 0,054 г/(мг·с), для остальных сорбентов он в 8–76 раз ниже, изменяется в пределах от 0,0011 до 0,0068 г/(мг·с). Таким образом, ряд сорбентов по снижению k_2 имеет вид: листья ячменя > корни ячменя > *F. culmorum* > цеолит > торф > *N. paludosum* > активированный уголь.

Равновесная удельная масса сорбата для большинства сорбентов варьирует в пределах от 6,98 до 8,96 мг/г. Более низкие значения показателя определены для активированного угля (5,09 мг/г) и цеолита (3,46 мг/г). По полученным данным можно построить ряд сорбентов по снижению a_e : корни ячменя > торф > листья ячменя > *N. paludosum* > *F. culmorum* > активированный уголь > цеолит.

Полученные нами данные по сорбции ионов меди (II) листьями ячменя хорошо согласуются с данными, полученными в работе [13]. Согласно им при начальной концентрации ионов меди (II) равной 20 мг/л ($3,1 \cdot 10^{-4}$ М) для листьев подсолнечника значение равновесной удельной массы сорбата составляет 12,68 мг/г (a_e листьев ячменя 7,05 мг/г).

В этой же работе [13] приведены данные литературы, дающие представление о максимальной ёмкости различных сорбентов по отношению к ионам меди (II). Из 42 проанализированных сорбентов листья подсолнечника занимают 4 место по сорбционной ёмкости, уступая лишь грибам из семейства Фанерохетовые, бактерии *Bacillus subtilis* и морской водоросли *Saragassum fluitans*. Однако непосредственное сравнение сорбентов затруднено из-за различных экспериментальных условий, используемых в этих исследованиях.

Заключение

Для всех исследованных сорбентов химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В большинстве случаев процесс сорбции хорошо описывается моделью псевдо-второго порядка или модифицированного второго порядка, согласно которым сорбат и функциональная группа сорбента взаимодействуют между собой в соотношении 1:1.

По результатам данных, полученных в опытах по сорбции ионов меди (II), можно построить два ряда сорбентов:

- по снижению скорости сорбции: листья ячменя > корни ячменя > *F. culmorum* > цеолит > торф > *N. paludosum* > активированный уголь;

- по снижению сорбционной ёмкости: корни ячменя > торф > листья ячменя > *N. paludosum* > *F. culmorum* > активированный уголь > цеолит.

Совмещение этих двух рядов позволяет сказать, что наименее эффективными сорбентами были сорбенты неорганической природы цеолит и активированный уголь. Сорбционные возможности у МО и торфа можно охарактеризовать как средние. Наиболее эффективными сорбентами ионов ТМ оказались растения ячменя, которые обладали максимальной скоростью сорбции и высокой сорбционной ёмкостью.

Можно предположить, что использование микробно-растительных ассоциаций в качестве сорбентов ТМ окажется более эффектив-

ным, в связи с чем требуется проведение дальнейших исследований в этом направлении.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН по теме «Оценка и прогноз отсроченного техногенного воздействия на природные и трансформированные экосистемы подзоны южной тайги» № 0414-2018-0003.

Литература

1. Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review // *Biores. Technol.* 1995. V. 53. P. 195–206.
2. Zhou J.I. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. P. 686–693.
3. Домрачева Л., Трефилова Л., Фокина А. Фузариин: биологический контроль, сорбционные возможности. Германия: Lap. Lambert, 2013. 182 с.
4. Olishchevs'ka S.V., Vasilevs'ka A.I., Fomina M.O., Manichev V.I. Copper ions sorption by soil micromycetes // *Mikrobiol Z.* 2006. V. 68 (4). P. 60–70.
5. Фокина А.И., Злобин С.С., Домрачева Л.И., Трефилова Л.В. Свойства некоторых видов грибов р. *Fusarium* – основа для создания биосорбента тяжёлых металлов // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета.* 2012. № 2 (88). С. 49–52.
6. Горностаева Е.А. Влияние ионов меди и никеля на почвенные цианобактерии и цианобактериальные сообщества: Дисс. ... канд. биол. наук. М., 2015. 189 с.
7. Тюпа Д.В., Калёнов С.В., Суясов Н.А. Биосорбенты тяжёлых металлов на основе микромицетов активного ила // *Бултеровские сообщения.* 2017. Т. 50. № 5. С. 57–64.
8. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. <https://doi.org/10.1018/SPM-100100009>.
9. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>.
10. Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю. Кинетика сорбции ионов тяжёлых металлов пиридилэтилированным аминокпропилполисилоксаном // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15. № 1. С. 87–95.
11. Кантор Г.Я., Скугорева С.Г., Домрачева Л.И. Сравнительный анализ кинетики сорбции ионов свинца(II) различными сорбентами // *Экология родного края: проблемы и пути их решения: Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием.* Книга 2. Киров: ВятГУ, 2018. С. 96–100.
12. Корж Е.А., Клименко Н.А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях // *Проблемы современной науки и образования.* 2017. Т. 5 (87). С. 7–13.

13. Elouchdi M.A., Benaïssa H. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2007. V. 46. No. 7. P. 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006>

References

1. Kapoor A., Viraraghavan T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A review // *Biores. Technol.* 1995. V. 53. P. 195–206.
2. Zhou J.I. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1999. V. 51. P. 686–693.
3. Domracheva L., Trefilova L., Fokina A. *Fusarium* fungi: biological control, sorption possibilities. Germany: Lap. Lambert, 2013. 182 p. (in Russian).
4. Olishchevs'ka S.V., Vasilevs'ka A.I., Fomina M.O., Manichev V.I. Copper ions sorption by soil micromycetes // *Mikrobiol Z.* 2006. V. 68 (4). P. 60–70. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17100330>
5. Fokina A.I., Zlobin S.S., Domracheva L.I., Trefilova L.V. Properties of some fungi species of *Fusarium* genus as the basis for creation of biosorbent of heavy metals // *Vestnik Altaiskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta.* 2012. No. 2 (88). P. 49–52 (in Russian).
6. Gornostayeva E.A. Effect of copper and nickel ions on soil cyanobacteria and cyanobacterial communities: Diss. ... kand. biol. nauk. Moskva, 2015. 189 p. (in Russian).
7. Tyupa D.V., Kalenov S.V., Suyasov N.A. Biosorbents of heavy metals on the basis of micromycetes of active silt // *Butlerovskiyee soobshcheniya.* 2017. V. 50. No. 5. P. 57–64 (in Russian).
8. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V. 29. No. 2. P. 189–232. <https://doi.org/10.1018/SPM-100100009>.
9. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78. No. 5. P. 562–571. <https://doi.org/10.1002/jctb.836>.
10. Neudachina L.K., Petrova Yu.S., Zasukhin A.S., Osipova V.A., Gorbunova E.M., Larina T.Yu. Kinetics of sorption of heavy metal ions by pyridylethylated aminopropyl polysiloxane // *Analitika i kontrol.* 2011. V. 15. No. 1. P. 87–95 (in Russian).
11. Kantor G.Ya., Skugoreva S.G., Domracheva L.I. Comparative analysis of sorption kinetics of lead(II) ions by various sorbents // *Ecology of the native land: problems and ways of their solution: Materialy XIII Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem.* Book 2. Kirov: VyatGU, 2018. P. 96–100 (in Russian).
12. Korzh E.A., Klimenko N.A. Modeling of kinetics of adsorption of pharmaceutical substances on active coals // *Problemy sovremennoy nauki i obrazovaniya.* 2017. V. 5 (87). P. 7–13 (in Russian)
13. Elouchdi M.A., Benaïssa H. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2007. V. 46. No. 7. P. 614–622. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006>

Modern trends in the development of bioassay methodology of aquatic environments

© 2018. A. S. Olkova ^{ORCID: 0000-0002-5798-8211},
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: morgan-abend@mail.ru

Bioassay is now an integral part of the “Effect-directed analysis” (EDA). We analyzed current research in the field of biodiagnostics and environmental monitoring programs, which used bioassay methods. The modern bioassay methodology is developing in the following areas: the development and implementation of new bioassay methods, the development of special bioassay devices, the detection of new informative test-functions based on the accounting of sublethal effects in laboratory organisms, the evaluation and interpretation of the results of toxicological analysis of environmental components. We propose three directions for evaluation and optimizing bioassay approaches and methods. First, we propose an algorithm for selecting protocols of bioassay. This algorithm is based on the ranking of sensitivity of bioassay methods to the most important pollutants in the territory of research. This approach will allow using only the most informative and sensitive bioassay protocols in the further researches. The second direction in optimization of bioassay methods is strict standardization of maintenance conditions of test-organisms. We recommend verification of the influence of abiotic and biotic factors on the test culture during the entire life cycle of individuals of a biological species. Life expectancy and ability of individuals to reproduce are universal criteria of health for many animals. The third part of our work is the development of a system of test-functions for laboratory animals consistently evaluated during a toxicological experiment. This approach allows taking into account the different effects (lethal, sublethal, chronic and delayed) in the process of testing various substances or aquatic environments. We tested this system of bioassay using *Daphnia magna*. The system of test-functions includes 14 response effects, which we took into account in three generations of crustaceans. The earliest responses of *D. magna* are estimated from changes in motor activity and trophic activity of crustaceans. Delayed effects are diagnosed by changes in fertility in the F₂ and F₃ generations, as well as the emergence of abortive eggs. Implementation of the proposed directions of bioassay optimization will allow taking into account the multiplicity of obtaining objective results of ecotoxicological analyses. Researchers can consistently use three parts of evaluation and optimizing of bioassay approaches at the planning stage of environmental studies and continue to implement them in the research process.

Keywords: bioassay, bioassay methodology, methods of bioassay, test-function, laboratory test-organism.

УДК 574.64

Современные тенденции развития методологии биотестирования водных сред

© 2018 А. С. Олькова, к. т. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,
e-mail: morgan-abend@mail.ru

При анализе современных исследований в области биотестирования и работ, представленных в международных наукометрических базах данных, выделены направления развития методологии биотестирования. Наиболее актуальны работы по созданию новых методик биотестирования, разработка специализированного оборудования для биотестирования, повышающего точность и объективность исследований, поиск новых тест-функций «классических» тест-организмов, из числа которых наиболее востребованы оценки предлетальных эффектов. Предложены три блока оценки и оптимизации подходов и методов биотестирования. В первую очередь, при планировании экологических исследований необходимо обоснованно выбирать перечень биотестов. Для этого разработан алгоритм выбора биотестов, основанный на ранжировании чувствительности набора методик биотестирования к приоритетным загрязняющим веществам района исследования. Этот подход позволит использовать только наиболее информативные и чувствительные биотесты. Вторым блоком оптимизации подходов и методов биотестирования должна стать строгая стандартизация условий культивирования выбранных тест-организмов. На примере *Daphnia magna* сформулированы научно обоснованные рекомендации по их содержанию и периодическому контролю здоровья тест-культуры. Завершающим направлением оптимизации подходов биотестирования и развития методологии группы методов является предложенная система последовательного учета спектра тест-функций базового тест-организма

D. magna. Оценка 14 доступных для учёта тест-функций *D. magna* приводит к диагностике летальных, нелетальных, хронических и отсроченных эффектов. Реализация предложенных направлений оптимизации биотестирования позволит учесть многофакторность получения объективных результатов экотоксикологических анализов.

Ключевые слова: биотестирование, методология биотестирования, методы биотестирования, тест-функции, тест-организмы.

The principle of environmental effect-directed analysis includes justification of all stages of monitoring: from sampling and preparation of samples to a combination of chemical research methods with bioassay of the environmental components [1]. At the stage of bioassay, a “battery of bioassays” is formed, which guarantees the assessment of responses of organisms belonging to different systematic groups [2–4]. The choice of bioassays should take into account “the contradiction between the need for express toxicity assessment and the environmental reliability of these assessments” [5]. This problem is solved by tests for accounting of pre-lethal effects: FET-test (fish embryo toxicity) on embryotoxicity [6, 7], bioluminescent tests, for example, “bioluminescent nanopaper” [8], as well as various methods of genotoxicity and mutagenicity of aquatic environments assessment [9, 10].

The analysis of scientific works for the period of 2013–2017 on the basis of “Web of Science Core Collection” database demonstrates the relevance of the issues of the development and application of bioassay methods in the practice of scientific research (Fig. 1).

The total number of responses to the query “bioassay” was 55805. It should be noted that researches from other natural sciences using methods of studying the organisms’ reactions to a variety of environmental factors are entered this collection, in addition to results of environmental bioassays.

Thanks to such analysis of bases of scientific publications, methodical works, materials of specialized conferences the following modern directions of formation of bioassay methodology were defined.

1. Accumulation of the Bank of bioassay methods. Although scientists know hundreds of bioassay methods, this positive trend has its drawbacks. The variety of methods raises for researchers a question of their choice in the context of specific practical tasks. At the same time many developers propose bioassays using organisms that are not always available to a wide range of researchers and users of monitoring systems [10, 11].

2. Development of available specialized bioassay equipment for test automation. At the same time, you should not neglect reliable visual methods as new devices are expensive and have to undergo a complicated procedure of inclusion

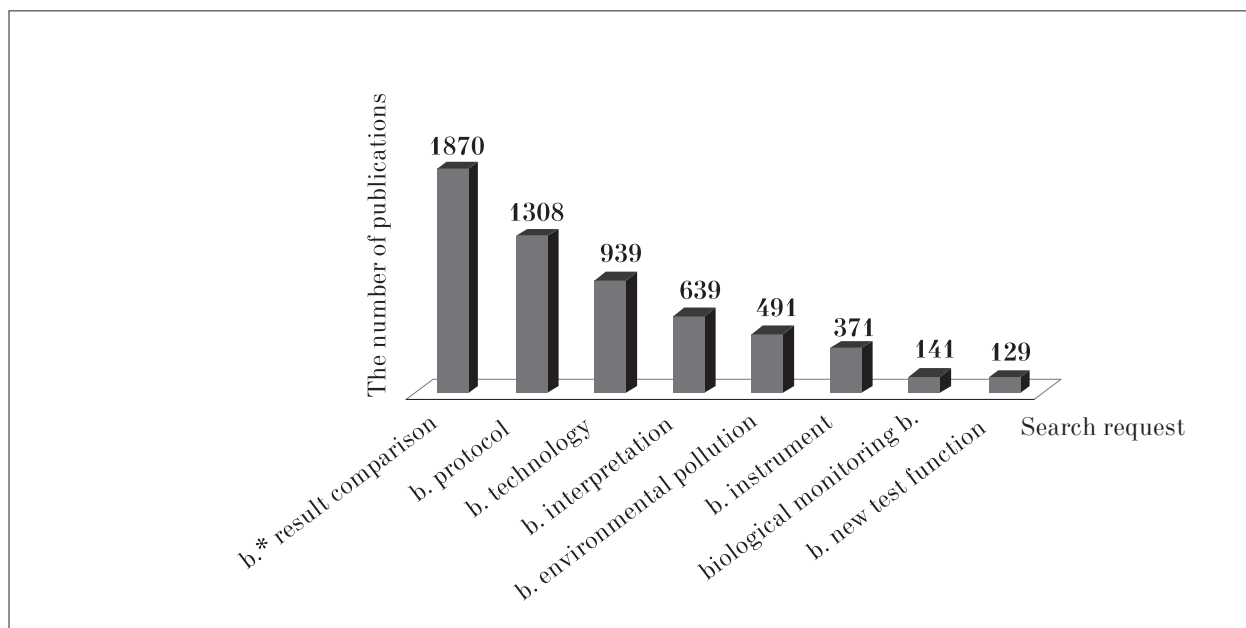


Fig. 1. The ratio of the number of publications on the topic “bioassay”*
Note: b.* – bioassay

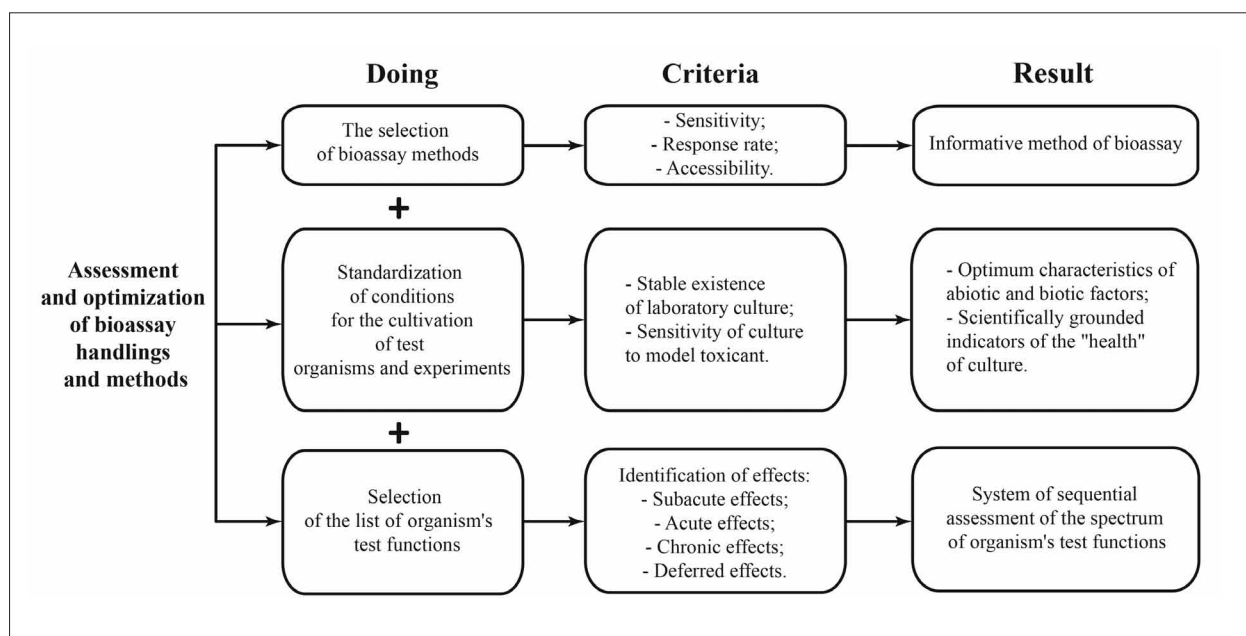


Fig. 2. The flowchart of directions of assessment and optimization of bioassay approaches and methods

into the Russian Federal register of equipment (recommended).

3. Searching for new test-functions of “classic” test-organisms. Now assessment of genetic disorders of test organisms is at the peak of popularity among developers of bioassays. However, it is difficult to introduce such bioassay methods in mass practice as they are expensive and also demand highly qualified specialists.

4. Assessment and interpretation of results of the toxicological analysis. A reference point in this area are works in which the role of organic matter in formation of stability of aquatic ecosystems at chemical influence is proved, the positive effect of bioaccumulation processes for water detoxification is shown, the effects of labile and non-labile forms of toxicants are described [12–14].

Assessment and optimization of bioassay approaches and methods for obtaining reliable and objective results in multi-factor conditions for the implementation of toxicological analysis methods became the purpose of our work.

Materials and methods

The article presents the generalized results of several our studies aimed at identifying the features and problems of bioassay methods, correction of conditions of toxicological experiments, obtaining reliable bioassay’s results. Details of separate methods are disclosed in the “Results and discussion” section.

The database of toxicological analyses for selection of the directions of optimization of bioassay’s approaches and methods was obtained on the basis of the accredited research eco-analytical laboratory of Vyatka State University. Approbation of the proposed approaches was carried out on the natural waters selected in the environment, as well as on natural waters with added simulated pollution.

Results and discussion

We propose some directions of assessment and optimization of bioassay approaches and methods reflected in the following flowchart (Fig. 2).

This scheme includes three blocks, each of which is represented by the directions, criteria and the result of optimization and assessment of selected research bioassay’s approaches and methods.

The implementation of this flowchart is recommended to be started from **the selection of bioassay methods**. The following selection algorithm should be based on the ranging of the bioassays’ sensitivity (i.e. certain bioassay methods) to priority pollutants.

1. Establishing non-lethal and lethal doses of the test substance on the basic bioassay. We propose to use the biotest on mortality of *Daphnia magna* Straus as one of the most common in the world bioassay practice. Definition of the average lethal concentration of toxicants at the

same time is not obligatory if it is not a research problem. Such approach considerably reduces the workload.

The results of published scientific works can be a reference point for the choice of a series of tested concentrations, if the toxicant was previously subject to studying by other bioassays, as well as the actual content of the interesting substance in the studied environment is known. Otherwise, it is necessary to be guided by operating doses of homologous substances (for organic compounds) or the most close substances on genesis (for inorganic). The planned testing doses should be added to surface or subterranean natural water, peculiar to the region of potential pollution; that will allow obtaining the data adequate to the natural waters' chemical background. The use of distilled water is not recommended.

2. Conducting bioassay by all available bioassay methods within the carried-out work. The responses to model aquatic environments with additives of non-lethal and lethal doses established for *D. magna* in the basic bioassay are estimated. If necessary for catching of differences in sensitivity of bioassay's examinees, effects of padding doses of priority substances are estimated. The control environment used for model operation remains the same, i. e. initially matched one.

3. Comparison of the received results to determination of bioassay sensitivity level and their distribution in a range of sensitivity. First of all it is recommended to be guided by weight percentages of the studied substance, but not by multiplicity of the regulatory values (MPC, UDC, etc.) if they are available. Standards should be used for further orientation in degree of pollution and a response of test-organisms to it. This condition will eliminate the difficulties and possible discrepancies caused by different values of MPC for the waters of particular appointment and soils different on a typology and properties.

4. Establishing of chronic toxic effects on *D. magna* and/or *Ceriodaphnia affinis*. The procedure is not mandatory and can be used to distinguish the close sensitivity of the two species of lower crustaceans or for immediate assessment of chronic toxic effect of the studied substance if it is included in research problems.

This algorithm is approved on several substances with obtaining sensitivity ranges that allows choosing the optimal bioassay methods. The use of such approach before large-scale monitoring researches will allow you to save funds without decrease in objectivity and reliability of the obtained decisions.

The second block of the scheme includes **standardization of cultivation conditions for the test-organisms**. Due to its specific features each test-culture requires the development of the reference habitat conditions allowing to support its health for a long time. The health of test-organisms' culture is understood as its ability to exist for a long time as model population with a stable life expectancy of individuals and preservation of self-reproduction ability, provided that the optimal abiotic and biotic factors of its existence are created. To consider the problem of standardization of cultivation conditions for test-organisms and their health monitoring synchronized groups of *D. magna* were selected from the entire list of laboratory cultures as an experimental model, with the help of which the basic bioassay was previously proposed.

Despite the centuries-old history of cultivation, the conditions of keeping of these crustaceans and carrying out experiments are not unified. In particular, the following recommendations on *D. magna* planting density occur in official bioassay protocols of different countries: 10 individuals per 1 liter of cultivated water [15], 20 individuals per 1.6 liter [16], 20–25 individuals per liter of water [17, 18]. At the same time, according to environmental laws, it is known [19] that mortality and fertility (two main test functions of *D. magna*) as well as biomass accumulation, food behavior and some other parameters depend on population density.

The study of the influence of *D. magna* model population density on fertility and natural mortality, as well as the influence of cultivation temperature on these characteristics were described in detail in our work [20]. We submit the main recommendations on standardization of cultivation conditions and health monitoring of *D. magna* as the basic test-organism.

1. Life expectancy and reproduction ability are universal health criteria for many animals. For a more operational assessment of the state of *D. magna* culture, used in chronic experiments, we propose to observe "the day of the appearance of the first juveniles" index in each new synchronized *D. magna* culture. The deviation of this index from the average value of more than 5 days will indicate reproduction problems with test culture and a decrease of the fertility test-function validity.

2. The suitability of *D. magna* culture to the bioassay needs to be determined not only by sensitivity to a model toxicant, as this test estimates adequacy of the acute effects. When carrying out chronic experiments, it is proposed

Table

List of test functions used for the comprehensive assessment of the toxicity of aquatic environments

№ п/п	Test-functions	Method of evaluation	Special devices	Exposition
1	Mortality	Visual	No	96 hours
2	Motor activity	Visual	No	3–96 hours
3	Trophic activity	Instrument method	Spectrophotometer	5 days
4	Delay / stimulation of formation of brood chambers	Visual + microscopic method	Microscope	5–10 days
5	Reducing linear dimensions	Microscopic method	Microscope with micrometer	10 and 25 days
6	Body pigmentation	Visual	No	25 days
7	Delay in the hatching of the first offspring	Visual	No	7–12 days
8	«Quality» of the juveniles	Visual + microscopic method	Microscope with micrometer	25 days
9	Fertility	Visual	No	25 days
10	The proportion of abortive eggs from the number of the juveniles			Whole life cycle
11	Average lifetime of individuals			Whole life cycle
12	Mortality in the generations of F ₂ and F ₃			25 days of life of individuals F ₂ and F ₃
13	Fertility in the generations of F ₂ and F ₃			
14	Abortive eggs in generations F ₂ and F ₃			

to monitor the daily increase of mortality index in a specially created group of crustaceans once a year. This parameter is stable and equal to 1.1 with a variation of less than 10%. Significant deviations from this parameter will indicate the health problems of culture.

3. The optimal density of *D. magna* in the habitat should be 25 individuals per 1 liter. Low planting density leads to high fertility, which deplete the culture. The effect is similar to cultivation in warm conditions (25 °C) which reduces the life expectancy of crustaceans. High planting density causes a developmental delay of individuals even in conditions of optimum temperature and sufficient nutrition.

The proposed standard parameters of cultivation conditions and the state of the test-organism *D. magna* can be adapted for other cultures, using the leading principle: regular monitoring of vital parameters throughout the life cycle of organisms.

An important section of the assessment and optimization of bioassay approaches and methods is the third block of the proposed scheme, including **the determination of the spectrum of test functions of an organism**. According to [5], “experiments of 2–3 days duration seldom

adequately characterize biological and ecological threat of specific pollution”. Therefore, it is important to propose for users of bioassay methods convenient bioassay complexes for assessment both the test-functions of early diagnosis and delayed effects.

To solve this problem, 14 test functions of *D. magna*, manifested at different times of the experiment, depending on the toxicity of active substances, were combined into a uniform system. First of all, relatively easily diagnosed reactions of *D. magna* were chosen, which begin to appear from the first days of the experiment on sublethal doses of toxicants, that is, meet the criteria of accessibility, expressiveness and sensitivity (Table). Test functions based on changes in biochemical parameters of crustaceans, on the contrary, were not used because of the high laboriousness and the need for higher qualification of performers, as well as additional costs for materials and reagents.

The proposed list from 14 test-functions is available to accounting for most of employees of bioassay laboratories. The algorithms for determining most of these test functions are well-known or understandable, based on their name, and are also described in certified or

research techniques. We proposed and tested the modification of visual accounting of motor activity in [21].

Effects are diagnosed by test functions, sequentially manifested during the experiment, the developed scale reflects the time of manifestation of test-functions (Fig. 3). Depending on the established effects, the toxicity of the sample can be estimated not only qualitatively, but also quantitatively on many indexes as well as ranked by the intensity of their manifestation.

Bioassay according to this scheme during the whole life cycle of the conditional *D. magna* first generation and 25 days of life of the crustaceans' second and third generations allows tracing three main effects depending on contact duration of the tested aquatic environment and an organism according to S.A. Kutsenko's classification [22]:

- lethal effects manifested in acute intoxication which develops as a result of the action of substances for a limited period of time (typically up to several days);
- sublethal effects, manifested in subacute intoxication, which develops as a result of continuous action of the toxicant(s) for up to several tens of days;
- chronic and delayed effects, manifested in chronic intoxication, which develops as a result of the prolonged exposure to the toxicant(s).

Such approach will allow characterizing in details the investigated aquatic environments, new substances and materials, to predict their ecotoxicological effects in entrance into environment.

The presented three blocks of the considered scheme at consecutive joint realization will allow estimating and optimizing approaches and methods chosen for environmental research bioassay, as well as developing the most rational plan of environmental research or regular monitoring using ecotoxicological methods.

Conclusion

The basic development tendencies of group of bioassay methods are analyzed in this work. The scheme of assessment and optimization of bioassay approaches and methods, including three blocks of actions which differ in their application availability is developed on this basis.

The proposed algorithm for setting the bioassay sensitivity allows comparing not only different test organisms but also specific bioassay methods. As a result, the researcher is not required to select test functions of sensitive species and to determine the exposure and other parameters of the experience in the further. This action is directed to assessment of bioassay methods in the context of specific tasks of the planned or carried out researches.

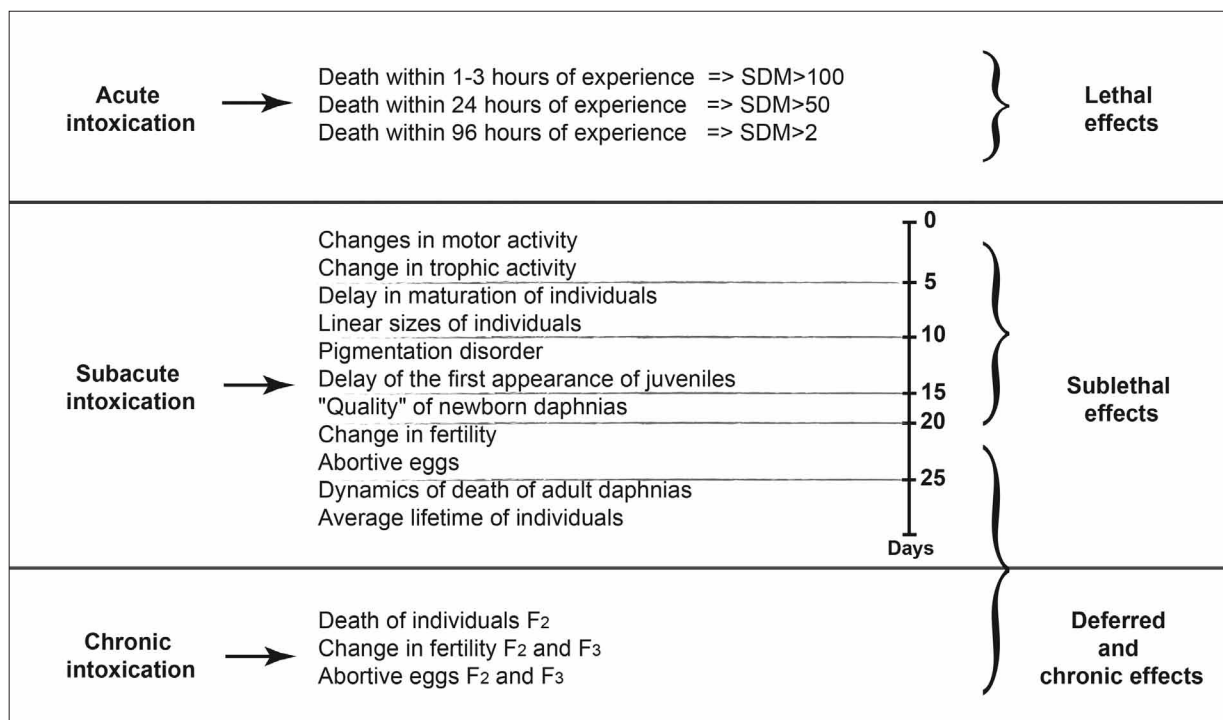


Fig. 3. System for sequential assessment of test-functions spectrum of *D. magna* (SDM – safe dilution multiplicity)

Further exact standardization of test organisms' cultivation conditions allows to set high quality criteria of test-cultures. The example of *D. magna* shows a list of regulated cultivation parameters and health monitoring of test-culture. The signs recommended for assessment of *D. magna* laboratory culture help to separate seasonal fluctuations of test organisms' condition from systematic deterioration in their health. The proposed standardization parameters of cultivation and health monitoring of test-culture can be adapted for the majority of other test-organisms.

As optimization of bioassay approaches profound studying of various responses of basic test-organism, but not increase in "the battery of bioassays" is proposed. At such approach both test-functions of early diagnostics, and delayed effects are estimated. The implementation of such approach is approved on the example of *D. magna* – a test-organism, basic in a number of parameters. The system of a sequential estimation of *D. magna* test-functions spectrum is developed. Its advantages include the possibility of widespread introduction into bioassay practice, ranging the degree of toxicity of the tested environments, assessment of the lethal, sublethal, chronic and delayed effects of the tested aquatic environments and substances.

Thus, the bioassay methodology continues to develop. Many modern developments complicate the algorithms of actions for the researchers. This is not always justified, and also it does not allow carrying out mass introduction of advanced designs. The proposed flowchart of assessment and optimization of bioassay approaches and methods is directed to the choice of the most informative methods for reduction of researcher's operating time, quality control of the used test-cultures for obtaining reliable results and is focused on the use of basic test-organisms with the most accessible test-functions.

References

1. Brack W., Ait-Aissa S., Burgess R. M., Busch W., Creusot N., Paolo C.D., Escher B.I., Hewitt L.M., Hilscherova K., Hollender J., Hollert H., Jonker W., Kool J., Lamoree M., Muschket M., Neumann S., Rostkowski P., Ruttkies Ch., Krauss M. Effect-directed analysis supporting monitoring of aquatic environments – An in-depth overview // *Science of The Total Environment*. 2016. V. 544. P. 1073–1118.
2. Zovko M., Vidaković-Cifrek Ž., Cvetković Ž., Bošnić J., Šikić S. Assessment of acrylamide toxicity using a bat-

tery of standardised bioassays // *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. 2015. V. 66. P. 315–324.

3. Repetto G., Jos A., Hazen M.J., Molero M.L., del Peso A., Salguero M., del Castillo P., Rodríguez-Vicente M.C., Repetto M. A test battery for the ecotoxicological evaluation of pentachlorophenol // *Toxicol in Vitro*. 2001. V. 15. P. 503–509.

4. Pandard P., Devillers J., Charissou A.M., Poulsen V., Jourdain M.J., Féraud J.F., Grand C., Bispo A. Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of wastes // *Science of the total environment*. 2006. V. 363. P. 114–125.

5. Filenko O.F., Terekhova V.A. Ecological purpose of biotesting // *Biodiagnosis and quality assessment of the natural environment: approaches, methods, criteria and reference standards in ecotoxicology: Materialy mezhdunarodnogo simpoziuma i shkoly*. Moskva: MGU. 2016. P. 232–239 (in Russian).

6. DIN EN ISO 15088:2009-06 Water quality – Determination of the toxicity of waste water to zebrafish eggs (*Danio rerio*); German version EN ISO 15088: 2008 [Internet resource] <https://www.beuth.de/de/norm/din-en-iso-15088/113162875> (Accessed: 22.06.2018).

7. Lammer E., Carr G.J., Wendler K., Rawlings J.M., Belanger S.E., Braunbeck T. Is the fish embryo toxicity test (FET) with the zebrafish (*Danio rerio*) a potential alternative for the fish acute toxicity test? // *Comparative Biochemistry and Physiology. Part C: Toxicology & Pharmacology*. 2009. V. 149 (2). P. 196–209.

8. Liu J., Morales-Narváez E., Orozco J., Vicent T., Zhong G., Merkoçi A. Bioluminescent nanopaper for rapid screening of toxic substances // *Nano Research*. 2018. V. 11. No. 1. P. 114–125.

9. Sinovets S.Yu., Pyatkova S.V., Kozmin G.V. Experimental substantiation of the use of the allium test in radiological monitoring // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Radioenergetika*. 2009. No. 1. P. 32–38 (in Russian).

10. Xia P., Zhang X., Zhang H., Wang P., Tian M., Yu H. Benchmarking water quality from wastewater to drinking waters using reduced transcriptome of human cells // *Environmental science and technology*. 2017. V. 51 (16). P. 9318–9326.

11. Passos J.L., Barbosa L.C.A., Demuner A.J., Barreto R.W., King-Diaz B., Lotina-Hennsen B. Effects of *Corynespora cassiicola* on *Lantana camara* // *Planta Daninha*. 2010. V. 28. P. 229–237.

12. Nikanorov A.M., Khoruzhaya T.A., Brazhnikova L.V., Zhulidov A.V. Monitoring of water quality: assessment of toxicity. Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 2000. 159 p. (in Russian).

13. Nikanorov A.M., Trunov N.M. Intra-water processes and quality control of natural waters / Ed. A. I. Bedritskiy. Sankt-Peterburg: Gidrometeoizdat, 1999. 150 p. (in Russian).

14. Nikanorov A.M., Zhulidov A.V. Biomonitoring of metals in freshwater ecosystems. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1991. 312 p. (in Russian).
15. Poirier D.G., Westlake G.F., Abernethy S.G. *Daphnia magna* acute lethality toxicity test protocol. Ontario Min. Environ., Aquatic Toxicity Unit. Ontario, USA: Queen's Printer for Ontario. 1988.
16. Users Guide: Procedures for conducting *Daphnia magna* toxicity bioassays. US Environmental Protection Agency (USEPA). EPA 600/8-87/011. Las Vegas NV, USA. 1987.
17. ISO 6341:2012. 2012. Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Geneva: International Organization for Standardization, 2012. 22 p.
18. FR.1.39.2007.03222. Method for determining the toxicity of water and water extracts from soils, sewage sludge, waste by mortality and the change in the fertility of daphnia. Moskva: Akvaros, 2007. 51 p. (in Russian).
19. Odum E.P., Odum H.T. Fundamentals of Ecology. Philadelphia (PA), USA. 1953. 574 p.
20. Olkova A.S., Kantor G.Y., Kut'yavina T.I., Ashikhmina T.Ya. The importance of maintenance conditions of *Daphnia magna* Straus as a test organism for ecotoxicological analysis // Environmental Toxicology and Chemistry. 2018. V. 37. No. 2. P. 376–384.
21. Olkova A.S., Sannikova E.A., Budina D.V., Kut'yavina T.I., Zimonina N.M. Assessment of the toxicity of natural and man-made media for motor activity *Daphnia magna* // Sovremennyye problemy nauki i obrazovaniya. 2017. No. 3 [Internet resource] <https://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26428> (Accessed: 05.06.2017) (in Russian).
22. Kutsenko S.A. Basics of Toxicology. Sankt-Peterburg: Foliant, 2004. 720 p. (in Russian).

Reducing the environmental threat of motor vehicles by converting engines for operating on natural gas

©2018. V. Romanyuk¹ ORCID: 0000-0002-6809-8791,

V. A. Likhanov² ORCID: 0000-0003-3033-7176,

O. P. Lopatin² ORCID: 0000-0002-0806-6878,

¹The Technological and Nature Research Institute Falenty,
32 Rakovetskaya St., Warsaw, the Republic of Poland,

²Vyatka State Agricultural Academy,
133 Oktyabrskiy Prospect, Kirov, Russia, 610017,
e-mail: w.romaniuk@itp.edu.pl, nirs_vsaa@mail.ru

The article explains the necessity of using natural gas (NG) for motor vehicle diesel engines, which makes it possible to reduce their environmental threat and to save motor oil fuel. The composition of the NG used and its physic-chemical properties are presented in the article. In order to determine and to optimize the amount of the NG supplied for motor diesel engines, the authors of the article have tested them on the electro-brake testing bench SAK-N670, which has a balanced pendulum and the weighing machine "Rapido". At the same time, the toxicity level of the exhaust gases (EG) was determined using an automatic gas analysis system "ASGA-T", and the smoke intensity of the exhaust gas was estimated using an optical-electric reflectometer "Bosch EFAW-68A". It has been experimentally established that for the NG using in the tested motor vehicles diesel engines, it is necessary to maintain the following ratio of components: gas should be 80%, diesel fuel filling should be 20%. When converting diesel engine 4F 11.0/2.5 installed on trucks and tractors of urban public utilities to NG, and while the simultaneous use of exhaust gas recirculation (EGR) in it at a rate of 20% (EGR is applied to eliminate the increased nitrogen oxides as a result of using NG), the content of nitrogen oxides (NO_x) in EG is reduced by 30.0–30.1%, carbon soot is reduced by 82.0–88.7%; carbon dioxide (CO₂) is decreased by 31.6–35.6%. When converting a diesel engine 4FC 11.0/12.5 installed on city passenger buses to NG, in the EG a decrease in NO_x content by 5.5–35.1% occurs; carbon soot decreases by 88.2–92.0%; carbon monoxide (CO) decreases by up to 21.6%. The conversion of these motor diesel engines to work on NG, in addition to improving the environmental performance of their EG indicators, also helps to save oil motor fuel in the amount of 80%.

Keywords: natural gas, exhaust gases, diesel, ecology of city.

УДК 631.4

Снижение экологической опасности автомобилей конвертацией на природный газ

© 2018. В. Романюк¹, д. т. н., профессор,

В. А. Лиханов², д. т. н., профессор,

О. П. Лопатин², к. т. н., доцент,

¹Технологическо-природоведческий институт Фаленты,
Республика Польша, г. Варшава, ул. Раковецкая, 32,

²Вятская государственная сельскохозяйственная академия,
610017, Россия, г. Киров, Октябрьский пр., 133,

e-mail: nirs_vsaa@mail.ru e-mail: w.romaniuk@itp.edu.pl

Обоснована необходимость использования природного газа (ПГ) для дизелей автотранспортных средств, что позволяет уменьшить их экологическую опасность и сэкономить моторное нефтяное топливо. Представлен состав используемого ПГ и его физико-химические свойства. В целях разработки, определения и оптимизации количества подаваемого ПГ для автотранспортных дизелей проведены их испытания на электротормозном стенде SAK-N670 с балансирной маятниковой машиной и весовым механизмом «Rapido». При этом токсичность отработавших газов (ОГ) определялась при помощи автоматической системы газового анализа «АСГА-Т», а дымность ОГ оценивалась с помощью оптико-электрического рефлектометра «Bosch EFAW-68A». Экспериментально установлено, что для применения ПГ в исследуемых автотранспортных дизелях необходимо поддерживать следующее соотношение компонентов: газ – 80%, запальная порция дизельного топлива (ДТ) – 20%. При конвертации на ПГ дизеля 4Ч 11,0/12,5, устанавливаемого на грузовые автомобили и тракторы городских коммунальных служб, и одновременного применения в нём рециркуляции отработавших газов (РОГ) в размере 20% (РОГ применена для ликвидации

возросших в результате применения ПГ оксидов азота) происходит снижение содержания в ОГ оксидов азота (NO_x) на 30,0–30,1%, сажи – на 82,0–88,7%; диоксида углерода (CO_2) – на 31,6–35,6%. При конвертации на ПГ дизеля 4ЧН 11,0/12,5, устанавливаемого на городские пассажирские автобусы, происходит снижение содержания в ОГ NO_x от 5,5 до 35,1%, сажи – на 88,2–92,0%; монооксида углерода (СО) – до 21,6%. Перевод указанных автотранспортных дизелей для работы на ПГ, кроме улучшения экологических показателей их ОГ, позволяет также экономить нефтяное моторное топливо в размере 80%.

Ключевые слова: природный газ, выхлопные газы, дизельное топливо, экология города.

Currently, most of the world's population lives in cities with overloading of urban areas. It is essential that it results in problems concerning the deterioration of people's living conditions, the growth of diseases, a drop in labor productivity, a decrease in life expectancy, pollution of the environment, and climatic changes. So, as a result of urbanization, there is considerable pressure on the lithosphere, which leads to a change in the relief, karst voids formation, violation of river basins, desertification of areas that become unsuitable for the life of plants, animals and people. Intensive destruction of flora and fauna takes place, their diversity decreases, the number of natural and recreational zones, green plantations also decreases, and the so-called "urban nature" arises [1–4].

Rivers and lakes are polluted with industrial and domestic waste water. All this leads to a reduction of water areas, extinction of aquatic plants and animals. Also, all the planet's water resources (groundwater, intracontinental hydro systems, etc.) are being contaminated. One of the consequences is a shortage of drinking water, which, among other things, causes the death of thousands of people on the planet [5–8]. Air pollution is one of the first environmental problems that have been discovered by the mankind. The atmosphere is polluted with the car exhaust gases, industrial emissions. Cars overflow urban and suburban transport routes. All this leads to dusty atmosphere, acid rains. Subsequently, dirty air causes diseases of people and animals. As forests are being cut down intensively, the number of plants that absorb carbon dioxide reduces. Household garbage is another source of soil, water and air pollution. Different materials are decomposed for a long time. The disintegration of certain substances requires from 200 to 500 years. And while the process of their refining is underway, harmful components are released and they cause numerous diseases. Also, noise, radioactive pollution, and the problems of a city municipal utilities functioning are relevant [9–12].

It seems that this list can be continued endlessly, therefore in the article we will define one of the most critical environmental problems for

cities. So, according to the Health Ministry of the Russian Federation in large industrial centers of Russia, atmospheric air pollution is caused by toxic emissions of motor vehicles in the 70–80% of cases. Of course, in Russia there is the relevant environmental legislation and regulations for reducing the toxic components in the exhaust gases of vehicles and internal combustion engines, and Russia has international obligations in the field of environmental protection, adopted during the signing of the international agreements in the field of environmental protection to reduce harmful emissions, but in order to improve the ecological situation in the Russian cities, it is necessary to convert the vehicles for working on natural gas in a large scale [13–15].

So, according to the Order of the Russian Government No. 767, adopted on May 13, 2013, "On the expansion of using natural gas as a motor fuel", the Ministry of Industry and Trade, the Ministry of Regional Development, the Ministry of Transport and the Ministry of Energy of Russia are tasked to develop and submit to the Russian Government a set of measures concerning the creation of conditions for bringing the level of natural gas (NG) using as motor fuel for public road transport and transport of municipal road services by 2020 in the subjects of the Russian Federation [16]:

- a) in the cities with the population of more than 1 million people this level should be increased up to 50% of the total number of equipment units;
- b) in the cities with the population over 300 thousand people it should be increased up to 30% of the total number of equipment units;
- c) in the cities and settlements with the population of more than 100 thousand people it should be increased up to 10% of the total number of equipment units.

In addition, on April 18, 2018, the President of the Russian Federation V.V. Putin in Novo-Ogarevo held a meeting with the Government members. During the discussion he has determined the unconditional priority of natural gas motor fuel over other fuel types [17].

Therefore, we believe that the NG usage for improving the environmental performance of automobile transport is more than relevant.

The purpose of this work is the rationale of NG using in diesel engines to improve their environmental performance and to save oil motor fuel.

Objects and methods of research

In the Vyatka State Agricultural Academy on the basis of the Department of Heat Engines, Vehicles and Tractors, we have carried out the research of diesel engines in order to convert them to work on NG [18, 19]. The experimental setup consisted of the tested diesel engine, the electro-brake testing bench SAK-N670, which has a balanced pendulum and the weighing machine “Rapido” (Fig. 1b), and other measuring equipment.

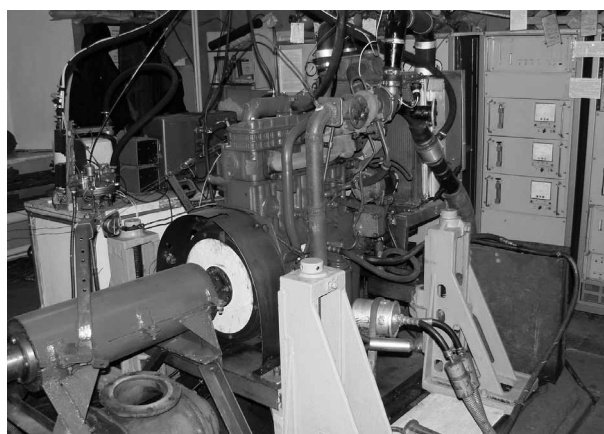
The toxicity level of the exhaust gases was determined using an automatic gas analysis system “ASGA-T” in accordance with the Russian State Standards GOST R 41.49-2003 and the GOST 17.2.2.05-97. When determining the

smoke intensity, a filtration method was used. The blackening of the filter was estimated by the degree of its optical reflection in comparison with the pure filter and was measured with the help of the optical-electric reflectometer “Bosch” EFAW-68A. Sampling for determining the smoke intensity of exhaust gases was carried out taking into account the requirements of the GOST R 41.24-2003 and the GOST 17.2.2.02-98. During the bench tests, summer diesel fuel (GOST 305-2013) and compressed natural gas of the “Yamburg” deposit from the “Yamburg-Tula” gas pipeline have been used (Table 1) [18]. The used gas was in cylinders in accordance with the GOST 27577-2000 (Table 2) [20].

When converting diesel engines to work on NG, their operation was implemented according to the following scheme. The natural gas cylinder was fed into the diesel through the intake system together with the air in the form of a homogeneous mixture that was compressed, and at the end of the compression a primer portion of diesel



a



b

Fig. 1. Control panel for brake testing bench SAK-N670 (a) and experimental diesel 4FC 11.0/12.5 (b)

Table 1

The composition of natural gas used in the bench tests (Yamburg deposit, “Yamburg – Tula” gas pipeline) [18]

Substance	Content, %
Methane	98.27
Ethane	0.62
Propane	0.18
Butane	0.05
Pentane	0.01
Nitrogen	0.81
Oxygen	0.01
Carbon dioxide	0.05

Table 2

Physical and chemical indicators of natural gas in accordance with the State Standard GOST 27577-2000 [20]

The Name of the indicator	Value
The low heat value, bulk, kJ/m ³ , no less	31800
Concentration of water vapors, mg/m ³ , no more	9.0
The volume fraction of oxygen, %, no more	1.0
The total volume fraction of non-combustible components, %, no more	7.0
Weight of mechanical impurities in 1 m ³ , mg, no more	1.0
The concentration of mercaptan sulfur, g/m ³ , no more	0.036
The concentration of hydrogen sulfide, g/m ³ , no more	0.02
Calculated octane number (motor method), no less	105
Relative density to air	0.55–0.70

fuel was injected into this high-temperature mixture, and the resulting heterogeneous mixture self-ignited. Thus, when using natural gas with a primer portion of diesel fuel, an oil diesel fuel replacement, equal to 80%, has been achieved.

Results and discussion

Natural gas, the main component of which is methane (CH₄), has long found its niche of being used as a motor fuel in motor vehicles, because as motor fuel it has undeniable environmental advantages compared to traditional petroleum fuels.

Figures 2 and 3 (see color insert) show the results of studies of the high-speed and load bearing characteristics of the environmental compatibility of the EG of the diesel engine 4F 11.0/12.5, installed on trucks and tractors of urban public services and which uses NG.

Analyzing the graphs of the toxic components content when working on NG including the exhaust gas recirculation (EGR) depending on the change in the engine speed (Fig.3), it can be noted that the pattern of the curves corresponds to the diesel process, with only their numerical values being changed. Thus, the NG using in the range of the engine speed change from 1400 to 2400 min⁻¹ leads to the decrease in the content of carbon soot in the EG by 83.6–88.7%; to the decrease of CO by 20.8–65.5%; to the decrease of CO₂ by 47.0–49.4%. But it results in the growth of NO_x by 23.5–25.9% and C_xN_y by 75.0–85.3%. The EGR has been used to eliminate the increased nitrogen oxides as a result of using the NG. Thus, when working on gas-diesel fuel with 10% EGR, the NO_x content closely corresponds to the diesel fuel, and the simultaneous use of NG and EGR at a rate of 20% leads to a decrease in the NO_x content in the exhaust gases by 30.0–30.1%, carbon soot – by 82.0–88.7%; CO – by up to 51.7%; CO₂ – by 31.6–35.6%.

The analysis of the load bearing characteristics (Fig. 3) shows that the NG using in the diesel engine 4 F 11.0/12.5 leads to an increase in the content of NO_x and C_xH_y in the exhaust gases. The EGR using reduces the NO_x content in the exhaust gases in the entire load range. Thus, when working on NG with the EGR 40%, in the range of load changes from 0.13 to 0.26 MPa, the NO_x decreases by up to 55.0%, and when working on NG with the EGR 20% at the nominal mode (p_e = 0.64 MPa), the content of NO_x in the EG is lower by 31.8% compared to the diesel fuel. The use of the EGR 10% reduces the C_xN_y to 9.9% in relation to the work on NG without EGR. It should be noted that a significant increase in C_xH_y at high loads is due to the incomplete combustion of fuel in conditions of the lack of oxidizer with the increase in the degree of EGR.

When working on NG, the concentration of carbon soot and CO₂ in the EG is significantly reduced. So, for example, in the nominal mode, the use of NG with the EGR 20% reduces the carbon soot by 81.0% in EG and it reduces CO₂ by 35.8%. The content of CO in the EG when working on NG including the EGR increases at small and medium loads, and with an increase in the load over the nominal one, a decrease occurs. So, in the nominal mode of operation for NG with the EGR of 20%, this decrease is 14.3%.

Figures 4 and 5 (see color insert) show the results of studies of the speed and load bearing characteristics of the environmental compatibility of the diesel engine 4FC 11.0/12.5 of the passenger bus “PAZ”. This engine operates on NG.

Analyzing the changes in the exhaust gases toxicity level according to the rotational speed, it can be noted that when working on NG the NO_x content in the EG is lower than when working on diesel fuel in the entire range of rotational speeds. Thus, the NG using in the range of rotational speed change from 1200 to

2400 min⁻¹ leads to the decrease in the content of carbon soot by 88.2–92.0% in the EG; to the decrease in NO_x by 5.5–35.1% and to the decrease of CO by up to 21.6% at speed of more than 2100 min⁻¹. But at this time the growth of C_xH_y by 95.0–98.3% and the growth of CO by up to 5.0% at a rotation frequency of less than 2000 min⁻¹ takes place.

The study of the load-bearing environmental characteristics of the working process of the transport diesel engine 4FC 11.0/12.5 operating on NG (Fig. 5) shows that the NG using in this diesel engine reduces the content of carbon soot and NO_x in the EG in the entire range of load variation, and it also reduces CO when the average effective pressure (p_e) is less than 0.7 MPa. However, in this case, the growth of total hydrocarbons C_xH_y in the entire investigated load interval has been noted. So, at the nominal operating mode (p_e = 0.84 MPa), the use of NG leads to a decrease in the carbon soot in the EG of diesel engine by 91.7%, in NO_x by 8% and in CO by 19.0%.

Conclusion

The authors of the article have given a promising solution for improving the environmental performance of diesel engines by converting them for operating on NG.

When converting diesel engine 4F 11.0/2.5 installed on trucks and tractors of urban public utilities to NG, and while the simultaneous use of EGR at a rate of 20%, the content of nitrogen oxides (NO_x) in the EG is reduced by 30.0–30.1%; carbon soot is reduced by 82.0–88.7%; carbon dioxide (CO₂) is decreased by 31.6–35.6%.

When converting a diesel engine 4FC 11.0/12.5 installed on city passenger buses to NG, a decrease in NO_x content in the EG by 5.5–35.1% occurs, carbon soot decreases by 88.2–92.0%; carbon monoxide (CO) decreases by up to 21.6%.

The conversion of these motor diesel engines to work on NG, in addition to improving the environmental performance of their EG indicators, also helps to save oil motor fuel in the amount of 80%.

References

1. Anisimov I., Ivanov A., Chikishev E., Chainikov D., Reznik L., Gavaev A. Assessment of adaptability of natural gas vehicles by the constructive analogy method // *International Journal of Sustainable Development and Planning*. 2017. V. 12. No. 6. P. 1006–1017.

2. Ter-Mkrtichyan G.G., Saikin A.M., Karpukhin K.E., Terenchenko A.S., Ter-Mkrtichyan Yu.G. Diesel-to-natural gas engine conversion with lower compression ratio // *Pollution Research*. 2017. V. 36. No. 3. P. 678–683.

3. Mikulski M., Wierzbicki S. Numerical investigation of the impact of gas composition on the combustion process in a dual-fuel compression-ignition engine // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 31. P. 525–537.

4. Khan M.I., Yasmeen T., Farooq M., Wakeel M. Research progress in the development of natural gas as fuel for road vehicles: A bibliographic review (1991–2016) // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 66. P. 702–741.

5. Lazarev E., Lomakin G. New energy-saving technologies in transport energy // *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. 2014. V. 190. P. 677–683.

6. Kholod N., Evans M. Reducing black carbon emissions from diesel vehicles in Russia: an assessment and policy recommendations // *Environmental Science and Policy*. 2016. V. 56. P. 1–8.

7. Xing Y., Song H., Yu M., Wang C., Zhou Y., Liu G., Du L. The characteristics of greenhouse gas emissions from heavy-duty trucks in the beijing-tianjin-hebei (BTH) region in China // *Atmosphere*. 2016. V. 7. No. 9. P. 121.

8. Fei Q., Guarnieri M.T., Tao L., Laurens L.M.L., Dowe N., Pienkos P.T. Bioconversion of natural gas to liquid fuel: opportunities and challenges // *Biotechnology Advances*. 2014. V. 32. No. 3. P. 596–614.

9. Ugay S.M., Golokhvast K.S., Pogotovkina N.S., Miheev E.M., Cheban A.Y. Assessment of the impact of compressed gas vehicle on the environment // *Life Science Journal*. 2014. V. 11. No. 10. P. 515–517.

10. Bauer C., Hofer J., Simons A., Althaus H.-J., Del Duce A. The environmental performance of current and future passenger vehicles: life cycle assessment based on a novel scenario analysis framework // *Applied Energy*. 2015. V. 157. P. 871–883.

11. Mohammadi Khoshkar Vandani A., Joda F., Bozorgmehry Boozarjomehry R. Exergic, economic and environmental impacts of natural gas and diesel in operation of combined cycle power plants // *Energy Conversion and Management*. 2016. V. 109. P. 103–112.

12. Dincer I., Zamfirescu C. A review of novel energy options for clean rail applications // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016. V. 28. P. 461–478.

13. Chikishev E., Chikisheva A., Anisimov I., Chainikov D. Natural gas use on minibuses, engaged in the carriage of passengers and baggage on the regular routes, as a measure for decrease in harmful environment effects // *Ecology and Safety in the Technosphere: Current Problems and Solutions: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science Current Problems and Solutions*. 2017. V. 50. P. 012008.

14. Kozlov A.V., Terenchenko A.S., Luksho V.A., Karpukhin K.E. Prospects for energy efficiency improvement and reduction of emissions and life cycle costs for natural

gas vehicles // International Conference on Energy Engineering and Environmental Protection, EEEP 2016: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2017. V. 52. P. 012096.

15. Arat H.T., Baltacioglu M.K., Özcanli M., Aydin K. Effect of using hydroxy – CNG fuel mixtures in a non-modified diesel engine by substitution of diesel fuel // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. No. 19. P. 8354–8363.

16. Order of the government of the Russian Federation “About regulation of the relations in the field of use of gas motor fuel”. App. 13.05.2013. No. 767-r (in Russian).

17. Putin called gas engine fuel a priority for Russia [Internet resource]. <https://rg.ru/2018/04/18/putin->

[nazval-gazomotornoe-toplivo-prioritetnym-dlia-rossii.html/](#) (Accessed: 18.04.2018).

18. Likhanov V.A., Lopatin O.P. Use of natural gas, methanol, and ethanol fuel emulsions as environmentally friendly energy carriers for mobile heat power plants // Thermal Engineering. 2017. V. 64. No. 12. P. 935–944.

19. Likhanov V.A., Lopatin O.P. Study of loading regimes of diesel engines operating on natural gas // International Journal of Applied Engineering Research. 2018. V. 13. No. 5. P. 2936–2939.

20. GOST 27577-2000. Compressed natural gas fuel for internal combustion engines. Technical conditions. Moskva: Izd-vo standartov, 2000. 10 p. (in Russian).

Влияние военных действий на содержание некоторых металлов в почве Саур-Могилы, Донбасс

© 2018. А. С. Алемасова¹, д. х. н., профессор, зав. кафедрой,
Ю. И. Пенькова¹, бакалавр, А. С. Пивоварова¹, магистр,

Р. В. Остапенко², начальник отдела,

¹Донецкий национальный университет,

83001, Украина, г. Донецк, ул. Университетская, 24,

²Донецкий Ботанический сад,

83059, Украина, г. Донецк, пр. Ильича, 110,

e-mail: alemasovaa@gmail.com, okenit2010@mail.ru,

pivovarova.a.s.221194@gmail.com, orv1@list.ru

С использованием стандартных методов проведена оценка сравнительного содержания валовых и подвижных форм 11 токсичных металлов (Cd, Pb, Sr, Mo, Zn, Cu, Ni, Co, Ga, Mn, Tl) в почвах воронок от артиллерийских обстрелов на кургане Саур-Могила (Донбасс, Украина) и почве городского газона г. Донецка. Установлено, что концентрация практически всех исследованных металлов не превышает ПДК либо фонового уровня, за исключением кадмия (превышение ПДК в 1,5–2 раза в двух пробах) и кобальта (на уровне ПДК в одной пробе). Уровень валовых и подвижных форм Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Cd в почвах воронок в 2–7 раз ниже, чем в техногенно загрязнённом городском газоне. Суммарный показатель загрязнения Z_c значительно ниже категории «допустимая». Показатель степени подвижности исследованных металлов S_n свидетельствует об их незначительной подвижности, за исключением кислоторастворимых форм свинца. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости дальнейшего систематического мониторинга почв мест боевых действий в Донбассе, а также опровергают гипотезу о влиянии содержания токсичных металлов в почве на наблюдаемое изменение состава и структуры растительного покрова ландшафтного парка «Донецкий край».

Ключевые слова: токсичные металлы, валовое содержание, подвижные формы, почвы, воронки от артиллерийских обстрелов, почва городского газона.

Military activity influence on some metals content in the Saur-Mogila soil, Donbas

© 2018. A. S. Alemasova¹ ORCID: 0000-0001-8177-0944,

Y. I. Penkova¹ ORCID: 0000-0001-9316-2911,

A. S. Pivovarova¹ ORCID: 0000-0001-9639-5999,

R. V. Ostapenko² ORCID: 0000-0003-4787-0399,

¹Donetsk National University,

24 Universitetskaya St., Donetsk, Ukraine, 83001,

²Donetsk Botanic Garden,

110 Prospect Ilyicha, Donetsk, Ukraine, 83059,

e-mail: alemasovaa@gmail.com, okenit2010@mail.ru,

pivovarova.a.s.221194@gmail.com, orv1@list.ru

Soil samples were collected from funnels after artillery shelling (summer 2014) on burial mound Saur-Mogila (Donbas, Ukraine) as well as from urban garden soil near motorway in the Donetsk central district in order to determine the concentration of 11 toxic metals total content, acid-soluble forms and mobile forms. The concentrations of toxic metals Cd, Pb, Sr, Mo, Zn, Cu, Ni, Co, Ga, Mn, Tl were compared with maximum permitted concentration and background level. The results quality was controlled by standard addition method. The mean concentrations of Cd (2 samples) and Co (one sample) exceeded the guidelines while the other metals did not exceed. The level of Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Cd total and mobile forms in funnels soils was 2–7 times lower than in polluted urban garden soil. The sources of toxic metals in Donetsk garden soil may be from traffic and industrial emission. The total pollution index (Z_c) is much lower than the “permissible” category. The index of metals mobility (S_n) indicates their insignificant mobility with the exception of lead acid-soluble forms. The obtained results testify to the need for further systematic monitoring of the soils of battlefield in Donbas. These results refuted the hypothesis as for soil toxic metals content influence on observable state of vegetation in “Donetskiy Kryazh” landscape park near Saur-Mogila burial mound.

Keywords: toxic metals, total content, mobile forms, soils, funnels from artillery shelling, urban lawn soil.

Глобальное и локальное загрязнение почв токсичными металлами по-прежнему остаётся актуальной задачей химического мониторинга вследствие высокой токсичности соединений металлов, способности к аккумуляции и включению в трофические цепи, устойчивости [1–7]. Как правило, в почве оценивают уровень загрязнения соединениями Cd, Pb, Zn, Ni, Cr, Cu, As, Mn, Al, V, Fe и др. в результате техногенной деятельности человека. Ещё больший крупномасштабный и долговременный ущерб плодородным землям наносят интенсивные военные действия, которые ведутся в настоящее время в Донбассе. Известны данные Международной Благотворительной Организации «Экология-Право-Человек» об экологических последствиях интенсивных артиллерийских обстрелов в районе заповедных территорий Донецкой и Луганской областей для атмосферы, гидросферы (Северский Донец), литосферы, биоты [8, 9].

Так, в результате первичных наблюдений на территории республиканского ландшафтного парка «Донецкий кряж» (около 80 км от города Донецка), где летом 2014 г. проходили особенно интенсивные боевые действия, отмечено усиление мозаичности растительности природной флоры Донецкой лесостепи, из-

менение соотношения элементов структуры в пользу сорно-рудеральных растений местной флоры и увеличение численности популяций инвазивных видов в местах проведения боевых действий.

Целью данной работы являлось определение валового содержания, а также содержания кислоторастворимых и подвижных форм некоторых токсичных металлов (Cd, Pb, Sr, Mo, Zn, Cu, Ni, Co, Ga, Mn, Tl) в почвах кургана Саур-Могила на территории заповедника и на основании этих данных выявление зависимости состава и структуры растительного покрова от уровня загрязнения, характера повреждений растительности и процесса зарастания воронок, окопов, блиндажей и других сооружений в районе Саур-Могила.

Из исследованных металлов Cd, Pb, Zn, Tl относятся к 1 классу опасности, Co, Ni, Mo, Cu – к 2-му классу и Mn, Sr, Ga – к 3-му классу.

Объекты и методы

Пробы почвы в районе кургана Саур-Могила отбирались в июне–июле 2017 г. в соответствии с рекомендациями [10] из оставшихся в результате разрывов снарядов воронок со следующими координатами (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Координаты точек отбора образцов почв / Soils sampling coordinates

№ пробы / Sample No	Координаты места отбора проб / Coordinates of sampling territories
Воронка № 691 / Crater № 691	47°55'44,8"C/N, 38°43'47,7"В/E
Воронка № 692 / Crater № 692	47°55'46,5"C/N, 38°43'48,6"В/E
Воронка № 693 / Crater № 693	47°55'46,6"C/N, 38°43'48,6"В/E

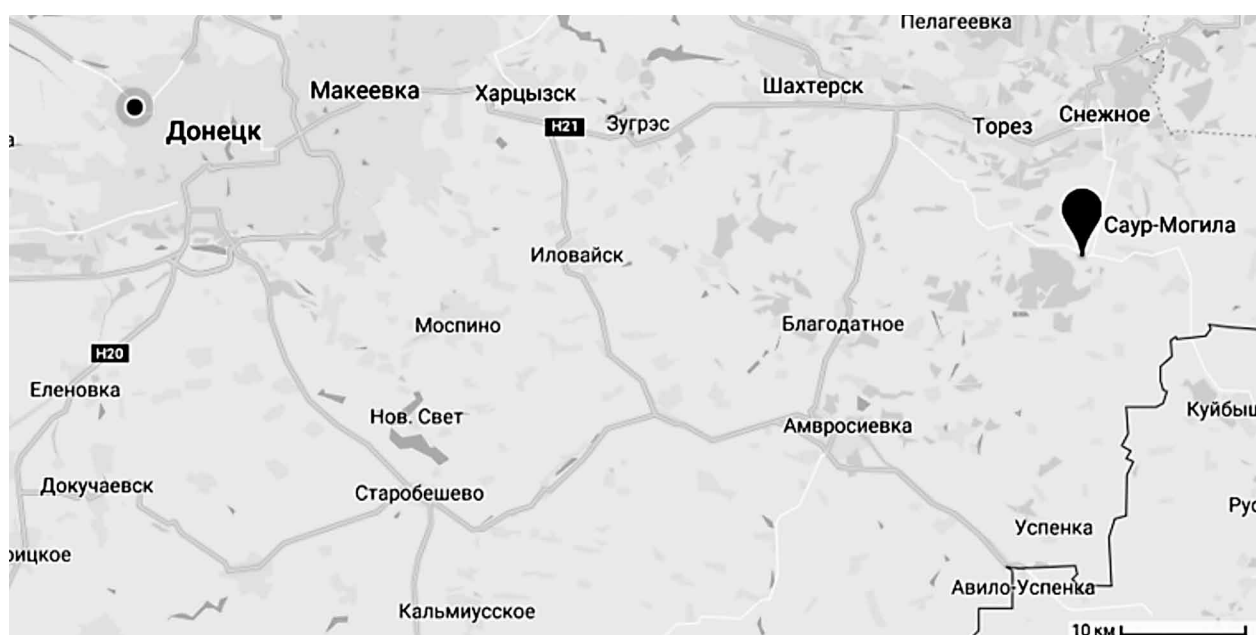


Рис. Карта-схема расположения Саур-Могила / Fig. Geographic position of Saur-Mogila

В качестве образца техногенно загрязнённой почвы был дополнительно отобран образец почвы городского газона в центральном районе города Донецка). При подготовке к анализу пробы ссыпались на полиэтиленовую пленку, тщательно перемешивались, квартовались 3–4 раза. Пробу высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм, истирали в фарфоровой ступке. Масса пробы составляла около 1 кг.

Радиационную безопасность проб контролировали с использованием дозиметра «ТЕРРА-II». Использовали унифицированные методы химического извлечения металлов из почв [11]. Валовое содержание аналитов определяли после экстракции смесью концентрированной азотной кислоты и 30%-ного пероксида водорода (1:1). Кислоторастворимые формы извлекали 1 М раствором азотной кислоты. В условиях техногенного загрязнения азотная кислота растворяет оксиды и сульфиды тяжёлых металлов, являющиеся основными компонентами выбросов металлургических предприятий, находящихся в черте города. По этой причине 1 М раствор HNO_3 применяют для диагностики степени загрязнения почв тяжёлыми металлами [11].

Подвижные формы металлов экстрагировали ацетатно-аммонийным буферным раствором с $\text{pH} = 4,8$. В этом случае в раствор переходят металлы, удерживаемые почвенными компонентами с помощью ковалентных или координационных связей на поверхностях оксидов, карбонатов, фосфатов.

Содержание токсичных металлов в соответствующих вытяжках почв определяли атомно-абсорбционным и пламенно-фотометрическими методами [12, 13]. Аналитические измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 с использованием пламени ацетилен-воздух и графитового атомизатора серии «Графит» (ОКБА, Северодонецк, Украина). Стронций определяли в режиме «эмиссия».

Правильность результатов контролировали стандартным методом «введено-найдено». При определении валового содержания галлия и таллия в почвах для устранения помех использовали химический модификатор – коллоидный палладий, восстановленный и стабилизированный глицерином [14], а при пламенно-фотометрическом определении стронция использовали спектрохимический буфер серноокислый 8-оксихинолин.

Статистическую обработку результатов измерений проводили с доверительной веро-

ятельностью $P = 0,95$ [15]. Воспроизводимость результатов характеризовали с помощью доверительного интервала:

$$\bar{x} \pm \frac{t_{P,f} S}{\sqrt{n}},$$

где S – стандартное отклонение, \bar{x} – среднее для n результатов, t – коэффициент Стьюдента.

Суммарный показатель загрязнения (Z_c) рассчитывали по [11]:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{c_i} - (n-1), K_{c_i} = \frac{C}{C_{\text{фон}}},$$

где K_{c_i} – коэффициент концентрирования химического элемента в почве; n – число учитываемых элементов; C – содержание элемента в пробе, мг/кг; $C_{\text{фон}}$ – фоновая концентрация элемента, мг/кг.

Степень подвижности исследуемых металлов S_n (в %) оценивали по [16]:

$$S_n = \frac{C(M)_{\text{подв}}}{C(M)_{\text{валов}}} \cdot 100\%,$$

где $C(M)_{\text{подв}}$, $C(M)_{\text{валов}}$ – среднее содержание исследуемых металлов в подвижной и валовой формах соответственно, мг/кг.

Результаты и их обсуждение

Современные военные действия являются причиной гибели людей и созданных ими материальных ценностей, наносят ущерб природной среде, в частности, разрушают почвенно-растительный покров. Снаряды выворачивают тысячи кубометров грунта, в почву попадают осколки снарядов, химические продукты взрывов. Сообщается о значительном загрязнении почв в населённых пунктах Пески, Минеральное, Кременец, Весёлое, в Донецком аэропорту соединениями Cu, Mn, Fe, Pb, Cd, Cr, Sn, Ga, Ni, Ti, Zr, Co, Sr, Zn [9].

Образцы почвы кургана Саур-Могила стали доступны сравнительно недавно. Прежде всего, следует отметить, что измеренное значение мощности эквивалентной дозы для всех проб не превышало регионального фонового значения (12–15 мкР/час).

Обобщённые результаты исследования содержания валовых, кислоторастворимых и подвижных форм некоторых токсичных металлов в почвах из артиллерийских воронок в районе кургана Саур-Могила представлены в таблицах 2–4.

Полученные содержания валовых форм сравнивали с предельно допустимыми концен-

Таблица 2 / Table 2

Валовое содержание (по [11]) некоторых металлов в почве Саур-Могилы, мг/кг
Some metals total content (according to [11]) in the Saur-Mogila soil, mg/kg (n = 3; P = 0,95)

	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ni	Cd	Mo	Sr	Ca	Tl
Воронка № 691 / Crater No. 691	6,7±0,6	12±1	181±14	6,6±1,2	11±2	9,7±0,6	0,5±0,1	0,40±0,07	355±15	9,0±1,8	0,056±0,014
Воронка № 692 / Crater No. 692	14±1	14±1	158±12	3,9±1,0	9±1	10±1	0,3±0,1	0,38±0,07	315±16	8,1±1,6	0,081±0,022
Воронка № 693 / Crater No. 693	11±1	13±1	177±14	8,8±1,2	13±1	10±1	1,0±0,2	0,34±0,06	345±15	5,3±1,2	0,076±0,019
Городской газон / Urban garden soil	23±2	81±5	521±14	11±2	17±2	20±1	1,4±0,2	0,46±0,08	655±34	5,7±1,3	0,066±0,016
ПДК* или фоновое значение* / Maximum permitted concentration* or background level*	55	100	1500	30	16	85	0,01–0,7	2	300	15	0,43–1
Зональная почва** / Regional soil**	170	58	1200	–	24	42	–	–	130	–	–

Примечание / Note: * – [11, 17, 18]; ** – [19].

Таблица 3 / Table 3

Содержание кислоторастворимых форм некоторых металлов в почве Саур-Могилы, мг/кг
Some metals acid-soluble forms content in the Saur-Mogila soil, mg/kg (n = 3; P = 0,95)

	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ni	Cd	Mo	Sr	Ga
Воронка № 691 / Crater No. 691	2,6±0,4	1,8±0,2	48±2	4,4±0,5	1,5±0,2	4,0±0,3	0,13±0,05	< 0,05	73±12	1,1±0,3
Воронка № 692 / Crater No. 692	5,9±0,5	2,9±0,4	39±2	2,8±0,2	1,5±0,2	2,4±0,1	0,05±0,01	0,09±0,01	64±10	1,0±0,2
Воронка № 693 / Crater No. 693	3,1±0,3	1,8±0,2	48±2	6,3±0,6	1,5±0,2	4,9±0,3	0,09±0,02	< 0,05	89±13	1,2±0,3
Городской газон / Urban garden soil	9,5±0,4	36±2	202±8	7±0,6	4,6±0,7	6,3±0,6	0,13±0,02	0,05±0,01	244±19	–

Таблица 4 / Table 4

Содержание подвижных форм некоторых металлов в почве Саур-Могилы, мг/кг
Some metals mobile forms content in the Saur-Mogila soil, mg/kg (n = 3; P = 0,95)

	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ni	Cd	Mo	Sr	Ga
Воронка № 691 / Crater No. 691	0,40±0,08	0,50±0,05	24±2	0,60±0,06		0,70±0,06	0,030±0,06		15±1	
Воронка № 692 / Crater No. 692	0,40±0,07	1,3±0,1	18±1	0,60±0,09	< 1,5	0,60±0,07	0,030±0,07	< 0,05	12±1	< 0,1
Воронка № 693 / Crater No. 693	0,40±0,07	0,20±0,01	11±1	0,40±0,07		0,40±0,05	0,010±0,003		17±2	
Городской газон / Urban garden soil	0,40±0,08	4,7±0,6	14±1	1,2±0,2	1,5±0,3	0,70±0,08	0,040±0,005		50±4	
ПДК* / Maximum permitted concentration*	3	23	140	6	5	4	1	0,001–4,8**	–	–

Примечание / Note: * – [11]; ** – Среднее содержание подвижных форм в почве [17, 18, 22] / Mobile forms average level in soil [17, 18, 22].

трациями (ПДК), с фоновыми содержаниями (кларками) [11, 17, 18], а также с химическим составом зональной почвы естественного сложения [19].

Из данных таблицы 2 видно, что валовое содержание практически всех исследованных металлов в почвах, извлекаемых экстрагентом концентрированной азотной кислотой в смеси с пероксидом водорода, не превышает предельно допустимую норму или фоновый уровень концентраций.

При такой экстракции в раствор, вероятно, переходят металлы, связанные с органическим веществом почвы [17].

Отмечено превышение фонового уровня кадмия в 1,5–2 раза в двух пробах (почва из воронок и городской газон) и на уровне ПДК находится содержание кобальта в одной пробе (почва городского газона).

Валовое содержание практически всех металлов в почве Саур-Могилы ниже, чем в зональной почве естественного сложения, за исключением стронция. Это обусловлено, во-первых, тем, что более 95% почв Донецкой области относится к техногенно изменённым. Почвы, свободные от антропогенных загрязнений, сохранились лишь в заповедниках и других охраняемых территориях, удалённых от промышленных центров. Во-вторых, отмеченный факт может быть связан с неполнотой переведения определяемых элементов в вытяжку по методике [11].

Содержание Zn, Cu, Mn, Pb, Ni, Cd в техногенно загрязнённой почве городского газона вдоль оживлённой автомобильной магистрали выше, чем в почвах, отобранных из артиллерийских воронок. Так, концентрация стронция, никеля, марганца, меди выше – в 2–3 раза, кадмия – в 3–4 раза по сравнению с почвой Саур-Могилы. Наибольшее превышение отмечено для цинка (в 7 раз), что, по-видимому, объясняется лёгкостью его взаимодействия с почвенными компонентами, способностью аккумулироваться в почве вследствие сорбционных и микробиологических процессов [21]. Основными источниками эмиссии токсичных металлов в этом случае, по-видимому, являются промышленные предприятия, расположенные в черте города, шахтные терриконы и автомобильный транспорт.

В целом полученные данные не подтверждают сделанные ранее выводы о высоких концентрациях токсичных металлов в почвах на местах интенсивных военных действий.

Различия в содержаниях токсичных металлов в почве городского газона и воронок

после обстрелов может быть связано не только с техногенным загрязнением придорожной почвы, но также и с различным типом почв в местах отбора проб.

На основании данных таблицы 2 для предварительной оценки качества исследуемых почв для каждой из них был рассчитан суммарный показатель загрязнения Z_c . Величина Z_c значительно ниже допустимой категории почвы по степени загрязнения (менее 16,0) по ориентировочной оценочной шкале опасности; такие почвы можно использовать под любые культуры и их химический состав не должен влиять на состояние растительного покрова.

При определении кислоторастворимых форм металлов в качестве экстрагента использовали раствор 1 М азотной кислоты (табл. 3). Этот раствор оказывает воздействие на все почвенные компоненты, способные взаимодействовать с токсичными металлами. Способность токсичных металлов переходить в азотнокислую вытяжку определяется, прежде всего, их распределением между почвенными компонентами, то есть разные элементы попадают в неё из состава разных соединений.

Экстрагент ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 принят агрохимической службой для извлечения доступных растениям микроэлементов и служит для оценки обеспеченности почв этими элементами. Содержание подвижных форм исследуемых металлов, а также фоновое и допустимое их содержание представлено в таблице 4. Видно, что содержание этих форм в основном пропорционально ниже, чем кислоторастворимых форм металлов. Ни для одного из исследованных металлов найденное содержание не превышает нормативные показатели. Для ряда элементов – Co, Mo, Ga – содержание подвижных форм ниже предела обнаружения прямого электротермического атомно-абсорбционного метода. Обращает на себя внимание низкое содержание молибдена, одного из важных микроэлементов, обеспечивающих плодородие почв.

Более чёткое представление о миграции исследуемых металлов и их соединений даёт степень их подвижности S_n . Полученные данные обобщены в таблице 5.

Данные таблицы 5 свидетельствуют, что степень подвижности металлов в исследуемых почвах незначительна; металлы, по-видимому, находятся в почве в основном в адсорбированной форме или в остаточной фракции, которая содержит ионы тяжёлых металлов, прочно закреплённые решётками минералов почвы. Обращает на себя внимание высокая

Таблица 5 / Table 5

Степень подвижности токсичных металлов в почве Саур-Могилы $S_n, \%$
 Toxic metals mobility degree in Saur-Mogila soil $S_n, \%$

Формы металлов / Metal forms	Cu	Zn	Mn	Pb	Co	Ni	Cd	Mo	Sr	Ga
Кислоторастворимые / Acid-soluble	36	16	26	70	17	38	17	24	22	15
Подвижные / Mobile	4	5	10	10	–	6	6	–	4	–

степень подвижности свинца – 70%, что может приводить к загрязнению сопредельных сред соединениями свинца, а также к увеличению ареала загрязнения почвенного профиля.

Заключение

В результате проведенных исследований валового содержания 11 токсичных металлов, их кислоторастворимых и подвижных форм в почвах на местах образования артиллерийских воронок кургана Саур-Могилы республиканского ландшафтного парка «Донецкий кряж» рассчитан суммарный показатель загрязнения (Z_c) и степень подвижности металлов S_n , на основании чего опровергнуто предположение о влиянии токсичных металлов на изменение растительного покрова заповедной Донецкой лесостепи. Установлено превышение ПДК или фонового уровня только для валовых форм кадмия и кобальта. Содержание кислоторастворимых и подвижных форм Pb, Sr, Mo, Zn, Cu, Ni, Ga, Mn, Tl находится в пределах их фонового содержания. Степень подвижности токсичных металлов составляет 5–40%, за исключением кислоторастворимых форм свинца (70%). Полученные данные можно расценивать как предварительные в связи с недостаточной статистической выборкой и невозможностью полноценного систематического мониторинга почв в местах интенсивных боевых действий. Кроме того, количество подвижных форм металлов динамично во времени и в пространстве, что обусловлено наличием почвенных микроорганизмов, спецификой гранулометрического и минералогического состава, уровнем гумусированности, реакцией среды и т. д.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН Донецкой Народной Республики в рамках госбюджетной темы №17-1вв/13 ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет».

Литература

1. Mugoša B., Durovic D., Nedović-Vuković V., Barjaktarović S., Vrvic M. Assessment of ecological risk

of heavy metal contamination in coastal municipalities of Montenegro // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2016. V. 13. P. 393–407.

2. Mamut A., Eziz M., Mohammad A., Anayit M., Rixit A. Contamination and risk assessment of heavy metals in farmland soils of Baghrash Country, Hincjiang, Northwest China // Sciences in cold and arid Regions. 2017. V. 9. No. 5. P. 467–475.

3. Koz B., Cevik U., Akbulut S. Heavy metal analysis around Murgul (Artvin) copper mining area of Turkey using moss and soil // Ecological Indicators. 2012. V. 20. P. 17–25.

4. Salah E.A.M., Yassin K.H., Abad-Alsalaam S. Level, distribution and pollution assessment of heavy metals in urban community garden soils in Baghdad City, Iraq // Int. J. of scientific and engineering research. 2015. V. 6. No. 10. P. 1646–1652.

5. Ogunkunle C.O., Fatoba P.O. Pollution load and the ecological risk assessment of soil heavy metals around a Mega cement factory in Southwest Nigeria // Pol. J. Environ. Stud. 2013. V. 22. No. 2. P. 487–493.

6. Wang G., Liu H.-Q., Gong Y., Wei Y., Miao A.-J., Yang L.-Y., Zhong H. Risk assessment of metals in urban soils from a typical industrial city, Suzhou, Eastern China // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. V. 14. P. 1025–1042.

7. Sun Z., Chen J. Risk assessment of potentially toxic elements (PTEs) pollution at a rural industrial wasteland in an abandoned metallurgy factory in North China // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2018. V. 15. P. 85–101.

8. Концентрации тяжёлых металлов после военных действий чрезвычайно токсичные для жизни [Электронный ресурс] <http://ecosoft.in.ua/> (Дата обращения: 10.04.2018).

9. Мацола Д., Войцеховская А. Артиллерийские обстрелы отравляют землю – исследование экологов [Электронный ресурс] <http://informatormedia/> (Дата обращения: 10.04.2018).

10. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. М.: Стандартинформ, 2008. 6 с.

11. Кузнецов А.В., Фесюн А.П., Самохвалов С.Г., Махонько Э.П. Методические указания по определению тяжёлых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: Издательство ЦИНАО. 1992. 61 с.

12. Фомин Г.С. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. М.: Издательство «Протектор», 2001. 304 с.

13. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия. 1967. 307 с.
14. Алемасова А.С., Дмитрук Н.П., Пивоварова А.С. Коллоидный палладий в качестве модификатора матрицы при электротермическом атомно-абсорбционном определении индия, галлия, таллия // *Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности: Материалы конференции*. Т. 2. Ростов-на-Дону: Изд-во ЮФУ, 2016. С. 30–31.
15. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.
16. Байкенова Ю.Г. Оценка степени опасности загрязнения почв тяжёлыми металлами // *Аграрный вестник Урала*. 2014. № 7. С. 10–14.
17. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. Гигиенические нормативы 2.1.7.2041-06. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2006. 15 с.
18. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 4. М.: Экология. 1995. 416 с.
19. Крупский Н.К., Полупан Н.И. Атлас почв Украинской ССР. К.: Урожай. 1979. 160 с.
20. Bloomfield C.A. The translocation of metals in soils // *The Chemistry of soils processes* / Eds. D.J. Greenland, M.H.B. Hayes. N.Y.: John Wiley & Sons. 1981. 463 p.
21. Бородина Н.А., Голов В.И. Содержание различных форм Cu, Zn и Mn в почвах города Благовещенск (Амурская область) // *Вестник ДВО РАН*. 2013. № 5. С. 69–76.
22. Чернова О.В., Бекецкая О.В. Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжёлые металлы и другие химические элементы) // *Почвоведение*. 2011. № 9. С. 1102–1113.
6. Wang G., Liu H.-Q., Gong Y., Wei Y., Miao A.-J., Yang L.-Y., Zhong H. Risk assessment of metals in urban soils from a typical industrial city, Suzhou, Eastern China // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2017. V. 14. P. 1025–1042.
7. Sun Z., Chen J. Risk assessment of potentially toxic elements (PTEs) pollution at a rural industrial wasteland in an abandoned metallurgy factory in North China // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. V. 15. P. 85–101.
8. Heavy metals concentrations after military activity are extremely toxic for life [Internet recourse] <http://ecosoft.in.ua/> (Accessed: 10.04.2018).
9. Matsola D., Voytsekhovskaya A. Artillery fires poison the soil – ecologists investigation [Internet recourse] <http://informator.media/> (Accessed: 10.04.2018).
10. GOST 17.4.4.02-84. Protection of Nature. Soil. Methods of sampling and preparation of samples for chemical, bacteriological, helminthological analysis. Moskva: Standartinform, 2008. 7 p. (in Russian).
11. Kuznetsov A.V., Fesyun A.P., Samokhvalov S.G., Makhonko E.P. Methodology instruction as for heavy metals determination in agricultural soils and horticulture produce. Moskva: TsINAO, 1992. 61 p. (in Russian).
12. Fomin G.S. Soil. Pollution and ecological safety control to international standards. Moskva: Protector, 2001. 304 p. (in Russian).
13. Poluektov N.S. Flame photometry methods of analysis. Moskva: Khimiya, 1967. 307 p. (in Russian).
14. Aлемасова А.С., Дмитрук Н.П., Пивоварова А.С. Colloidal palladium as matrix modifier while indium, gallium, thallium electrothermal atomic absorption determination // *Donetsk Proceedings 2016. The education, science and modern provocations: Materialy I mezhdunarodnoy konferentsii*. 2016. V. 2. P. 30–31 (in Russian).
15. Dyerffel K. Statistic in analytical chemistry. Moskva: Mir, 1994. 268 p. (in Russian).
16. Baykenova Yu.G. The assessment of danger level of soil contamination by heavy metals // *Agrarnyy vestnik Urala*. 2014. No. 7. P. 10–14 (in Russian).
17. Maximum permitted concentrations of chemical substances in soil. Hygienic normatives 2.1.7.2041-06. Moskva: Federalny tsentr gigeny i epedemiologii Rospotrebnadzora, 2006. 15 p. (in Russian).
18. Ivanov V.V. Ecological geochemistry of elements. V. 4. Moskva: Ecologiya, 1995. 416 p. (in Russian).
19. Krupskiy N.K., Polupan N.I. The atlas of Ukrainian SSR soils. Kiev: Urozhay, 1979. 160 p. (in Russian).
20. Bloomfield C.A. The translocation of metals in soils // *The Chemistry of Soils Processes* / Eds. D.J. Greenland, M.H.B. Hayes. N.Y.: John Wiley & Sons. 1981. 463 p.
21. Borodina N.A. Golov V.I. Different forms of Cu, Zn and Mn content in Blagoveshchensk City (Amur region) // *Vestnik DVO RAN*. 2013. No. 5. P. 69–76 (in Russian).
22. Chernova O.V., Beketskaya O.V. Permitted and background pollutants concentration in ecological standardization (heavy metals and another chemical elements) // *Pochvovedeniye*. 2011. No. 9. P. 1102–1113 (in Russian).

References

Сравнительный анализ качества артезианских вод

© 2018. Т. Н. Ашурбекова¹, к. б. н., доцент, Н. Г. Исаева¹, к. с.-х. н., доцент, А. Н. Мурзаева¹, к. б. н., доцент, Э. М. Мусинова², к. б. н., доцент, З. Г. Гаджимусаева¹, ст. преп., Р. Н. Абдурагимов¹, аспирант,
¹Дагестанский государственный аграрный университет, 367032, Россия, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 180,
²Дагестанский государственный медицинский университет, 367000, Россия, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Имама Шамиля, 44,
 e-mail: ashtam72@yandex.ru

В статье рассматривается проблема содержания токсичных элементов: кадмия (Cd), свинца (Pb) и мышьяка (As) в артезианских скважинах ст. Червленая (Шелковского района), ст. Наурская (Наурского района), ст. Петропавловская (Грозненского района) Чеченской Республики и их влияние на здоровье населения. Присутствие тяжёлых металлов в артезианских скважинах исследуемых источников можно объяснить геологическим строением территории Чеченской Республики, которая находится на породах юрского и палеогенового периодов. Исследования показали превышение ПДК такого потенциально опасного элемента, как кадмий: в воде станицы Червленая – в 5; ст. Наурская – в 7; ст. Петропавловская – в 9 раз. В воде всех скважин содержание свинца превышает значение ПДК в 4–5 раз. Также в этих водах содержание мышьяка превышает ПДК: в воде ст. Червленая – в 4,8; ст. Наурская – в 1,5; ст. Петропавловская – в 6,2 раза. Все обнаруженные элементы обладают кумулятивным и токсическим действием и являются канцерогенными. На основе многолетнего изучения здоровья населения на территории Чеченской Республики отмечается тенденция роста онкозаболеваемости среди населения.

Ключевые слова: артезианская вода, тяжёлые металлы, свинец, кадмий, мышьяк, предельно допустимая концентрация, онкозаболевания.

Comparative analysis of artesian water quality

© 2018. T. N. Ashurbekova¹ ORCID: 0000-0002-2013-4933,
 N. G. Isaeva¹ ORCID: 0000-0001-9020-2703,
 A. N. Murzaeva¹ ORCID: 0000-0002-7076-9179,
 E. M. Musinova² ORCID: 0000-0001-7597-6217,
 Z. G. Gadzhimusaeva¹ ORCID: 0000-0002-8904-4864,
 R. A. Abduragimov¹ ORCID: 0000-0001-7683-1722,
¹Dagestan Stat Agrarian University, 180 M. Gadzhieva St., Makhachkala, Dagestan, 367032,
²Dagestan State Medical University, 44 Imama Shamilya St., Makhachkala, Dagestan, 367000,
 e-mail: ashtam72@yandex.ru

Water quality is an essential part of a human life. The availability of high-quality drinking water is one of the main issues in Russia. One of the most important directions of economic and social development of the Chechen Republic is to provide the population with clean drinking water. The paper presents the results of research of drinking water quality in artesian wells in the Chechen Republic. Artesian well water in stanitsa of Chervlyonnaya in Shelkovskoy District, stanitsa of Naurskaya in Naursky District and stanitsa of Petropavlovskaya in Groznensky District of the Chechen Republic contains heavy metals, such as cadmium (Cd), lead (Pb) and arsenic (As). The presence of heavy metals in the above-mentioned artesian wells can be attributed to the geological structure of the territory of the Chechen Republic situated on the rocks of Jurassic and Paleogene age. As confirmed by measurements, samples of water were found to have cadmium levels above the maximum permissible concentration (water taken from wells in stanitsa of Chervlyonnaya – 5 times, stanitsa of Naurskaya – 7 times and stanitsa of Petropavlovskaya – 9 times). The content of lead in all the samples exceeded the MPC by 4–5 times. The samples also contained arsenic at levels that exceeded the maximum permissible concentration by 4.8 times in stanitsa of Chervlyonnaya, by 1.5 times in stanitsa of Naur-

skaya and by 6.2 times in stanitsa of Petropavlovskaya. Arsenic, lead and cadmium are toxic elements and long-term exposure to them is known to cause cancer. Multi-year studies of public health in the Chechen Republic show increase of cancer rates among the population.

Keywords: artesian water, heavy metals, lead, cadmium, arsenic, maximum permissible concentration, oncologic diseases.

В России одной из основных и достаточно острых проблем является доступность для населения качественной питьевой воды. Чеченская Республика в основном не испытывает недостатка в водных ресурсах: как поверхностных, так и подземных. На территории Чеченской Республики выявлены значительные ресурсы подземных вод, которые характеризуются разнообразием по своим физико-химическим параметрам – пресные, минеральные и термальные. Запасы этих видов воды значительны по объёмам и могут практически без ограничений обеспечить возможный спрос. Геолого-гидрологические и структурно-тектонические особенности территории Чеченской Республики обусловлены местоположением данной территории в южной части Восточно-Предкавказского артезианского бассейна, на стыке горно-складчатой области большого Кавказа и Предкавказского передового прогиба.

Одним из главных источников водообеспечения населения Чеченской Республики являются артезианские воды. Это подземные воды, которые отличаются спектром содержащихся в них макро- и микроэлементов. Однако не всегда артезианские воды соответствуют нормативным требованиям и безопасны по параметрам микробиологических и токсикологических показателей [1–5].

Удельный вес подземных водоисточников, не отвечающих требованиям законодательства, из-за отсутствия зон санитарной охраны на территории Чеченской Республики составляет 58% по данным государственного доклада о состоянии и охране окружающей среды Чеченской Республики.

Зачастую использование артезианских вод для питьевого снабжения ограничено присутствием в них токсичных элементов: кадмия, свинца, меди, мышьяка, молибдена в концентрациях, превышающих ПДК [1–7].

Одной из проблем для этих подземных вод является загрязнение мышьяком. Эта проблема имеет место и в соседних республиках, например, в районах Республики Дагестан [1, 5].

В Северо-Кавказском федеральном округе подземные воды с повышенным содержанием мышьяка длительно используются

населением, проживающим на территории Терско-Кумского артезианского бассейна [1–7]. Во многих работах отмечены высокие концентрации мышьяка в артезианской воде значительного числа населённых пунктов и соседней Республики Дагестан [2–7].

Согласно классификации Международного агентства по изучению рака (МАИР), мышьяк относится по опасности к первой группе и обладает канцерогенным эффектом для человека. Учитывая это, можно предположить, что длительное использование воды может привести к интоксикации организма и повышению риска возникновения онкологических заболеваний с различными гендерными особенностями [4].

Было установлено, что даже присутствие следов мышьяка в воде вызывает хронические отравления, в связи с чем Всемирная организация здравоохранения в 2006 г. снизила ПДК As с 0,05 мг/л до 0,01 мг/л [1, 8].

Целью работы явилась оценка качества используемых для питьевых целей источников воды артезианских скважин станицы Червленая (Шелковского района), станицы Наурская (Наурского района), станицы Петропавловская (Грозненского района) Чеченской Республики, где нами проводились исследования состояния онкозаболеваемости населения.

Объекты и методы исследования

Нами были проведены мониторинговые работы по определению качества воды из артезианских скважин, отличающихся расположением.

Объектом исследований послужили пробы воды из артезианских скважин станицы Червленая (Шелковского района), станицы Наурская (Наурского района), станицы Петропавловская (Грозненского района).

Для исследований были выбраны районы республики, где по предварительным исследованиям уровень по среднегодовым показателям онкологической заболеваемости относительно высокий [4].

Для анализа были взяты по три пробы с каждого населённого пункта. Анализ воды

проводили в лаборатории физико-химических исследований Института геологии ДНЦ РАН.

Отбор проб осуществлялся в соответствии с ГОСТ Р 51593-2000 «Вода питьевая. Отбор проб». Химический анализ проб воды проводился общепринятыми методами. Методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель-105М» определяли концентрации неорганических анионов и катионов – хлоридов, сульфатов, натрия, магния и кальция.

С использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА-915МД» определяли концентрации мышьяка и тяжёлых металлов (ТМ): кадмия, меди, цинка, свинца, железа.

Исследования проводили по общей и карбонатной жёсткости, по анионному и катионному составу и содержанию общего железа, а также по концентрации мышьяка и ТМ: кобальта (Co), меди (Cu), свинца (Pb),

кадмия (Cd), цинка (Zn). Все перечисленные показатели и элементы входят в перечень гигиенических требований к качеству питьевой воды и имеют важное региональное значение.

Результаты и их обсуждение

Проведённые исследования позволили получить объективные данные о качестве воды артезианских скважин населённых пунктов Чеченской Республики.

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что вода характеризуется богатым разнообразием микроэлементов. Содержание всех химических элементов, которые относятся к микроэлементам, необходимым для нормальной жизнедеятельности организма и участвующим в обменных процессах в организме, находится в пределах ПДК (табл. 1).

Исследования отобранных проб воды на общую жёсткость показали, что вода ст. Пет-

Таблица 1 / Table 1

Содержание химических веществ в пробах воды артезианских скважин
The content of chemical substances in water samples from artesian wells

№	Компоненты Components	Содержание / Content			ПДК (мг/л) MPC (mg/L)
		Шелковской р-н ст. Червлённая Shelkovskoy District stanitsa of Chervlyonnaya	Наурский р-н ст. Наурская Naursky District stanitsa of Naurskaya	Грозненский р-н ст. Петропавловская Groznsensky District stanitsa of Petropavlovskaya	
1	Na ⁺ , мг/л/mg/L	169±12	50,1±1,2	34,1±1,9	–
2	K ⁺ , мг/л/mg/L	4,9±1,6	2,9±1,1	4,4±1,3	–
3	Mg ²⁺ , мг/л/mg/L	1,0±0,2	21,1±1,3	34,1±2,2	–
4	Ca ²⁺ , мг/л/mg/L	8,8±1,0	50±6	89±10	–
5	Fe, мг/л/mg/L	0,012±0,001	0,049±0,012	0,100±0,030	0,3
6	Co ²⁺ , мг/л/mg/L	0,013±0,002	0,009±0,003	0,009±0,001	1,0
7	Zn ²⁺ , мг/л/mg/L	0,001±0,001	0,002±0,001	0,003±0,001	5,0
8	Sr ²⁺ , мг/л/mg/L	0,30±0,11	0,40±0,12	0,63±0,11	7,0
9	F ⁻ , мг/л/mg/L	0,3±0,05	0,1±0,07	0,2±0,05	1,5
10	Cl ⁻ , мг/л/mg/L	38±12	27±12	69±13	350
11	NO ₃ ⁻ , мг/л/mg/L	0,07±0,01	0,06±0,01	0,12±0,09	45
12	SO ₄ ²⁻ , мг/л/mg/L	131±14	137±30	123±28	500
13	HCO ₃ ⁻ , мг/л/mg/L	323±14	234±15	234±44	–
14	Минерализация, мг/л Mineralization, mg/L	789±56	509±59	680±230	1000
15	Жёсткость, мг-экв/л Hardness, mg-eq/L	1,7±0,1	4,7±1,6	7,8±1,3	7,0
16	pH, ед. pH / units of pH	7,4	7,3	7,1	6–9
17	Pb, мг/л/mg/L	0,050±0,001	0,040±0,001	0,050±0,001	0,01
18	Cd, мг/л/mg/L	0,0050±0,0001	0,0070±0,0001	0,0090±0,0002	0,001
19	As, мг/л/mg/L	0,048±0,001	0,015±0,002	0,062±0,003	0,01

Примечание: ± стандартное отклонение.
Note: ± standard deviation.

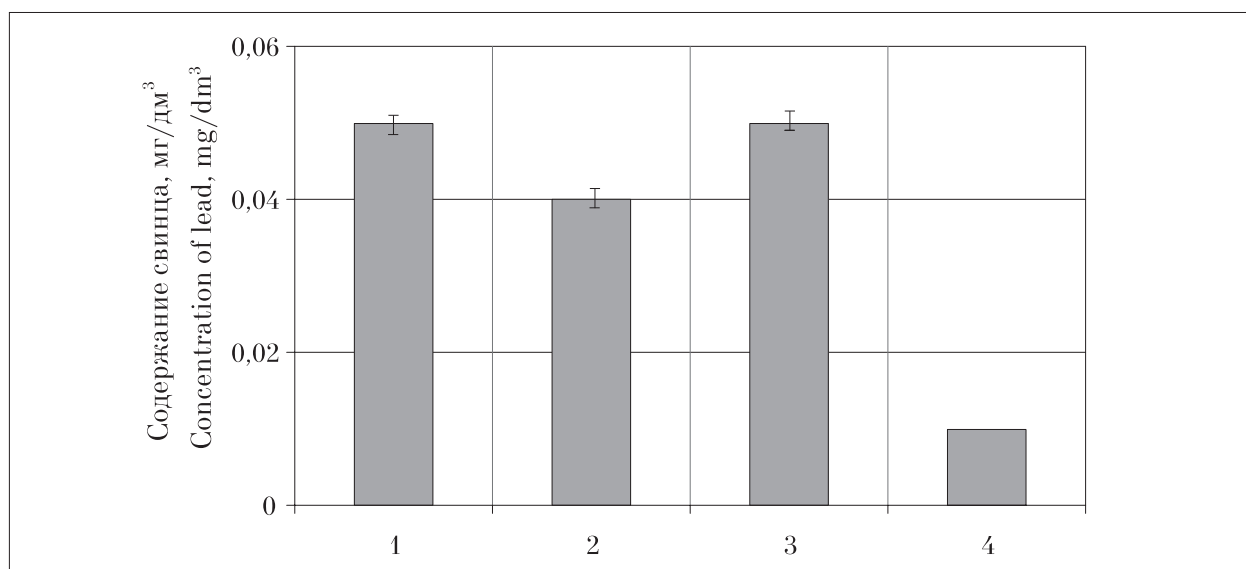


Рис. 1. Содержание свинца в пробах воды: 1 – Шелковской р-н ст. Червлённая; 2 – Наурский р-н ст. Наурская; 3 – Грозненский р-н ст. Петропавловская; 4 – ПДК.
Fig. 1. Lead content in water samples: 1 – Chervlyonnaya st. of Shelkovskoy Distr.; 2 – Naurskaya st. of Naursky Distr.; 3 – Petropavlovskaya st. of Groznensky Distr.; 4 – MPC

ропавловская Грозненского района характеризуется высокой жёсткостью. Это ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый привкус, и оказывает отрицательное действие на органы пищеварения; также может вызвать различные мочекаменные заболевания. Согласно данным «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Чеченской Республике в 2015 году» средний уровень республиканских показателей

по заболеваемости мочеполовой системы превышает по Наурскому району в 1,8 раз.

Таким образом, вода из данного источника непригодна для употребления в пищевых целях без предварительной очистки. Как видно из таблицы 1, по полученным результатам превышение ПДК наблюдается по содержанию свинца, кадмия и мышьяка.

По полученным результатам видно, что в пробах воды из всех исследованных скважин

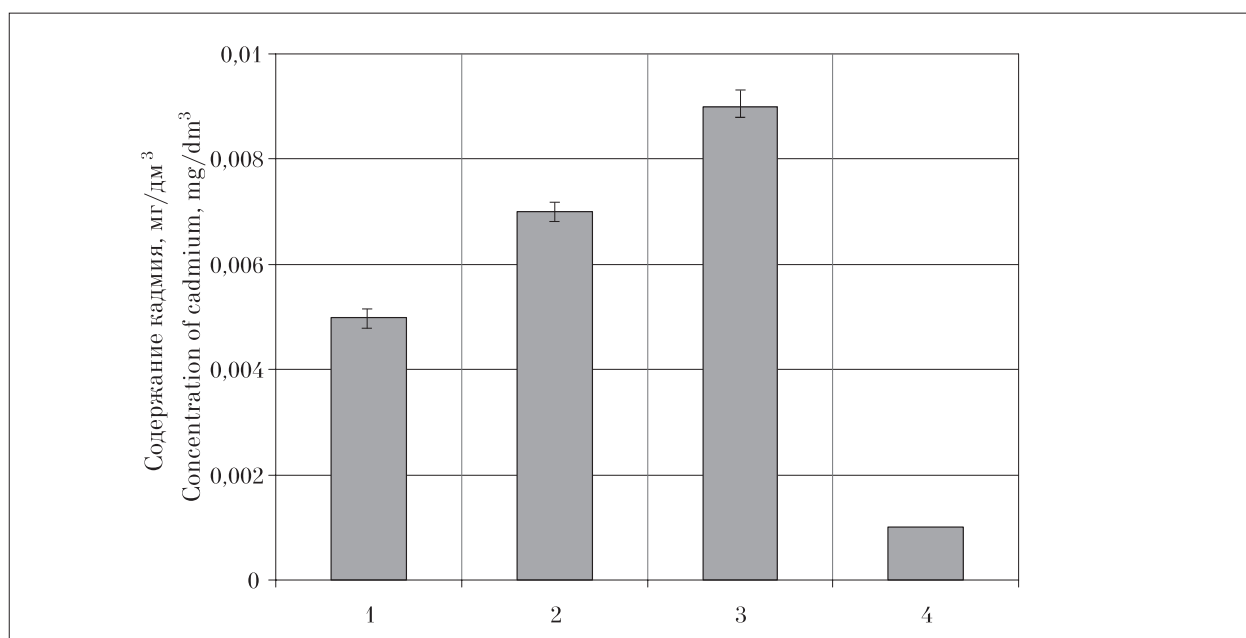


Рис. 2. Содержание кадмия в пробах воды: 1 – Шелковской р-н ст. Червлённая; 2 – Наурский р-н ст. Наурская; 3 – Грозненский р-н ст. Петропавловская; 4 – ПДК.
Fig. 2. Cadmium content: 1 – Chervlyonnaya st. of Shelkovskoy Distr.; 2 – Naurskaya st. of Naursky Distr.; 3 – Petropavlovskaya st. of Groznensky Distr.; 4 – MPC

обнаружено превышение содержания свинца и кадмия (рис. 1, 2). Наличие этих элементов в воде, даже в незначительных концентрациях, потенциально опасно для здоровья.

Основные источники поступления ТМ в пресные водоёмы – это природные: выветривание горных пород, минералов, эрозийные процессы и вулканическая деятельность.

Естественными источниками поступления свинца в поверхностные воды являются процессы растворения эндогенных и экзогенных минералов (галенит, церуссит и т. д.).

Техногенным источником является автотранспорт, так как именно вблизи автомагистралей наблюдаются высокие концентрации кадмия и свинца. В недалёком прошлом соединения свинца входили в состав дизельного топлива, автобензина в качестве антидетонаторов.

Другие техногенные источники, такие как добыча и переработка полезных ископаемых мы исключаем, так как на территории этих районов Чеченской Республики такие работы не проводятся.

Во всех исследованных пробах воды артезианских скважин содержание мышьяка превышало допустимую концентрацию, установленную нормативными документами (ГОСТ 2874-82, СанПиН 2.1.4.1074-01), в 1,5–6,2 раза (рис. 3).

При длительном попадании соединений мышьяка в организме начинаются необрати-

мые процессы. Организм начинает страдать от анемии; происходит исхудание, шелушение кожи, образование язв; мышцы рук и ног постепенно атрофируются, возникают злокачественные изменения. Токсическое действие мышьяка обусловлено блокированием сульфгидрильных групп и других биологически активных веществ. Воздействие As может вызвать рак лёгких, кожи, печени, желудка, а также нервные и другие нарушения [10–16].

В качестве причины поступления мышьяка в подземные воды рассматривается комплекс условий: геохимические особенности, наличие ионов мышьяка, образующих растворимые комплексы с металлами в составе горных пород и антропогенные факторы [9]. Ряд исследователей предполагают, что вследствие значительной подвижности солей мышьяка при высоких температурах этот элемент мигрирует в составе ювенильных вод к поверхности земли из магматических очагов [9].

Содержание мышьяка в питьевой воде также определяется природой залегающих пород. В некоторых геологических формациях залегает арсенопирит, который является источником мышьяка в пресных водах и приводит к увеличению его концентрации в данном регионе.

Поступление таких токсичных элементов, как свинец, кадмий и мышьяк в организм даже в ничтожно малых количествах приводит к тя-

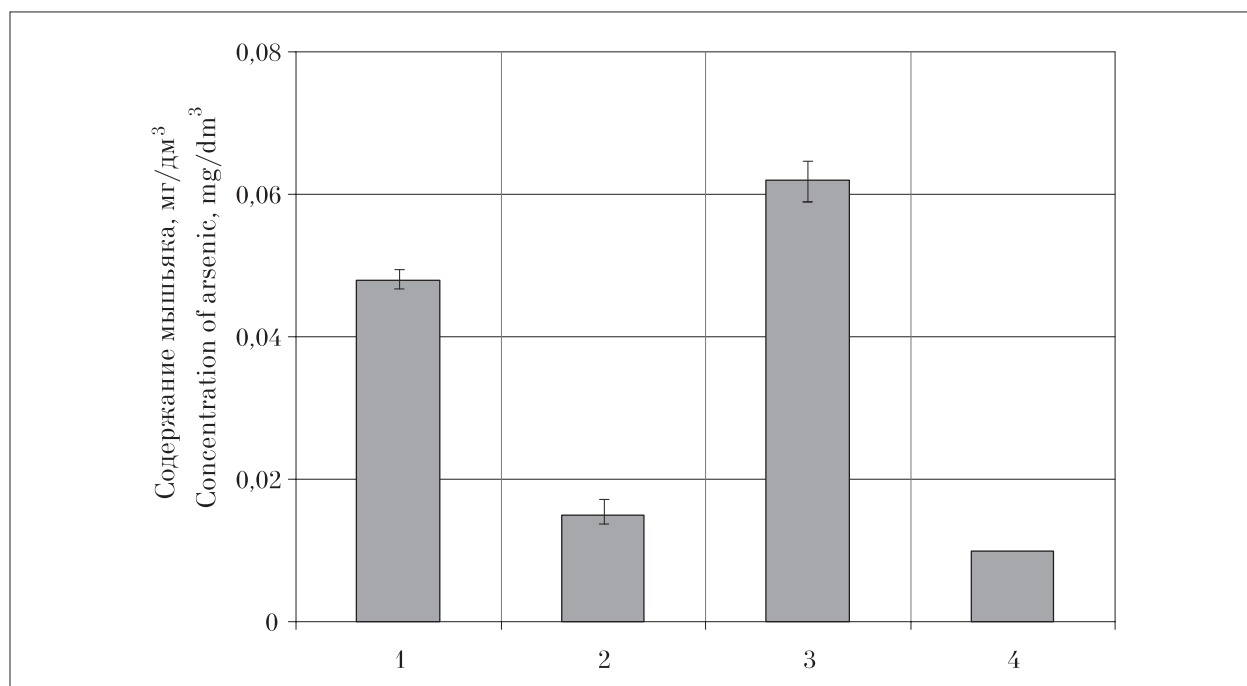


Рис. 3. Содержание мышьяка в пробах воды: 1 – Шелковской р-н ст. Червлённая; 2 – Наурский р-н ст. Наурская; 3 – Грозненский р-н ст. Петропавловская; 4 – ПДК.

Fig. 3. Arsenic content: 1 – Chervlyonnaya st. of Shelkovskoy Distr.; 2 – Naurskaya st. of Naursky Distr.; 3 – Petropavlovskaya st. of Groznensky Distr.; 4 – MPC

Таблица 2 / Table 2

Структура смертности населения в Чеченской Республике
Mortality Structure of the Chechen Republic Population

№	Причины смерти Causes of death	Российская Федерация Russian Federation	Чеченская Республика Chechen Republic
1	Болезни системы кровообращения Diseases of the circulatory system	58%	57%
2	Новообразования / Neoplasms	14%	12%

жёлтым патологическим явлениям в организме. А постоянное употребление воды, содержащей указанные экотоксиканты, оказывает неблагоприятное воздействие на здоровье всего населения [4, 8, 9].

Свинец, кадмий и мышьяк обладают кумулятивным и токсическим действием и являются канцерогенными.

Однако аргументированным считается и тот факт, что одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на здоровье населения, является качество употребляемой питьевой воды и причинно-следственная связь водного фактора [4, 8–16].

Мы считаем, что вода из приведённых источников непригодна для питья без предварительной очистки.

Таким образом, проведёнными исследованиями было установлено, что используемая населением представленных выше районов Чеченской Республики питьевая вода, поставляемая из указанных водных источников и скважин, является одним из возможных путей поступления токсичных элементов, т. е. может служить фактором риска.

Причиной наличия ТМ в воде этих районах считаем природный фактор.

В структуре смертности населения в Чеченской Республике (ЧР) и Российской Федерации (РФ) в целом (в процентном отношении) выявляется сходство: ведущими причинами смертности населения и в ЧР, и в РФ в целом, являются болезни системы кровообращения и злокачественные новообразования (табл. 2).

В качестве примера нами были рассмотрены те же районы республики, где существуют проблемы с качеством воды. Учитывали при этом, что некоторые авторы связывают рост злокачественных новообразований среди населения с качеством питьевой воды [2, 7].

Анализируя ситуацию в этих районах, их можно охарактеризовать как районы с разными показателями общей онкозаболеваемости: Шелковской район (47,49 случаев на 100 тыс. населения); Грозненский район (64,24 случа-

ев на 100 тыс. населения) и Наурский район (83,41 случаев на 100 тыс. населения).

Из представленных районов наиболее высокий уровень общей онкозаболеваемости характерен для Наурского района.

Ведущими локализациями в структуре онкозаболеваемости населения Грозненского сельского района являются трахея, бронхи, легкие (17,42%); кожа (14,23%); молочная железа (12,89%); половая система (10,52%); желудок (8,61%).

Ведущими локализациями в структуре онкозаболеваемости населения Шелковского района являются кожа (19,59%); молочная железа (17,18%); половая система (15,12%); онкология прямой кишки, ректосигмоидного соединения, ануса (6,19%) и трахея, бронхи, легкие (4,81%).

Ведущими локализациями в структуре онкозаболеваемости населения Наурского района являются трахея, бронхи, легкие (8,44%); кожа (15,61%); молочная железа (16,46%); половая система (15,82%) и желудок (7,32%).

Таким образом, онкологическая заболеваемость и смертность – одна из наиболее показательных медицинских тенденций неблагополучия в данном регионе. Одним из причин развития этого заболевания является попадание в организм канцерогенных веществ и токсичных элементов, которые оказывают канцерогенное воздействие на организм, наиболее опасными из них являются свинец, кадмий и мышьяк.

Исходя из выше сказанного, видна зависимость между раковыми заболеваниями в исследованных 3-х районах и экологической обстановкой в этих районах, т. е. с качеством питьевой воды.

Заключение

В результате проведённых нами исследований вод артезианских скважин Чеченской Республики было выявлено, что основными элементами загрязнения в этих водах являются соединения свинца, кадмия и мышьяка,

которые обладают кумулятивным и токсическим действием.

Длительное воздействие неорганического мышьяка при питье загрязнённой воды, потреблении пищи, приготовленной с использованием такой воды или при потреблении в пищу сельскохозяйственных культур, орошаемых водой с высоким содержанием мышьяка, может приводить к хроническому отравлению этим химическим элементом.

Анализируя высокий процент онкозаболеваемости в исследованных районах и высокий уровень содержания потенциально опасных для здоровья человека элементов: кадмия, свинца и мышьяка в питьевой воде данного района, мы пришли к выводу, что одним из факторов роста онкозаболеваний является качество питьевой воды.

Отмечая, что вода, в которой обнаружено повышенное содержание токсичных элементов, может служить фактором риска, мы рекомендуем воду из указанных источников использовать для питьевых нужд только после предварительной очистки.

Литература

1. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Сравнительный анализ содержания мышьяка в подземных водах Северного Дагестана // Юг России: экология, развитие. 2012. № 2. С. 81–86.
2. Ашурбекова Т.Н., Гаджимусаева З.Г., Шерифова Л.Л. Анализ качества воды Республики Дагестан и экологическая обстановка // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 4–5 (46). С. 12–13.
3. Астарханова Т.С., Ашурбекова Т.Н., Багавдинова Л.Б. Загрязнение воды мышьяком в Республике Дагестан // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Модернизация АПК». Махачкала, 2013. С. 197–200.
4. Ашурбекова Т.Н. Комплексный эколого-географический анализ заболеваемости новообразованиями населения Чеченской Республики // Проблемы регионального природопользования. 2017. № 1. С. 13–19.
5. Курбанов М.К. Геоэкологические проблемы освоения и охраны ресурсов подземных вод Восточного Кавказа // Тр. ИГ ДНЦ РАН. 2003. Вып. 49. 249 с.
6. Кадиев Д.И., Абдурахманов Ш.Г., Самудов Ш.М., Гаджиев А.А. Анализ качества питьевой воды в Кизилюртовском районе Республики Дагестан // Юг России: экология, развитие. 2015. Т. 10. № 1. С. 13–25.
7. Онищенко Г.Г., Рахманин Ю.А., Кармазинов Ф.В., Грачев В.А., Нефедова Е.Д. Бенчмаркинг. Роль качества питьевой воды. СПб.: Новый журнал, 2010. 463 с.

8. Чубуркова С.С., Мурзаева А.Н., Исаева Н.Г., Атаева Р.Д., Азизова З.А. Анализ качества воды в селекции Терекли-Мектеб Ногайского района Республики Дагестан // Экологические проблемы сельского хозяйства и научно-практические пути их решения: Сб. науч. трудов. науч.-практ. конференции. Махачкала, 2017. С. 239–236.

9. Ayotte J.D., Szabo Z., Focazio M.J., Eberts S.M. Effects of human-induced alteration of groundwater flow on concentrations of naturally occurring trace elements at water-supply wells // Applied geochemistry. 2011. V. 26. No. 5. P. 747–762.

10. Sutorova D., Adamkov J., Fundarek J. Psychologické znaky metalurgov pri dlhodobom vystavení mangánu // Czech and Slovak Neurol. and Neurosur. 1986. V. 49. No. 4. P. 236–241 (на словацком языке).

11. Hertel R.F. Sources of exposure and biological effects of chromium // Environ. Carcinogens Selec. Meth. Anal. Lyon. 1986. V. 8. P. 63–77.

12. Lilienfeld D.E. Arsenic, geographical isolates, environmental epidemiology, and arteriosclerosis // Arteriosclerosis. 1988. V. 8. No. 5. P. 449–451.

13. Fernández M.I., López J.F., Vivaldi B., Coz F. Long-term impact of arsenic in drinking water on bladder cancer health care and mortality rates 20 years after end of exposure // The Journal of Urology. 2012. Jan. [Электронный ресурс] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22248521> (Дата обращения: 04.07.2018).

14. Del Razo L.M., García-Vargas G.G., Valenzuela O.L., Castellanos E.H., Sánchez-Peña L.C., Currier J.M., Drobná Z., Loomis D., Stýblo M. Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico // Environmental health: a global access science source. 2011. Aug. [Электронный ресурс] <http://www.ehjournal.net/content/10/1/73> (Дата обращения: 04.07.2018).

15. Alissa E.M., Ferns G.A. Heavy metal poisoning and cardiovascular disease // Journal of Toxicology. 2011. Sept. [Электронный ресурс] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3168898/tool=pubmed> (Дата обращения: 04.07.2018).

16. Bloom M.S., Fitzgerald E.F., Kim K., Neamtii I., Gurzau E.S. Spontaneous pregnancy loss in humans and exposure to arsenic in drinking water // International Journal of Hygiene and Environmental [Электронный ресурс] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1438463910001161> (Дата обращения: 04.07.2018).

References

1. Abdulmutalimova T.O., Revich B.A. Comparative analysis of arsenic content in groundwater in northern Dagestan // Yug Rossii: ekologiya, razvitie. 2012. No. 2. P. 81–86 (in Russian).
2. Ashurbekova T.N., Gadzhimusaeva Z.G., Sherifova L.L. Analysis of water quality in Dagestan and

environmental situation // *Mezhdunarodnyy nauchno-issledovatel'skiy zhurnal*. 2016. No. 4–5 (46). P. 12–13 (in Russian).

3. Astarhanova T.S., Ashurbekova T.N., Bagavdinova L.B. Arsenic water contamination in Dagestan // *Modernization of the AIC: Sbornik materialov Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*. Makhachkala, 2013. P. 197–200 (in Russian).

4. Ashurbekova T.N. Comprehensive geographical and ecological analysis of neoplasm incidence among the population of the Chechen Republic // *Problemy regional'nogo prirodopol'zovaniya*. 2017. P. 13–19 (in Russian).

5. Kurbanov M.K. Geographical and ecological issues of groundwater development and protection in the Eastern Caucasus // *Tr. IG DNTS RAN*. 2003. Issue 49. 249 p. (in Russian).

6. Kadiev D.I., Abdurahmanov Sh.G., Samudov Sh.M., Gadzhiev A.A. Analysis of drinking water quality in the Kizilyurt District of Dagestan // *Yug Rossii: ekologiya, razvitie*. 2015. V. 10. No. 1. P. 13–25 (in Russian).

7. Onishchenko G.G., Rakhmanin Yu.A., Karmazinov F.V., Grachev V.A., Nefedova E.D. Benchmarking. The role of drinking water quality. Monograph Sanct-Peterburg: *Novyy zhurnal*, 2010. 463 p. (in Russian).

8. Chuburkova S.S., Murzaeva A.N., Isaeva N.G., Ataeva R.D., Azizova Z.A. Analysis of water quality in the village of Terekli-Mekteb in the Nogaysky District of Dagestan // *Environmental problems of agriculture and scientific and practical ways to overcome them: Sb. nauch. trudov. nauch. prak. konf. Makhachkala*, 2017. P. 239–236 (in Russian).

9. Ayotte J.D., Szabo Z., Focazio M.J., Eberts S.M. Effects of human-induced alteration of groundwater flow on concentrations of naturally occurring trace elements at water-supply wells // *Applied geochemistry*. 2011. V. 26. No. 5. P. 747–762.

10. Sutorova D., Adamkov J., Fundarek J. Psychological findings in the metallurgists working in the long-term exposure to manganese // *Czech and Slovak Neurol. and Neurosur.* 1986. V. 49. No. 4. P. 236–241 (in Slovak).

11. Hertel R.F. Sources of exposure and biological effects of chromium // *Environ. Carcinogens Selec. Meth. Anal. Lyon*. 1986. V. 8. P. 63–77.

12. Lilienfeld D.E. Arsenic, geographical isolates, environmental epidemiology, and arteriosclerosis // *Arteriosclerosis*. 1988. V. 8. No. 5. P. 449–451.

13. Fernández M.I., López J.F., Vivaldi B., Coz F. Long-term impact of arsenic in drinking water on bladder cancer health care and mortality rates 20 years after end of exposure // *The Journal of Urology*. 2012. Jan. [Internet resource] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22248521> (Accessed: 04.07.2018).

14. Del Razo L.M., García-Vargas G.G., Valenzuela O.L., Castellanos E.H., Sánchez-Peña L.C., Currier J.M., Drobná Z., Loomis D., Stýblo M. Exposure to arsenic in drinking water is associated with increased prevalence of diabetes: a cross-sectional study in the Zimapán and Lagunera regions in Mexico // *Environmental health: a global access science source*. Aug. 2011 [Internet resource] <http://www.ehjournal.net/content/10/1/73> (Accessed: 04.07.2018).

15. Alissa E.M., Ferns G.A. Heavy Metal Poisoning and Cardiovascular Disease // *Journal of Toxicology*. Sept. 2011 [Internet resource] <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3168898/tool=pubmed> (Accessed: 04.07.2018).

16. Bloom M.S., Fitzgerald E.F., Kim K., Neamtii I., Gurzau E.S. Spontaneous pregnancy loss in humans and exposure to arsenic in drinking water // *International Journal of Hygiene and Environmental* [Internet resource] <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1438463910001161> (Accessed: 04.07.2018).

**Развитие планктонных сообществ
в условиях антропогенной гидротермали**

© 2018. Н. А. Ташлыкова, к. б. н., н. с.,

Е. Ю. Афонина, к. б. н., н. с.,

Институт природных ресурсов экологии и криологии СО РАН,

672014, Россия, г. Чита, ул. Недорезова, 16а,

e-mail: NatTash2005@yandex.ru, kataf@mail.ru

Стандартными гидробиологическими методами изучена планктонная флора и фауна термальной зоны водоёма-охладителя Харанорской ГРЭС (Забайкальский край). В составе фитопланктона отмечено 40 таксонов водорослей, в составе зоопланктона – 25 видов беспозвоночных. В альгоценозе доминировали Chlorophyta, Bacillariophyta и Crysophyta, составляя 80% от общего числа таксонов. В зоопланктоценозе 40% от общего числа видов приходилось на долю Rotifera. Показано, что состав доминирующего комплекса носит сезонный характер. Определены количественные характеристики фито- и зоопланктона. На примере некоторых гидробионтов (водорослей и беспозвоночных) отмечено, что основной реакцией на увеличение термальной нагрузки является смещение и удлинение сроков их развития. Для абиотических параметров определена обратная корреляция температуры поверхностного и придонного слоёв воды с прозрачностью и содержанием нитратов. Для биотических характеристик планктона статистически выявлено, что основными факторами, влияющими на развитие организмов толщи воды антропогенной гидротермали водохранилища, являются температура, катионный и анионный состав вод, а также содержание взвешенных веществ.

Ключевые слова: фитопланктон, зоопланктон, численность, биомасса, антропогенная гидротермаль, метод главных компонент, водоём-охладитель Харанорской ГРЭС.

**Development of plankton communities
in the anthropogenic hydrothermal conditions**

© 2018. N. A. Tashlykova ORCID: 0000-0003-1252-3477,

E. Yu. Afonina ORCID: 0000-0002-4385-7747,

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology

of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,

16a Nedorezova St., Chita, Russia, 672014,

e-mail: NatTash2005@yandex.ru, kataf@mail.ru

An electric power plant induced increase in water temperature substantially affects aqueous medium. Any hydraulic facility zones to be artificially heated and used by power plants may be considered as peculiar “anthropogenic hydrothermal systems”. Interrelation properties of specific abiotic and biotic parameters of such extreme ecosystems shall be studied at large for understanding hydraulic facility ecosystem biological efficiency and trophic status alteration factors. This paper applies to analysis of relations between hydrothermal zone environment factors and basic characteristics of the plankton population in the Kharanorskaya State District Power Station (Trans-Baikal Territory) cooling reservoir. The population of planktonic animals and plants were studied at a thermal zone of the cooling reservoir by using standard hydrobiologic methods for the period of February to October, 2013. Hydrochemical samples were processed at the industrial sanitary laboratory of INTER RAO-Electroenergy JSC, Kharanorskaya SDPS branch using common techniques. It was found that phytoplankton contained 40 taxonomic groups of algae and 25 invertebrate species of animal plankton. Chlorophyta, Bacillariophyta and Crysophyta dominated in algalocenosis amounted to 80% of the total taxonomic groups. As for Rotifera, it dominated in animal plankton cenosis amounted to 40% of the total species. It is demonstrated that the dominated complex varies seasonally. Quantity of phytoplankton and animal plankton has been specified. The algal species diversity has drastically reduced and quality of invertebrate animals has fallen down within the period when water was maximally warmed up since temperature values jumped up and oxygen content come down. With some aquatic organisms (i.e. algae and invertebrate animals) taken as an example, it was found that the offset and extension of organism growth periods induce a primary reaction to particular thermal load increase factors. Inverse temperature correlation was identified at surface and natural water layers to have specific abiotic parameters in relation to clear water and nitrate levels in water. As provided by biotic plankton sampling statistical data, it was found that temperature, cation and anion water composition, as well as suspended solid concentration are the main factors that affect growth of organisms in the anthropogenic water reservoir of the hydraulic facilities.

Keywords: phytoplankton, zooplankton, abundance, biomass, anthropogenic hydrothermal, principal component analysis, cooling reservoir of Kharanorskaya electric power station.

Влияние электростанций различного типа на гидрофизические, гидрохимические параметры, а также биологический режим водохранилищ, на которых они расположены, многосторонне [1–17]. Наиболее заметным изменением водной среды в результате воздействия работы электростанции является увеличение температуры воды. Изучение участков, непосредственно испытывающих влияние сброса подогретых вод, позволило выделить несколько зон, границы которых также в основном определялись по градиенту температуры [3]. Такие участки можно рассматривать в качестве своеобразных «гидротермалей». Данный термин был предложен в работе [18] для обозначения биотопов, возникающих вокруг подводных гидротерм. Во многом аналогичные условия формируются и в континентальных водоёмах на участках сброса подогретых вод с энергетических объектов, прежде всего ТЭС. Эти участки гидросферы можно рассматривать как своеобразную антропогенную гидротермаль [2]. Под термином «антропогенная гидротермаль» понимают любой искусственно подогреваемый участок водного объекта, используемый энергетическими станциями. В таких специфических экосистемах основным антропогенным фактором выступает температура сбросных вод. Этот экзогенный параметр является структурирующим, так как обуславливает сезонную смену видов и их пространственное распределение, определяя скорость протекания жизненных

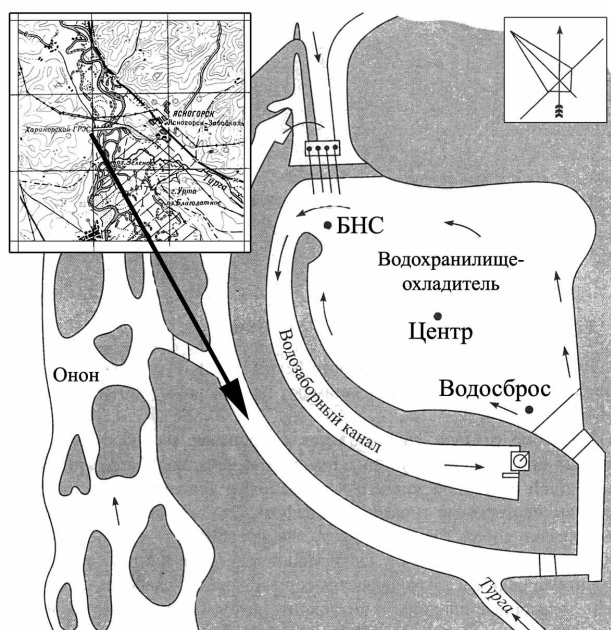
процессов гидробионтов, а также характер воздействия других факторов среды [2].

Цель данной работы – анализ взаимосвязи между факторами среды гидротермальной зоны и основными характеристиками планктона водоёма-охладителя Харанорской ГРЭС.

Материалы и методы исследования

Водоём-охладитель Харанорской ГРЭС – Харанорское водохранилище (далее ХВ) расположен на юге Забайкальского края в Онон-Аргунском степном районе. Водоохранилище образовалось в результате затопления территории водами реки Онон в месте впадения в неё реки Турги и пойменных озёр Зелёное, Благодатное и Улан-Хада. Это водоём наливного типа. В систему водохранилища входят: дренажный канал, водозаборный канал, водосбросной канал (антропогенная гидротермаль) и водоподводящий канал. Заполнение и подпитка водохранилища происходит за счёт подачи воды из реки Онон [5]. Основные гидрологические характеристики водохранилища приведены на рисунке 1.

Антропогенная гидротермаль ХВ представлена водосбросным каналом (на карте водосброс), в который сбрасывается нагретая на гидростанции циркуляционная вода. Канал открытый, железобетонный, с двумя выпусками: один – в водохранилище, другой в реку Турга. Органами рыбоохраны выпуск тёплой



Характеристика, ед. измерения Characteristics, unit	Величина Value
Координаты водоёма Reservoir coordinates	50°51'14" N, 115°40'37" E
Объём, млн км ³ Volume, million km ³	15,6
Площадь, км ² Area, km ²	4,1
Средняя глубина, м Average depth, m	3,8
Максимальная глубина, м Maximum depth, m	5–6
Прозрачность, м Transparency, m	0,6–1,8
Минерализация, мг/л Mineralization, mg/L	340

Рис. 1. Карта-схема и характеристика гидрологических параметров Харанорского водохранилища [5]
Fig. 1. Map-scheme and hydrological characteristics of the Kharanor reservoir [5]

Таблица 1 / Table 1
 Гидрофизические и гидрохимические показатели вод и значения количественных характеристик планктона антропогенной гидротермалы ХВ в феврале-октябре 2013 г. / Hydrophysical and hydrochemical data of water and quantitative characteristics of plankton in anthropogenic hydrothermal of the Kharanor Reservoir. (February-October, 2013)

Дата отбора / Date	Глубина, в м / Depth, m	Прозрачность, в м Transparency, m	Т, °С		pH	O ₂ , мг/л/мг/L	Жесткость общая, в мг-экв./л Total stiffness, mg-eq./L	Цветность, градусы Chromaticity, degrees	NO ₃ ⁻ , мг/л / mg/L	NO ₂ ⁻ , мг/л / mg/L	NH ₄ ⁺ , мг/л / mg/L	PO ₄ ³⁻ , мг/л / mg/L	Средняя численность фитопланктона, в тыс. кл./л / Average phytoplankton abundance, 10 ³ cell/L	Средняя биомасса фитопланктона, в мг/м ³ / Average biomass of phytoplankton, mg/m ³	Количество отмеченных видов Spp. number	Численность зоопланктона, в тыс. экз./м ³ / Density of zooplankton, in 10 ³ ind./m ³	Биомасса зоопланктона, в мг/м ³ / Biomass of zooplankton, mg/m ³	Количество отмеченных видов Spp. number
			поверхность surface	дно / bottom														
20.02	2,2	2,2	7	6,8	7,7	16,6	3	10	0,32	0,005	0,1	0,045	80,98	46,83	28	8,42	208,72	4
18.04	2,4	2,1	10,4	10,4	8,12	12,65	2,6	10	0,223	0,005	0,294	0,071	819,59	551,3	29	48,72	182,99	9
12.06	2,1	1,1	27,1	22	8,25	9,4	3,2	10	0,059	0,003	0,15	0,012	171,54	395,71	40	652,24	1430,4	10
15.08	2,8	0,8	28	25	8,13	8,05	3	15	0,052	0,004	0,14	0,024	1208,91	244,35	20	182,5	1635,29	12
23.10	2,05	1,3	17,5	14	8,62	8,31	2,6	15	0,1	0,0021	0,41	0,051	50,54	18,86	32	101,72	1101,36	6

воды в р. Турга запрещён и в настоящее время закрыт [5].

Исследования гидрофизических параметров и характеристик планктонных организмов (фито-, зоопланктон) в водосбросном канале проводились с февраля по октябрь 2013 г. За фоновый участок была выбрана береговая насосная станция (БНС). Всего за период исследования было отобрано 55 планктонных проб (40 – фитопланктонных, 15 – зоопланктонных).

Обработка гидрохимических проб проводилась в промышленно-санитарной лаборатории ОАО «ИНТЕР РАО-электрогенерация» филиал «Харанорская ГРЭС» по общепринятым методикам [19]. Фитопланктонные пробы отбирали с поверхностного и придонного горизонтов, а также на глубине прозрачности, при помощи батометра Паталаса. Отбор проб зоопланктона проводили тотально сетью Джеди средней модели с конусом из капронового сита диаметром ячеей 0,064 мм. Материал фиксировали 4%-ным раствором формалина. Фитопланктонные пробы, отобранные для определения качественного состава водорослей, фиксировали раствором Люголя с хромовой кислотой [20]. Подготовку фитопланктонных проб проводили осадочным методом. Часть полученной пробы объёмом 0,1 мл просматривали по методу Гензена с помощью счётной пластины [21]. Биомассу фитопланктона определяли по объёму отдельных клеток или колоний водорослей, при этом удельный вес принимали равным единице [20]. Зоопланктон обрабатывали согласно стандартным гидробиологическим методикам [21]. Данные по биомассе зоопланктона получали путём определения индивидуального веса организмов с учётом их размера [22, 23]. Статистический анализ материала проведен с использованием программы XLStat (2017).

Изменения некоторых гидрологических и гидрохимических параметров водосбросного канала приведены в таблице 1.

Результаты и обсуждение

При исследовании антропогенной гидротермалы ХВ особое внимание уделялось температуре воды и её влиянию на другие абиотические факторы. Степень прогрева толщи воды на данном участке в разные сезоны года была неодинакова. Весной средняя температура в водосбросной зоне была выше на 3–5 °С, чем в фоновом участке, летом разница температур составляла 2–6 °С, осенью – 6–7 °С (рис. 2).

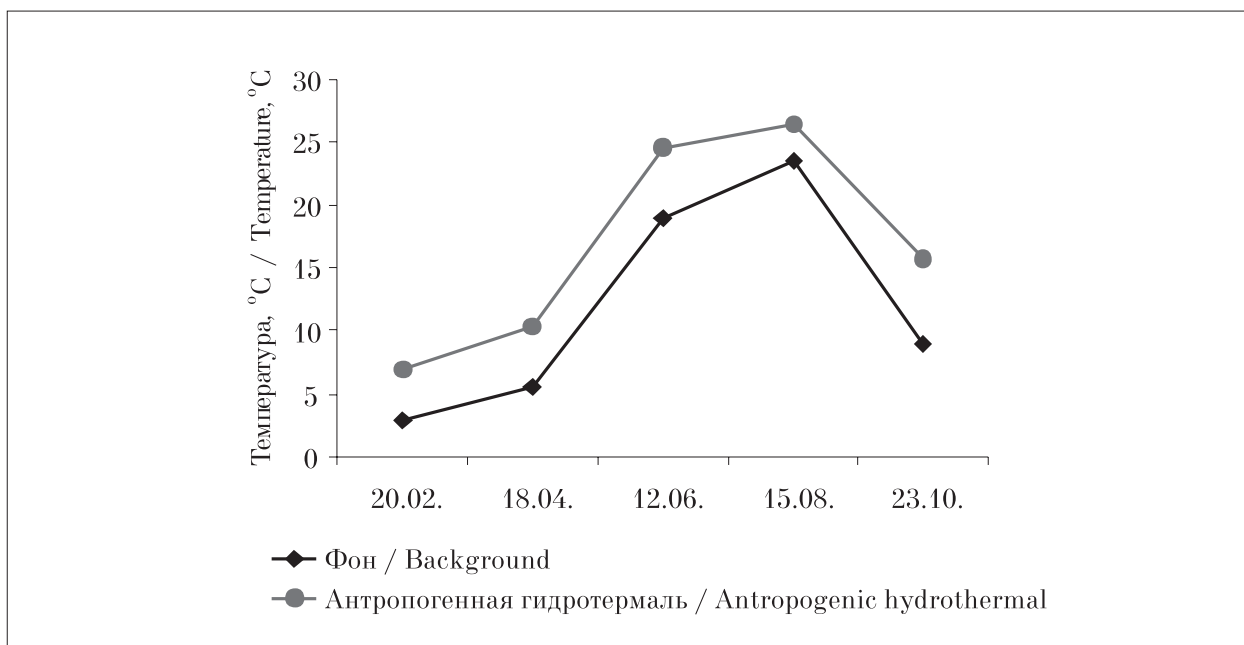


Рис. 2. Изменение средней температуры толщ воды в антропогенной гидротермали и фоновом участке ХВ в 2013 г.
Fig. 2. Change in the average of water in the anthropogenic hydrothermal and fond section of the Kharanor Reservoir in 2013

Отмечена обратная корреляция температуры поверхностного и придонного слоёв воды с прозрачностью ($r = -0,965$, $p = 0,008$ – для температуры поверхности и $r = -0,949$, $p = 0,014$ – для температуры дна), а также с содержанием нитратов ($r = -0,947$, $p = 0,015$; $r = -0,918$, $p = 0,028$), что, вероятно, можно объяснить высоким количеством сестона в толще воды [2]. Других значимых корреляций между температурой и абиотическими параметрами среды гидротермальной зоны ХВ не выявлено.

За период исследования в составе планктона термальной зоны ХВ было выявлено 40 видов, разновидностей и форм планктонных водорослей и 25 таксонов беспозвоночных. В систематическом отношении в фитопланктоне доминировали зелёные, диатомовые и золотистые водоросли (80% от общего числа таксонов), в зоопланктоне – коловратки (более 40%). В планктоне преобладали широко распространённые организмы, которые составляли немногим более 70% от общего числа отмеченных таксонов, на долю голарктов и палеарктов приходилось около 30%. По отношению к температурному фактору большинство отмеченных организмов являются обитателями широкого температурного диапазона.

Как отмечает ряд исследователей [1, 4, 6, 13–17], реакция на увеличение температуры среды проявляется у фитопланктона – в удлинении сроков вегетации и увеличении

биомассы, у беспозвоночных – в удлинении сроков активной жизнедеятельности, увеличении количества генераций и переходе к ацикли. В ХВ состав доминирующего комплекса носил сезонный характер [5]. Для подлёдного планктона было характерно более раннее и обильное развитие хризифитовой водоросли *Chrysococcus cystophorus* Skuja и младшевозрастных стадии *Cyclops vicinus* Uljanin (73–83% от общей численности растительного и животного планктона). По сравнению с водоёмами без термальной нагрузки, преждевременно активизировали своё развитие представители летнего планктона [6]. Уже в июне основными компонентами сообщества в фитопланктоне являлись цианобактерии (*Aphanizomenon flos-aqua* Ralfs ex Bornet & Flahault, виды рода *Oscillatoria* Vaucher ex Gomont), зелёные (виды рода *Pediastrum* Meyen, *Scenedesmus* Meyen, *Monoraphidium* Komárková-Legnerová) и диатомовые водоросли (*Synedra acus* var. *radians* (Kützing) Hustedt, виды рода *Aulacoseira* Thwaites), составлявшие в совокупности 95% от общей численности. В зоопланктоне в этот период обильно развивались коловратка *Kellicottia longispina* (Kellicott) (86% от общей численности) и представители веслоногих ракообразных, на долю которых приходилось более 70% от общей биомассы. В период максимального прогрева вод происходило резкое сокращение видового разнообразия альгосообществ и по-

нижение численности беспозвоночных, что, по всей вероятности, обусловлено максимальными значениями температурного показателя и низкими значениями содержания кислорода в этот период. Среди фототрофов в массе вегетировала цианобактерия *A. flos-aqua* (92% от общей численности), а у беспозвоночных – мелкие формы зоопланктонов: ювенильные стадии *Thermocyclops crassus* (Fischer) (54% по численности и 58% по биомассе) и молодь *Bosmina longirostris* (O.F. Müller) (43 и 40% соответственно). С осенним понижением температуры воды в фитопланктоне продолжили своё развитие цианеи, имеющие более высокий температурный оптимум в водоёмах умеренных широт, однако их численность снижалась до 50% от общего количества фототрофов. Возросла доля зелёных водорослей (до 35%). В зоопланктоценозе преобладали половозрелые особи *B. longirostris*, формирующие 60% всей численности и 67% всей биомассы.

Изменение численности и биомассы водорослей и беспозвоночных планктона водосборного канала ХВ в 2013 г. приведено в таблице 2.

Для определения влияния факторов внешней среды на вариабельность показателей

развития планктона был использован метод главных компонент (Principal Component Analysis, PCA). Анализ позволил выявить два основных фактора, сочетающих ряд определяющих гидрохимических и гидрофизических параметров. Фактор 1, на который приходится 35,76% общей дисперсии, характеризуется тесной положительной связью с температурой воды (поверхность, дно), и тесной отрицательной связью с содержанием кислорода, нитратного и нитритного азота, фосфатов и прозрачностью. Фактор 2, на который приходится 25,92% общей дисперсии, проявляет высокую положительную связь с содержанием кремния, АСПАВами, и отрицательную связь – с содержанием хлоридов, магния и жёсткостью воды. Корреляция основных таксономических групп фито- и зоопланктона с выявленными абиотическими факторами представлена на рисунке 2.

Анализ корреляционных связей количественных показателей фито- и зоопланктона с абиотическими показателями среды, показал, что основными факторами антропогенной гидротермалы ХВ, влияющими на развитие организмов толщи воды, являются температура, катионный и анионный состав вод, а также

Таблица 2 / Table 2

Корреляционные связи показателей фито- и зоопланктона с абиотическими показателями среды в антропогенной гидротермалы Харанорского водохранилища ГРЭС ($p < 0,05$)
Correlation coefficient between biological and environmental variables of the anthropogenic hydrothermal of the thermal station cooling pond Kharanorskaya reservoir ($p < 0.05$)

Показатель Variables	Коэффициент корреляции Correlation coefficient	Показатель Variables	Коэффициент корреляции Correlation coefficient
$T_{s.} - N_{Eug.}$	0,911	$Cu^{2+} - N_{Char}$	0,995
$T_{s.} - B_z$	0,971	$Cu^{2+} - n_{Char}$	0,971
$T_{s.} - n_{cop}$	0,896	$Ca^{2+} - N_{cop}$	0,948
$T_b - N_{cop} / B_{cop}$	0,922 / 0,881	$Ca^{2+} - n_{clad}$	0,935
$T_b - B_z$	0,946	$Ca^{2+} - N_{Char}$	0,966
$T_b - N_{Eug}$	0,944	$Mg^{2+} - n_{Din}$	0,913
$T_b - N_{Char}$	0,886	$NO_3^- - B_z$	-0,943
$H - N_f$	0,957	$NO_3^- - N_{cop}$	-0,986
$H - n_{clad}$	0,921	$NO_2^- - n_{Cyan}$	-0,919
$TR - n_{cop}$	-0,940	$Cl^- - N_{Xant}$	-0,953
$TR - B_z$	-0,995	$Cl^- - n_{Xant}$	-0,953
$SS - N_{diat} / B_{diat}$	0,982 / 0,982	$SO_4^{2-} - n_f$	-0,893
$SS - N_{Chrys} / B_{Chrys}$	0,996 / 0,998	$SO_4^{2-} - n_{diat}$	-0,979
$Col. - N_{clad} / B_{clad}$	0,952 / 0,981	$PO_4^{3-} - B_{cop}$	-0,909
$O_2 - n_{cop}$	-0,979	$PO_4^{3-} - n_{Eug}$	-0,891
$O_2 - N_{clad}$	-0,892	$pH - n_{Char}$	0,987
$ASPAV - N_{Xant}$	0,998	$ASPAV - n_{Xant}$	0,998

содержание взвешенных веществ (табл. 2). Перечисленные параметры обуславливают формирование состава и количественных характеристик растительных и животных организмов толщи воды.

Заключение

Таким образом, согласно полученным результатам, флора и фауна планктона антропогенной гидротермалы формируется преимущественно повсеместно встречающимися аборигенными видами с широким температурным диапазоном. Как и в подогреваемых участках других водоёмов, основной реакцией гидробионтов на увеличение температуры среды является удлинение периодов и сдвиг сроков развития растений и животных толщи воды. В период максимального прогрева отмечается снижение видового разнообразия и количественного развития водорослей и беспозвоночных. Анализ корреляционных связей и вариабельности показателей количественных характеристик фито- и зоопланктона с абиотическими показателями среды показал, что основными факторами, обуславливающими развитие этих групп организмов, являются температура, ионный состав вод и содержание взвешенных веществ.

Литература

1. Кирилов В.В., Зарубина Е.Ю., Митрофанова Е.Ю., Яныгина Л.В., Крылова Е.Н. Биологическая оценка последствий термического загрязнения водоёма-охладителя Беловской ГРЭС // Ползуновский вестник. 2004. № 2. С. 133–141.
2. Лазарева В.И., Минеева Н.М., Жданова С.М. Пространственное распределение планктона в водохранилищах Верхней и Средней Волги в годы с различными термическими условиями // Поволжский экологический журнал. 2012. № 4. С. 394–407.
3. Суздалева А.Л. Унифицированная методика исследования экологического состояния водоёмов-охладителей тепловых и атомных электростанций // Региональная экология. 2000. № 1–2. С. 58–61.
4. Безносос В.Н., Суздалева А.Л. Антропогенная гидротермалы: общая характеристика биотопа и возможная роль в климатогенных изменениях водной биоты // Водные экосистемы и организмы – 3: Мат. научной конф. М.: МАКС Пресс, 2001. С. 48–50.
5. Водоём-охладитель Харанорской ГРЭС и его жизнь. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. С. 3–57.
6. Гидробиология водоёмов-охладителей тепловых и атомных станций Украины / Отв. ред. М.Ф. Поливанная. Киев: Наукова думка, 1991. 191 с.
7. Dunstall T.G., Haymes G.T., Kwik J.K. Influence of a thermal electric generating station on water chemistry and distribution of plankton // Journal of Great Lakes Research. 1985. V. 11. No. 4. P. 530–539.
8. Rajadurai M., Poornima E.H., Narasimhan S.V., Rao V.N.R., Venugopalan P. Phytoplankton growth under temperature stress: Laboratory studies using two diatoms from a tropical coastal power station site // Journal of Thermal Biology. 2005. V. 30. No. 4. P. 299–305.
9. Carpenter E.J., Anderson S.J., Peck B.B. Copepod and chlorophyll a concentrations in receiving waters of a nuclear power station and problems associated with their measurement // Estuarine and Coastal Marine Science. 1974. V. 2. No. 1. P. 83–88.
10. Simpson R.D., Dudaitis A. Changes in the density of zooplankton passing through the cooling system of a power-generating plant // Water Research. 1981. V. 15. No. 1. P. 133–138.
11. Ponomareva Y.A., Ivanova E.A. Ratio between living and dead cells and the size structure of the Yenisei River phytoplankton downstream of the Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station // Contemporary Problems of Ecology. 2016. V. 9. No. 5. P. 582–589.
12. Mallin M.A. The plankton community of an acid blackwater South Carolina power plant impoundment // Hydrobiologia. 1984. V. 112. No. 3. P. 167–177.
13. Suzdaleva A.L. The effect of circulating water masses of nuclear power plants on the distribution of bacterial plankton in cooling ponds // Water Resources. 2001. V. 28. No. 3. P. 317–323.
14. Zębek E. Phytoplankton-nutrient relationships in years with various water levels in the Pasłęka River in the vicinity of the hydroelectric power station (North-east Poland) // Russian Journal of Ecology. 2013. V. 44. No. 6. P. 492–499.
15. Eloranta P.V. Physical and chemical properties of pond waters receiving warm-water effluent from a thermal power plant // Water Research. 1983. V. 17. No. 2. P. 133–140.
16. Srivastava N.K., Ambasht R.S., Shardendu R.K. Effect of thermal power effluents on the community structure and primary production of phytoplankton // Environment International. 1993. V. 19. No. 1. P. 79–90.
17. Poornima E.H., Rajadurai M., Rao T.S., Anupkumar B., Rajadurai M., Rajamohan R., Narasimhan S.V., Rao V.N.R., Venugopalan V.P. Impact of thermal discharge from a tropical coastal power plant on phytoplankton // Journal of Thermal Biology. 2005. V. 30. No. 4. P. 307–316.
18. Филатова З.А. О теплолюбивых сообществах глубоководной донной фауны рифтовых зон Тихого океана // Океанология. 1980. Т. 20. № 3. С. 520–524.
19. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Ленинград: Гидрометеиздат, 1973. 269 с.
20. Садчиков А.П. Методы изучения пресноводного фитопланктона. М.: Университет и школа, 2003. 159 с.

21. Киселев И.А. Планктон морей и континентальных водоёмов: В 2 т. Л.: Наука, 1969. Т. 1. 658 с.

22. Балушкина Е.В., Голубков С.М., Голубков М.С., Литвинчук Л.Ф. Структурно-функциональные характеристики экосистем малых солёных озёр Крыма // Биология внутренних вод. 2007. № 2. С. 11–19.

23. Ruttner-Kolisko A. Suggestions for biomass calculation of plankton rotifers // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. Stuttgart. 1977. No. 8. P. 71–76.

References

1. Kirilov V.V., Zarubina E.Yu., Mitrofanova E.Yu., Yanigina L.V., Krylova E.N. Biological assessment of the consequences of thermal contamination of the reservoir-cooler Belovskaya GRES // Polzunovskiy vestnik. 2004. No. 2. P. 133–141 (in Russian).

2. Lazareva V.I., Mineeva N.M., Zhdanova S.M. Spatial distribution of plankton in reservoirs of the Upper and Middle Volga in years with different thermal conditions // Povolzhskiy ekologicheskiy zhurnal. 2012. No. 4. P. 394–407 (in Russian).

3. Suzdaleva A.L. Unified method to study ecological state of cooling reservoirs of heat and atomic power stations // Regionalnaya ekologiya. 2000. No. 1–2. P. 58–61 (in Russian).

4. Beznosov V.N., Suzdaleva A.L. Anthropogenic hydrothermal: general characteristics of the biotope and possible role in climatogenic changes in aquatic biota // Water ecosystems and organisms – 3: Sbornik materialov nauchnoy konferentsii. 2001. P. 48–50 (in Russian).

5. Kharanorskaya power station cooling pond and his life. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2005. P. 3–57 (in Russian).

6. Hydrobiology of reservoirs-coolers of thermal and nuclear power plants of Ukraine / Ed. M.F. Polivannaya. Kiev: Science. Dumka, 1991. 191 p. (in Russian).

7. Dunstall T.G., Haymes G.T., Kwik J.K. Influence of a thermal electric generating station on water chemistry and distribution of plankton // Journal of Great Lakes Research. 1985. V. 11. No. 4. P. 530–539.

8. Rajadurai M., Poornima E.H., Narasimhan S.V., Rao V.N.R., Venugopalan P. Phytoplankton growth under temperature stress: Laboratory studies using two diatoms from a tropical coastal power station site // Journal of Thermal Biology. 2005. V. 30. No. 4. P. 299–305.

9. Carpenter E.J., Anderson S.J., Peck B.B. Copepod and chlorophyll a concentrations in receiving waters of a nuclear power station and problems associated with their measurement // Estuarine and Coastal Marine Science. 1974. V. 2. No. 1. P. 83–88.

10. Simpson R.D., Dudaitis A. Changes in the density of zooplankton passing through the cooling system of a

power-generating plant // Water Research. 1981. V. 15. No. 1. P. 133–138.

11. Ponomareva Y.A., Ivanova E.A. Ratio between living and dead cells and the size structure of the Yenisei River phytoplankton downstream of the Krasnoyarsk Hydroelectric Power Station // Contemporary Problems of Ecology. 2016. V. 9. No. 5. P. 582–589.

12. Mallin M.A. The plankton community of an acid blackwater South Carolina power plant impoundment // Hydrobiologia. 1984. V. 112. No. 3. P. 167–177.

13. Suzdaleva A.L. The effect of circulating water masses of nuclear power plants on the distribution of bacterial plankton in cooling ponds // Water Resources. 2001. V. 28. No. 3. P. 317–323.

14. Zębek E. Phytoplankton-nutrient relationships in years with various water levels in the Pasłęka River in the vicinity of the hydroelectric power station (North-east Poland) // Russian Journal of Ecology. 2013. V. 44. No. 6. P. 492–499.

15. Eloranta P.V. Physical and chemical properties of pond waters receiving warm-water effluent from a thermal power plant // Water Research. 1983. V. 17. No. 2. P. 133–140.

16. Srivastava N.K., Ambasht R.S., Shardendu R.K. Effect of thermal power effluents on the community structure and primary production of phytoplankton // Environment International. 1993. V. 19. No. 1. P. 79–90.

17. Poornima E.H., Rajadurai M., Rao T.S., Anupkumar B., Rajadurai M., Rajamohan R., Narasimhan S.V., Rao V.N.R., Venugopalan V.P. Impact of thermal discharge from a tropical coastal power plant on phytoplankton // Journal of Thermal Biology. 2005. V. 30. No. 4. P. 307–316.

18. Filatova Z.A. About heat-loving communities of the deep-water bottom fauna of the rift zones of the Pacific Ocean // Okeanologiya. 1980. V. 20. No. 3. P. 520–524 (in Russian).

19. Alekin O.A., Semenov A.D., Skopintsev B.A. Guidelines for the chemical analysis of land waters. Leningrad: Gidrometeoizdat, 1973. 269 p. (in Russian).

20. Sadchikov A.P. The Study Methods of Freshwater Phytoplankton. Moskva: Universitet i shkola, 2003. 159 p. (in Russian).

21. Kiselev I.A. Plankton of the seas and continental reservoirs. Leningrad: Nauka, 1969. V. 1. 658 p. (in Russian).

22. Balushkina E.V., Golubkov S.M., Golubkov M.S., Lytvynchuk L.F. Structural and functional characteristics of small salt lake ecosystems of the Crimea // Biologiya vnutrennikh vod. 2007. No. 2. P. 11–19 (in Russian).

23. Ruttner-Kolisko A. Suggestions for biomass calculation of plankton rotifers // Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. Stuttgart. 1977. No. 8. P. 71–76.

Миграция поллютантов и загрязнение подземных вод при добыче железных руд

© 2018. Ю. А. Бабушкина, аспирант, Н. Н. Назаренко, д. б. н., профессор, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, 454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 69, e-mail: yulianna0891@mail.ru, nnazarenko@hotmail.com

В статье рассмотрена проблема миграции химических поллютантов водной среды и загрязнение подземных вод при добыче железных руд на примере АО «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (Казахстан). Проанализированы пробы подземных вод, отобранные в период 2012–2016 гг., по следующим показателям: рН, содержание сухого остатка и взвешенных веществ, содержание ионов кальция, магния, сульфат-, хлорид-, фосфат-, гидрокарбонат-, нитрат-, нитрит-ионов, азота аммонийного, железа общего, нефтепродуктов, соединений алюминия, свинца, цинка, никеля, кобальта, марганца и бора. Полученные результаты свидетельствуют, что величины концентрации сульфатов, хлоридов, нитратов, нитритов, азота аммонийного, соединений бора, марганца, содержание сухого остатка в подземных водах непосредственно в районе добычи превышают их предельно допустимые значения. При этом за пределами санитарно-защитной зоны предприятия превышения концентраций загрязняющих веществ не обнаружено, что свидетельствует о незначительной миграции поллютантов за пределы санитарно-защитной зоны предприятия.

Ключевые слова: миграция химических загрязнителей, горнодобывающее предприятие, железная руда, техногенное загрязнение, подземные воды.

Migration of pollutants and contamination of groundwater when mining iron ore

© 2018. Yu. A. Babushkina ORCID: 0000-0002-0684-5384, N. N. Nazarenko ORCID: 0000-0002-2425-3649, South Ural State Humanitarian Pedagogical University, 69, Lenina Prospect, Chelyabinsk, Russia, 454080, e-mail: yulianna0891@mail.ru, nnazarenko@hotmail.com

The article considers the problem of migration of chemical pollutants into the aquatic environment of iron ore mining area on the example of JSC “Sokolovsko-Sarbaiskoye Ore-dressing Production Association” (Kazakhstan). The materials of the study where samples of groundwater selected at the plant for the extraction of magnetite ore, on the border of the sanitary protection zone and beyond. Sampling of water was carried out in accordance with Russian State Standard GOST 31861-2012 in the period 2012–2016 years.

Analysis of samples was carried out by an accredited laboratory on such factors as pH, dry matter, suspended matter, calcium, magnesium, sulfates, chlorides, phosphates, bicarbonates, nitrates, nitrites, ammonia nitrogen, total iron, oil, aluminum, lead, zinc, nickel, cobalt, manganese and boron.

The results shows that the magnitude of the concentration of sulfates, chlorides, nitrates, dryness, nitrites, ammonia nitrogen, boron, manganese in underground water directly in the production area exceed their maximum permissible values.

The critical points of impurities were identified such as a lower sump of quarry, upper sump pit and drainage ditch with the highest rates of sulfates, chlorides, nitrates, dryness, nitrites, ammonia nitrogen, boron, calcium, magnesium and bicarbonates.

The main trends of groundwater pollution in the area of the location of the iron ore mining enterprise are revealed. For the vast majority of pollutants, sharp annual fluctuations of indicators are not observed, the level of pollution is stable, and there is no tendency to reduce the level of groundwater pollution.

At the same time, no excess of pollutants was detected outside the sanitary protection zone of the enterprise. This indicates that migration of pollutants beyond the sanitary protection zone of the enterprise is not observed.

Keywords: migration of chemical pollutants, mining enterprise, iron ore, technogenic pollution, groundwater.

Добыча рудных полезных ископаемых является давней человеческой деятельностью, связанной с промышленным развитием и индустриализацией человечества. При этом горнодобывающая деятельность также приводит к очевидным негативным экологическим последствиям, таким, как загрязнение воды, почвы, атмосферного воздуха и изменение ландшафтов [1]. Прямые экологические последствия добычи железных руд достаточно подробно исследованы специалистами-экологами [2–6].

Добывающая промышленность оказывает воздействие на окружающую среду не только непосредственно в месте добычи руд, но может оказывать влияние далеко за их пределами за счёт движения воздушных масс, поверхностных и подземных стоков, постоянных и временных водотоков. Это воздействие связано, прежде всего, с миграцией химических поллютантов, выбрасываемых и сбрасываемых в окружающую среду при добыче руд.

Наличие качественной воды необходимо для жизни, социально-экономического благополучия и безопасности населения. Воду население обычно получает из двух основных природных источников: поверхностных вод, таких как пресные водоёмы, реки, ручьи и подземных вод, таких как скважинная вода и колодезная вода [7, 8]. Горнодобывающая деятельность отрицательно влияет на качество воды за счёт значительных сбросов загрязняющих веществ в виде сточных и дренажных вод [9].

Загрязнённые воды угрожают существованию биотической целостности и, следовательно, препятствуют естественному функционированию природных экосистем. С другой стороны, чистая вода необходима для бытовых и промышленных нужд из-за её многочисленных физических и химических характеристик. В связи с этим, одним из важнейших аспектов оценки экологического состояния территории является определение степени воздействия предприятия по добыче железных руд на качество воды в ближайших источниках водоснабжения.

Поверхностные воды более уязвимы к загрязнению из-за их лёгкой доступности для сброса сточных вод [10, 11]. Профилактика и борьба с загрязнением поверхностных вод должны основываться на достоверной информации о качестве воды и идентификации источников загрязняющих веществ [12, 13]. Оценка же загрязнения подземных вод – более сложное и не всегда доступное мероприятие.

Так, подземные воды инфильтруются и мигрируют через поровые пространства внутри почво-грунтов и горных пород и в процессе миграции реагируют с минералами, образующими почво-грунты и породы [14]. Качество грунтовых вод в любой местности зависит от химического состава водоносного горизонта, через который он мигрирует в соответствии с гидрологическим циклом и направлением потока [15, 16]. Неоспорим факт влияния качества поверхностных вод на подземные воды. Таким образом, в результате непрерывного круговорота в экосистемах происходит миграция загрязняющих веществ в подземные воды. Выявление загрязнения подземных вод в районе горнодобывающих предприятий Северного Казахстана является актуальной задачей, решение которой позволит проследить участие деятельности предприятия по добыче железных руд в миграции химических поллютантов.

Целью настоящей работы является изучение загрязнения подземных вод, выявление динамики этого загрязнения и исследование миграции химических поллютантов в районе расположения Куржункульской промышленной площадки акционерного общества «Соколовско-Сарбайское горно-обогатительное производственное объединение» (далее АО «ССГПО»).

Объекты и методы

Объектами исследования являются подземные воды в районе расположения Куржункульского месторождения магнетитовых руд АО «ССГПО», которое находится в Тарановском районе Костанайской области и представлено карьером по добыче магнетитовых руд и отвалами вмещающих пород. Ближайшими населёнными пунктами являются посёлок Октябрьский (10 км), посёлок Новоильиновка (12 км) и город Лисаковск (12 км). Эксплуатация месторождения началась в 1983 г. В период с 2001 по 2003 гг. его разработка была приостановлена, а с 2004 г. по настоящее время месторождение вновь разрабатывается. Горные работы ведутся открытым способом (карьер) [17].

Месторождение приурочено к центральной части главной железорудной полосы Тургайского железорудного района, в восточном крыле одноимённой синклинали и характеризуется сложным тектоническим строением. Породы нижнего карбона образуют крупную флексурную складку и повсеместно пере-

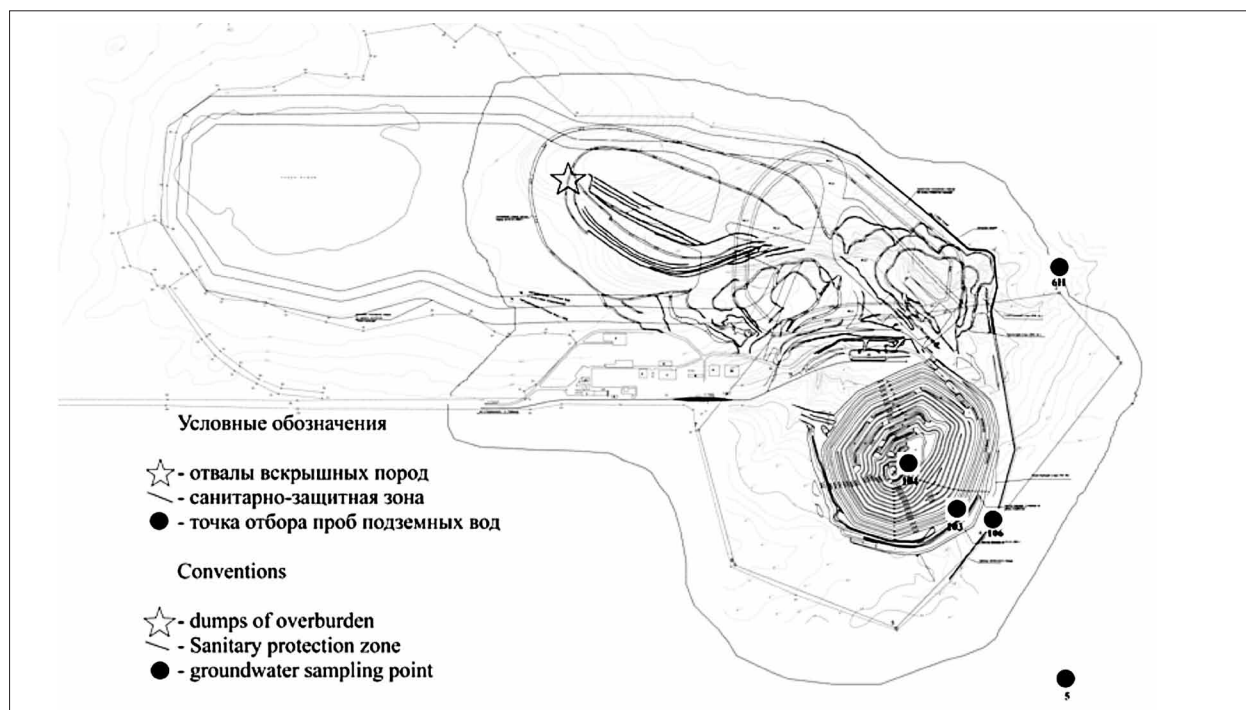


Рис. 1. Карта – схема расположения точек отбора проб в районе исследования
 Fig. 1. Map – layout of the location of sampling points in the study area

крыты рыхлыми отложениями мощностью от 20 до 60 м. Месторождение характеризуется блоковым строением, обусловленным развитием крупных тектонических нарушений. Вскрышные породы представлены глинами, песками, опоками и скальными вулканогенно-осадочными образованиями нижнего палеозоя, среди которых выделяются андезитовые порфириды, в различной степени – метасоматически изменённые и мраморизованные известняки [18].

Факторами, определяющими выбросы и сбросы загрязняющих веществ, являются вскрышные, добычные, буровые и взрывные работы, а также транспортные и ремонтные работы, обслуживание и эксплуатация транспортных средств, погрузочно-разгрузочные работы, дробильный комплекс и другие вспомогательные производства предприятия [19].

Отбор проб подземных вод проводили в период 2012–2016 гг. по ГОСТ 31861-2012 [20]. Участки отбора проб: № 103 – верхний зумпф карьера, № 104 – нижний зумпф карьера, № 106 – водоотводная канава, № 5 – водозаборная скважина за границей санитарно-защитной зоны (рис. 1).

В пробах подземных вод определяли следующие показатели: рН, сухой остаток, взвешенные вещества, содержание катионов кальция и магния, сульфатов, хлоридов, фосфатов, гидрокарбонатов, нитратов,

нитритов, азота аммонийного, железа общего, нефтепродуктов, бора, алюминия и тяжёлых металлов (свинец, цинк, никель, кобальт, марганец). Анализ проб выполняли на базе аккредитованной лаборатории «СевКаз-ГРА Плюс» по утверждённым стандартным методикам. Для полученных показателей выполнена оценка базовых статистических характеристик и проведён дисперсионный анализ показателей по точкам отбора проб и по годам [21]. Все расчёты выполняли в пакете Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Дисперсионный анализ показателей загрязнения подземных вод выявил отсутствие статистически значимых различий между годовыми величинами для подавляющего большинства загрязнителей, что свидетельствует об отсутствии значительных колебаний фильтрации вредных веществ с поверхности, а также их миграции с объектов предприятия. Таким образом, уровень поступления загрязнителей в районе Куржункульского месторождения стабилен без значительных годовых колебаний.

При этом дисперсионный анализ величин загрязнителей по точкам отбора показал статистически значимое различие по таким показателям, как содержание сульфатов, хлоридов,

Таблица 1 / Table 1

Усреднённые показатели загрязнителей в подземных водах района Куржункульского карьера АО «ССГПО» за 2012–2016 гг. / Average values of pollutants in groundwater in the Kurzunkulsky quarry of JSC «SSGPO» for 2012–2016

Средняя концентрация веществ и ионов мг/л / Average concentration of substances and ions mg/L	Участки отбора проб / Sampling sites					ПДК, мг/л MPC, mg/L
	№ 103	№ 104	№ 106	№ 5	№ 6Н	
SO ₄ ²⁻	1280±310	1280±130	980±160	85±13	48±14	500
Cl ⁻	900±60	1240±50	890±40	141±26	1370±39	350
NO ₃ ⁻	106±38	520±90	92±31	4,0±2,0	0,24±0,10	45
Сухой остаток Dry residue	3450±570	4760±250	3020±310	522±20	2370±70	1500
NO ₂ ⁻	0,48±0,11	11,5±2,3	0,42±0,13	0,052±0,020	0,019±0,010	3,3
N-NH ₄ ⁺	0,31±0,20	52±25	0,24±0,10	0,42±0,30	1,53±0,30	2
B	0,66±0,10	1,61±0,20	0,49±0,10	0,18±0,03	0,56±0,10	0,5
Ca ²⁺	224±40	337±35	212±27	30±5	71±4	–
Mg ²⁺	152±32	67±6	136±16	20±2,0	51±6	–
HCO ₃ ⁻	73±17	98±3,0	84±19	155±20	28±5	–

Примечание: * – жирным выделены показатели, превышающие ПДК; – прочерк (–) означает отсутствие установленных ПДК.

Note: indicators that exceed the MPC are bolded; – a dash (–) indicates the absence of the established MPC.

нитратов, сухого остатка, нитритов, азота аммонийного, бора, кальция, магния, гидрокарбонатов. Таким образом, для Куржункульского рудоуправления определяются критические точки загрязнения подземных вод, требующие наиболее серьёзных мероприятий по предотвращению миграции химических поллютантов в подземные воды. Наименьшее содержание большинства показателей загрязняющих веществ (табл. 1) отмечается в точке № 5, затем – № 6Н; наблюдается увеличение показателей в пробах № 106, 103 и 104. Это можно объяснить нахождением исследуемых участков – проба № 104 (нижний зумпф карьера) аккумулирует большинство поллютантов как нижняя точка подземного и поверхностного стока в анализируемой системе мест отбора проб. Точка № 103 расположена выше и наблюдается уменьшение химических веществ за счёт оттока части поллютантов с подземными водами. Наивысшая точка – проба № 106 – характеризуется самым высоким уровнем оттока подземных вод. Таким образом, чётко наблюдается миграция загрязняющих веществ (ЗВ) с верхних водоносных горизонтов в нижние с их накоплением в последних. При этом в пробе, расположенной за пределами санитарно-защитной зоны предприятия, превышения ЗВ не обнаружено. Это свидетельствует о том, что миграции поллютантов за пределы

санитарно-защитной зоны (СЗЗ) предприятия не наблюдается и для подземных вод зона выполняет свои экологические функции буфера загрязняющих веществ.

Сравнение усреднённых по годам показателей загрязняющих подземные воды веществ (табл. 1) с их предельно допустимыми концентрациями (ПДК) [22] для объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения и мест культурно-бытового водопользования выявило критические превышения экологических нормативов для некоторых химических элементов и соединений. Результаты химического анализа показали, что почти для всех проб наблюдается превышение норм ПДК сульфатов в 2–2,6 раз, хлоридов – в 2,5–3,9 раз, боратов – в 1,3–3,2 раза, сухого остатка – в 2,0–3,2 раза. Данное загрязнение подземных вод наиболее вероятно связано с высокой минерализацией сбрасываемых в карьер с дренажом грунтовых вод.

Для нитратов превышение ПДК в подземных водах колеблется в пределах от 2,0 до 11,6 раз, в пробе № 104 нитриты превышают норматив в 3,5 раза, азот аммонийный – в 26,1 раза. Превышение содержания этих ионов в исследуемых образцах предположительно связано с взрывными работами с применением промышленных взрывчатых веществ (порэммит, гранэммит, игданит и др.) на основе

аммиачной селитры, что приводит к попаданию в грунтовые воды соединений азота, приводя к их загрязнению [23].

Исключение составляет проба подземных вод за пределами СЗЗ предприятия, что указывает на отсутствие миграции загрязнителей с подземными водами и на буферную роль СЗЗ, предотвращающей негативное воздействие избыточных концентраций загрязнителей в районе действия предприятия.

Для содержания алюминия дисперсионный анализ показал статистически значимое различие показателей по годам. Нами рассмотрена динамика этого показателя за 2012–2016 гг. (рис. 2). Наблюдается плавный рост концентрации алюминия в подземных водах с 2012 по 2014 гг., резкое повышение в 2015 г. и незначительное снижение в 2016 г. Такая динамика содержания алюминия требует

дополнительного изучения. При сохранении динамики в грунтовых водах в перспективе превышение экологических нормативов не произойдет, т. к. концентрация алюминия ниже ПДК.

Дисперсионный анализ показателей по содержанию марганца, железа, свинца, цинка, никеля, кобальта, взвешенных веществ, фосфатов, нефтепродуктов и pH указывает на отсутствие статистически значимых различий между точками отбора проб и годовыми величинами, а средняя концентрация загрязняющих веществ находится ниже установленных ПДК, кроме марганца (табл. 2). Средняя концентрация марганца превышает ПДК в 5,5 раза. Высокая концентрация марганца, вероятно всего, связана с сульфидной минерализацией и магнетитовыми рудами, которые в процессе окисления образуют водораство-

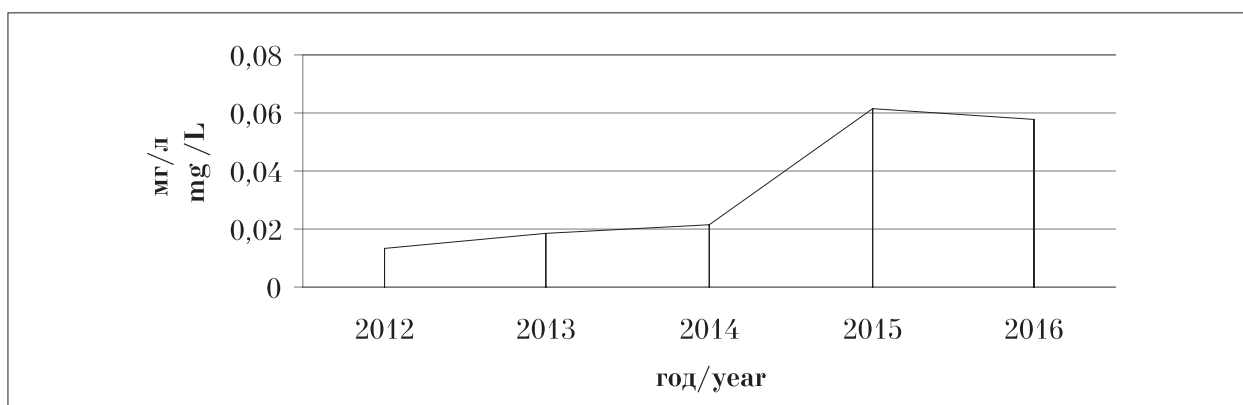


Рис. 2. Динамика содержания алюминия в подземных водах
Fig. 2. Dynamics of aluminum content in groundwater

Таблица 2 / Table 2

Усреднённые показатели загрязнителей в подземных водах района Куржункульского карьера АО «ССГПО» / Average values of pollutants in groundwater in the Kurzunkulsky quarry of JSC «SSGPO»

Название веществ и ионов Name of substances and ions	Средняя концентрация Average concentration	ПДК, мг/л MPC, mg/L
Mn ²⁺	0,55±0,16	0,1
Fe ²⁺	0,26±0,07	0,3
Pb ²⁺	0,0020±0,0005	0,03
Zn ²⁺	0,0055±0,0020	1
Ni ²⁺	0,074±0,020	0,1
Co ²⁺	0,009±0,002	0,1
Взвешенные вещества / Suspended substances	66,3±19,4	–
PO ₄ ³⁻	0,030±0,020	3,5
pH	6,8±0,1	–

Примечание: * – жирным выделены показатели, превышающие ПДК; – прочерк (–) означает отсутствие установленных ПДК.

Note: indicators that exceed the MPC are bolded; – a dash (–) indicates the absence of the established MPC.

римые (подвижные) формы. Усреднённое значение рН = 6,8 единиц свидетельствует о том, что вода является нейтральной.

Заключение

Для подземных вод в районе Куржункульского карьера АО «ССГПО» наблюдается загрязнение (с превышением ПДК) по содержанию сульфатов, хлоридов, сухого остатка, нитратов, нитритов, азота аммонийного, соединений марганца и бора.

Для Куржункульского карьера АО «ССГПО» выявлены точки критического загрязнения, такие как нижний и верхний зумпф карьера и водоотводная канава с наиболее высокими значениями по содержанию сульфатов, хлоридов, нитратов, сухого остатка, нитритов, азота аммонийного, соединения бора, кальция, магния и гидрокарбонатов. Здесь необходимо проводить мероприятия по снижению загрязнения в первую очередь.

Выявлены основные тенденции загрязнения подземных вод в районе расположения предприятия по добыче железных руд. Для подавляющего большинства загрязнителей резких годовых колебаний показателей не отмечается, уровень загрязнения стабильный, тенденции к уменьшению уровня загрязнения подземных вод не наблюдается.

Проведённые исследования показывают, что на горнодобывающем предприятии формируется зона техногенного загрязнения. Однако в пробе, которая отбиралась за пределами санитарно-защитной зоны предприятия, превышения загрязняющих веществ не обнаружено. Это свидетельствует о том, что миграции химических поллютантов за пределы санитарно-защитной зоны предприятия не происходит, и санитарно-защитная зона выполняет свои буферные функции для подземных вод.

Литература

1. Younger P.L. The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making // *Sci. Total Environ.* 1997. No. 194. P. 457–466.
2. Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M. Potential environmental hazard in the mining district of southern Ilesiente (SW Sardinia, Italy) // *J. Geochem. Explor.* 1999. No. 67. P. 417–430.
3. Balistrieri L.S., Box S.E., Bookstrom A.A., Ikramuddin M. Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene mining district // *Environ. Sci. Technol.* 1999. No. 33. P. 3347–3353.

4. Hudson-Edwards K.A., Macklin M.G., Taylor M.P. 2000 years of sediment-borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK // *Hydrol Proc.* 1999. No. 13. P. 1087–1102.
5. Dold B., Fontbote L. A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from Punta del Cobre belt, northern Chile // *Chem Geol.* 2002. No. 189. P. 135–163.
6. Espana J.S., Pamo E.L., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., Baretino D. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications // *Appl Geochem.* 2015. No. 20. P. 1420–1356.
7. Ribeiro L., Kretschmer N., Nascimento J., Buxo A., Rotting T.S., Soto G., Soto M., Oyarzun J., Maturana H., Oyarzun R. Water quality assessment of the mining-impacted Elqui River Basin, Chile // *Mine Water Environ.* 2014. No. 33. P. 165–176.
8. Mendie U. The theory, and practice of clean water production for domestic and industrial use // *The nature of water.* Lagos: Lacto-Medals Publishers, 2005. P. 1–21.
9. Boateng T.K., Opoku F., Acquaaah S.O., Akoto O. Groundwater quality assessment using statistical approach and Water Quality Index in Ejisu-Juaben Municipality, Ghana // *Environ Earth Sci.* 2016. V. 75. 489 p.
10. Howladar M.F., Hasan M.M., Islam S., Shine F.M.M., Quamruzzaman C. Gas blowout impacts on ground water environs around the Tengratila gas field, Chattak, Bangladesh // *J. Water Resour Prot.* 2013. No. 5. P. 164–170.
11. Howladar M.F., Deb P.K., Muzemder A.T.M.S.H., Ahmed M. Evaluation of water resources around Barapukuria Coal Mine Industrial Area, Dinajpur, Bangladesh // *Appl Water Sci.* 2014. No. 4. P. 203–222.
12. Howladar M.F., Deb P.K., Muzemder A.T.M.S.H. Monitoring the underground roadway water quantity and quality for irrigation use around the Barapukuria Coal Mining Industry, Dinajpur, Bangladesh // *Groundw Sustain Dev.* 2017. No. 4. P. 23–34.
13. Simeonov V., Stratis J.A., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece // *Water Res.* 2003. No. 37. P. 4119–4124.
14. Amadi A.N., Nwankwoala H.O., Olasehinde P.I., Okoye N.O., Okunlola I.A., Alkali Y.B. Investigation of aquifer quality in Bonny Island, Eastern Niger Delta, Nigeria using geophysical and geochemical techniques // *J. Emerg Trends Eng Appl Sci.* 2012. No. 3 (1). P. 180–184.
15. Amadi A.N., Yisa J., Okoye N.O., Okunlola I.A. Multivariate statistical evaluation of the hydrochemical facies in Aba, Southeastern Nigeria // *Int. J. Biol Phys Sci.* 2010. No. 15 (3). P. 326–337.
16. Offodile M.E. The occurrence and exploitation of groundwater in Nigeria basement rocks // *J. Min Geol.* 1983. No. 2. P. 131–146.
17. Попов В.А., Епанчинцев С.Г. Двойники прорастания магнетита в рудах Куржункульского месторождения (Казахстан) // *Новые данные о минералах.* 2010. Вып. 45. 149 с.
18. Экологический атлас Костанайской области. Костанай: ОАО «Комплексная геолого-экологическая экспедиция», 2004. 50 с.

19. Иванов С.Л., Убисова К.М., Ахтямова Д.В. Проект предельно-допустимых выбросов (ПДВ) загрязняющих веществ в атмосферу для Куржункульской промышленной площадки. Костанай: ТОО «НПК ЭкоУмит», 2013. 242 с.

20. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2013. 35 с.

21. Пузаченко Ю.Г. Математические методы в экологических и географических исследованиях. М.: Академия, 2004. 416 с.

22. Приказ Министра национальной экономики Республики Казахстан от 16 марта 2015 года № 209. Об утверждении Санитарных правил «Санитарно-эпидемиологические требования к водоемным объектам, местам водозабора для хозяйственно-питьевых целей, хозяйственно-питьевому водоснабжению и местам культурно-бытового водопользования и безопасности водных объектов». Астана: РГП на ПХВ Республиканский центр правовой информации Министерства юстиции Республики Казахстан, 2015. 139 с.

23. Хохряков А.В., Студенок А.Г., Студенок Г.А. Исследование процессов формирования химического загрязнения дренажных вод соединениями азота на примере карьера крупного горного предприятия // Известия Уральского государственного горного университета. 2016. № 4 (44). С. 35–37.

References

1. Younger P.L. The longevity of mine water pollution: a basis for decision-making // *Sci. Total Environ.* 1997. No. 194. P. 457–466.

2. Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesias (SW Sardinia, Italy) // *J. Geochem. Explor.* 1999. No. 67 P. 417–430.

3. Balistrieri L.S., Box S.E., Bookstrom A.A., Ikramuddin M. Assessing the influence of reacting pyrite and carbonate minerals on the geochemistry of drainage in the Coeur d'Alene mining district // *Environ. Sci. Technol.* 1999. No. 33. P. 3347–3353.

4. Hudson-Edwards K.A., Macklin M.G., Taylor M.P. 2000 years of sediment-borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK // *Hydrol Proc.* 1999. No. 13. P. 1087–1102.

5. Dold B., Fontbote L., A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from Punta del Cobre belt, northern Chile // *Chem Geol.* 2002. No. 189. P. 135–163.

6. Espana J.S., Pamo E.L., Santofimia E., Aduvire O., Reyes J., Baretino D., Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (Odiel river watershed, Huelva SW Spain): geochemistry, mineralogy and environmental implications // *Appl Geochem.* 2015. No. 20. P. 1420–1356.

7. Ribeiro L., Kretschmer N., Nascimento J., Buxo A., Rotting T.S., Soto G., Soto M., Oyarzun J., Maturana H., Oyarzun R. Water quality assessment of the mining-impacted Elqui River Basin, Chile // *Mine Water Environ.* 2014. No. 33. P. 165–176.

8. Mendie U. The theory and practice of clean water production for domestic and industrial use // *The nature of water.* Lagos: Lacto-Medals Publishers, 2005. P. 1–21.

9. Boateng T.K., Opoku F., Acquah S.O., Akoto O. Groundwater quality assessment using statistical approach and Water Quality Index in Ejisu-Juaben Municipality, Ghana // *Environ Earth Sci.* 2016. V. 75. 489 p.

10. Howladar M.F., Hasan M.M., Islam S., Shine F.M.M., Quamruzzaman C. Gas blowout impacts on ground water environments around the Tengratila gas field, Chattak, Bangla-desh // *J. Water Resour Prot.* 2013. No. 5. P. 164–170.

11. Howladar M.F., Deb P.K., Muzemder A.T.M.S.H., Ahmed M. Evaluation of water resources around Barapukuria Coal Mine Industrial Area, Dinajpur, Bangladesh // *Appl Water Sci.* 2014. No. 4. P. 203–222.

12. Howladar M.F., Deb P.K., Muzemder A.T.M.S.H. Monitoring the underground roadway water quantity and quality for irrigation use around the Barapukuria Coal Mining Industry, Dinajpur, Bangladesh // *Groundw Sustain Dev.* 2017. No. 4. P. 23–34.

13. Simeonov V., Stratis J.A., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece // *Water Res.* 2003. No. 37. P. 4119–4124.

14. Amadi A.N., Nwankwoala H.O., Olasehinde P.I., Okoye N.O., Okunlola I.A., Alkali Y.B. Investigation of aquifer quality in Bonny Island, Eastern Niger Delta, Nigeria using geophysical and geochemical techniques // *J. Emerg Trends Eng Appl Sci.* 2012. No. 3 (1). P. 180–184.

15. Amadi A.N., Yisa J., Okoye N.O., Okunlola I.A. Multivariate statistical evaluation of the hydrochemical facies in Aba, Southeastern Nigeria // *Int. J. Biol Phys Sci.* 2010. No. 15 (3). P. 326–337.

16. Offodile M.E. The occurrence and exploitation of groundwater in Nigeria basement rocks // *J. Min. Geol.* 1983. No. 2. P. 131–146.

17. Popov V.A., Epanchintsev S.G. Twins of Magnetite Sprouting in the Ores of the Kurzunkul Deposit (Kazakhstan) // *Novyye dannyye o mineralakh.* 2010. V. 45. 149 p. (in Russian).

18. Ecological atlas of the Kostanay region. Kostanay: Kompleksnaya geologo-ekologicheskaya ekspeditsiya, 2004. 50 p. (in Russian).

19. Ivanov S.L., Ubisova K.M., Akhtyamova D.V. The project of maximum permissible emissions (MPE) of pollutants into the atmosphere for the Kurzunkul industrial site. Kostanay: LLP “NPK EkoUmit”, 2013. 242 p. (in Russian).

20. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб. Москва: Стандартинформ, 2013. 35 с. (in Russian).

21. Пузаченко Ю.Г. Математические методы в экологических и географических исследованиях. Москва: Академия, 2004. 416 с. (in Russian).

22. Order of the Minister of National Economy of the Republic of Kazakhstan of March 16, 2015, No. 209. On Approval of the Sanitary Regulations “Sanitary and epidemiological requirements for water sources, water intake points for household and drinking purposes, domestic and drinking water supply and places of cultural and household water use and safety of water objects”. Astana: RGP na PKhV Respublikanskiy tsentr pravovoy informatsii Ministerstva yustitsii Respubliki Kazakhstan, 2015. 139 p. (in Russian).

23. Khokhryakov A.V., Studenok A.G., Studenok G.A. Study of the processes of formation of chemical contamination of drainage waters by nitrogen compounds on the example of a quarry of a large mining enterprise // *Izvestiya Uralskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta.* 2016. No. 4 (44). P. 35–37 (in Russian).

Anthropogenic adaptation of reproductive biology of conditional-synanthropic birds

© 2018. Leszek Kuchar¹ ORCID: 0000-0002-4157-0910,
E. S. Ivanov² ORCID: 0000-0002-2390-1026, A. V. Baranovskiy³ ORCID: 0000-0002-7936-6835,
D. V. Vinogradov⁴ ORCID: 0000-0003-2017-1491, Jacek Leśny⁵ ORCID: 0000-0002-0681-6225,
A.V. Schur⁶ ORCID: 0000-0002-9558-7005,

¹ University of Environmental and Life Sciences,
53 Grunwaldzka St., Wrocław, Poland, PL-50357,

² Ryazan State University Named after S.A. Esenin,
46 Freedom St., Ryazan, Russia, 390000,

³ Modern Technical University,
35 A Novoselov St., Ryazan, Russia, 390048,

⁴ Ryazan State Agrotechnological University
named after P. A. Kostychev,
1 Kostycheva St., Ryazan, Russia, 390044,

⁵ Poznań University of Life Sciences,
94 Piątkowska St., Poznań, Poland, 60-049,

⁶ Belorussian-Russian University,
43 Prospect of the World, Mogilev, Republic of Belarus, 212000,

e-mail: leszek.kuchar@gmail.com, e52.ivanov@yandex.ru, oldvulpes@yandex.ru,
vdvrzn@mail.ru, jacek.lesny@up.poznan.pl, shchur@yandex.ru

The article is devoted to studying mechanisms of synanthropization and ecological segregation of birds in anthropogenic landscapes. The paper presents data on the adaptability of the anthropogenic specifics of nesting behavior of the spotted flycatcher, a conditional-synanthropic bird species. This species is generally liable synanthropization, however, it does not occur in the most urbanized parts of the cities, preferring moderately modified habitats. It is shown that anthropogenic landscape contributes to the formation of new forms of birds' behavior, which are a response to the environment. But not all of these forms are adaptive and some are peculiar ecological traps. Such peculiarities of behavior do not increase, but even decrease the reproductive success of birds, which is not always easy to establish, because as a whole the results of the synanthropic population breeding may be higher than in the wild, due to different intensity of the influence of the limiting factors of the environment.

Data on the analysis of nesting and reproductive success of wild and synanthropic populations are presented.

It is pointed out that the spotted flycatcher has specific main reproductive parameters in the anthropogenic landscape, which is the result of the reaction of birds to the features of synanthropic ecosystems and the unequal effect of the same environmental factors on them in natural and anthropogenic biocenoses. It manifests itself primarily in changing the time of the reproductive period and the widespread use of anthropogenic bases for nests fastening. There is also a higher reproductive success in the anthropogenic landscape, which we associate with more favorable microclimate and the ratio of specialized and non-specialized predators (prevalence of the latter), different than in nature.

Keywords: adaptation, birds' segregation, ecosystems, nesting, ecology, spotted flycatcher, population.

УДК 598.8; 591.5

Антропогенные адаптации репродуктивной биологии условно-синантропных птиц

© 2018. Л. Кучар¹, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
А. В. Барановский², к. б. н., доцент,
Е. С. Иванов³, д. с.-х. н., профессор, зав. кафедрой,
Д. В. Виноградов⁴, д. б. н., профессор, зав. кафедрой,
Я. Лесны⁵, д. б. н., профессор,
А. В. Щур⁶, д. б. н., зав. кафедрой,

¹ Университет экологии и наук о жизни,
PL-50357, Польша, г. Вроцлав, ул. Грюнвальдская, 53,

²Современный технический университет,
390048, Россия, г. Рязань, ул. Новоселов, 35 А,

³Рязанский государственный университет им. С. А. Есенина,
390000, Россия, г. Рязань, ул. Свободы, 46,

⁴Рязанский государственный агротехнологический университет им. П. А. Костычева»,
390010, Россия, г. Рязань, ул. Костычева, 1,

⁵Познанский университет наук о жизни,
60-049, Польша, г. Познань, ул. Пятковская, 94,

⁶Белорусско-Российский университет,
212000, Республика Беларусь, г. Могилев, Проспект Мира, 43,
e-mail: leszek.kuchar@gmail.com,

e52.ivanov@yandex.ru, oldvulpes@yandex.ru, vdvrzn@mail.ru,
jacek.lesny@up.poznan.pl, shchur@yandex.ru

Статья посвящена исследованию механизмов синантропизации и экологической сегрегации птиц в антропогенных ландшафтах. В работе представлены данные об адаптивности антропогенной специфики гнездового поведения у серой мухоловки, условно-синантропного вида птиц. Этот вид повсеместно проявляет склонность к синантропизации, однако в наиболее урбанизированных частях городов практически не встречается, предпочитая умеренно преобразованные местообитания. Показано, что антропогенный ландшафт способствует формированию у птиц новых форм поведения, которые являются ответом на особенности среды, однако не все из этих форм адаптивны, некоторые представляют собой своеобразные экологические ловушки. Такие особенности поведения не повышают, а даже снижают репродуктивный потенциал птиц, что не всегда просто установить, поскольку в целом результаты размножения синантропной популяции могут оказаться выше, чем у дикой, за счёт иной интенсивности воздействия лимитирующих факторов среды.

Представлены данные анализа особенностей гнездования и репродуктивного успеха диких и синантропных популяций. Отмечается, что у серой мухоловки в антропогенном ландшафте существует специфика всех основных репродуктивных показателей, которая представляет собой результат реакции птиц на особенности синантропных экосистем и неравнозначного воздействия на них одних и тех же факторов среды в условиях природных и антропогенных биоценозов. Она проявляется в первую очередь в изменении сроков репродуктивного периода, а также широким использованием антропогенных оснований для закрепления гнёзд. Отмечен также более высокий репродуктивный успех в антропогенном ландшафте, что мы связываем с более благоприятным для птиц микроклиматом, и иным, чем в природе, соотношением специализированных и неспециализированных хищников (преобладанием последних).

Ключевые слова: адаптация, сегрегация птиц, биоценоз, гнездование, экология, серая мухоловка, популяция.

The questions of birds' synanthropization are of great theoretical and practical significance, since birds are one of the most important components of urban biocenoses [1]. In anthropogenic habitats, birds usually have differences in the ecology of nesting from natural populations of the same species [1, 2, 3–6], which are usually regarded as evidence of synanthropization [7, 8]. Some of them are highly effective adaptations to habitat in anthropogenic landscape and human presence, others are non-adaptive reactions to certain features of anthropogenic landscape. The question of the adaptability and interconnection of these features often remains open, since even non-adaptive forms of nesting behavior can be accompanied by some increase in reproductive success due to unrelated factors. The reverse situation is equally common.

It is believed that the degree of nest security is of primary importance for birds in anthropogenic landscapes. One of the manifestations of this change is an increase in the height of the

nest location as the gradient of synanthropization [9, 10]. Reproduction of openly-nesting birds in cities is inefficient due to the destruction of nests by humans and unspecialized predators [8, 9, 11].

All changes of those species nesting characterized by its anthropogenic specificity include peculiarities of nest placement, the time change of the reproductive period and the specific behavior in nesting time (primarily providing birds' spacing and protection from predators and humans). At the same time, anthropogenic changes in nesting behavior can be adaptive, neutral, or non-adaptive.

Purpose the aim of our work was to study the adaptability of anthropogenic specificity of nesting behavior of the spotted flycatcher (*Muscicapa striata*), having a broad norm of reaction for this aspect of biology.

The tasks of the work included comparative analysis of nesting and reproductive success and identification of nesting specifics of urban populations and their adaptability.

Material and methods

In 2000–2017 we investigated the specifics of the reproductive biology of the spotted flycatcher in natural and anthropogenic stations of Ryazan Oblast.

Studying the nest biology of flycatchers was carried out according to generally accepted methods [12]. Taking into account the height and type of nest location, the number of eggs in full egg deposition, reproductive success (% of abandoned nests of the number of eggs), the availability of nests for humans, and the causes of complete or partial death of nestlings in nests. The indicator of the nests' visibility was estimated according to the author's method, based on taking into account the method of their detection by researchers and the possibility of finding these nests by several "ordinary" people, i. e. nonspecialists in the field of ornithology, with their target search [13]. 161 nests were detected and examined.

All the received data were nominally subdivided into materials on natural biotopes (remote and suburban forests, and a forest park or a large suburban forest area) and anthropogenic stations (small intraurban parks and forest plantations, dacha communities and residential landscape). Materials for each group of stations were processed separately.

Results and discussion

The spotted flycatcher is distinguished by extreme flexibility of nesting. It can live both on trees and on human buildings, relatively in the open or in various niches of the substrate [4, 9, 10, 14]. All these bases nests are at different height and provide unequal opportunities for camouflage. The population dynamics of the species under study is characteristic of birds with a relatively low potential for synantropization. For example, the number of spotted flycatchers in cities of the Republic of Poland in the past 25 years is constantly decreasing.

The same is true for most of Europe as a whole [15]. In our opinion, this may be due to the imperfection of adaptation of the species to the conditions of the anthropogenic landscape, when at low degree of its transformation there is some increase in reproductive success and in a case with high degree the conditions become unfavorable.

Nests masking and nesting height

One of the displays of changing the nesting stereotype in the anthropogenic landscape is an increase in the height of the nest as far as the gradient of synantropization. Its effect on nesting in the anthropogenic landscape is highly contradictory. In our opinion, the direction of this influence is determined by two main factors:

1. If nests go out as the altitude of their location increases from the height interval of easy accessibility for humans.
2. If the growth of nesting height is accompanied by deterioration of nest masking.

According to the first of these factors, three options are possible. In the first case, nests in natural habitats are easily accessible to humans in height (i.e., it is possible to reach the nest by hand while standing on the ground; for a man of average height, this is about 2.2 m, maximum 2.5 m), and they become inaccessible in anthropogenic landscapes. In the second case nests are located much higher than the height easily accessible to humans both in natural and anthropogenic landscapes. The third case is characterized by nests below 2.5 m in both types of stations and although the nesting height in anthropogenic landscapes also increases, but it is not enough to make nests hard to reach. Obviously, only the first option can be adaptive (we mean adaptation to the anthropogenic press).

In terms of accessibility for humans, we divided all the nests into four categories [13]. Table 1 presents the data on the average altitude of nests of the spotted flycatcher in natural and anthropogenic landscapes, the degree of nests

Table 1

Nesting height of the spotted flycatcher in natural and anthropogenic stations

Parameters	Anthropogenic landscape	Natural stations
Nesting altitude, m	3.00±1.91 ¹ (0.4–8.5)	2.90±1.44 (0.6–7.5)
Ratio of light-, medium-, hard-to-reach and inaccessible to human nests, %	48.65/10.81/ 29.73/10.81	46.55/30.17/ 7.76/15.52
Reproductive success, %	68.0	63.8

Note: ¹ – The ± sign indicates the expected variation in the values of the measured parameter.

Table 2

Features of reproductive success in easily discernible and disguised nests of the spotted flycatcher in natural and anthropogenic stations

Parameters	Natural stations		Anthropogenic stations	
	Easily discernible nests	Other nests	Easily discernible nests	Other nests
Fraction, %	25.2	74.8	12.8	87.2
Height, m	2.6±1.0 (1.2–5.0)	3.0±1.6 (0.6–7.5)	3.3±2.0 (1.7–8.5)	3.0±1.9 (0.4–6.5)
Reproductive success, %	48.1	68.7	59.6	70.8
Reproductive success in unravaged nests, %	88.6	85.8	71.8	94.6
Clutch of eggs size, specimen	4.5±1.1	4.5±1.1	4.7±0.7	4.8±0.6
Fraction of ravaged nests, %	46.7	21.3	60.0	20.6

availability and reproductive success (abstracting in this case from the fact that changes of the latter may be a consequence of other factors).

The second factor is the connection between nesting height and degree of masking that can be illustrated by the ratio of easily visible and other nests, the nature of the connection between visibility and availability of nests and the difference of reproductive success in easily visible and other nests.

We consider nests' visibility as a "relatively subjective" parameter. As visibility of nests for different people can be opposite, we believe it is correct to assess the visibility of nests not mechanically, due to the presence of obstacles between the nest and the observer, but on the basis of the possibilities and methods of their detection by the man [13].

A comparative analysis of data on natural and anthropogenic habitats showed that in the first one the distribution of nests by categories of visibility and accessibility for a person had more often some link with parameters of reproductive success than in the second one (Table 2).

The dynamics of the same parameter, for example, reproductive success depending on the height of the nest, in natural and residential settings can vary right up to the opposite.

As the anthropogenic impact pressure increases, the proportion of well camouflaged nests increases (by almost 13%). In this case, it seems that camouflage is different from that in nature. If in natural habitats the average height of easily visible nests is lower than well camouflaged, then in the anthropogenic landscape the inverse ratio of altitudes is observed. Thus, less visibility for a person is achieved not by increasing the height of their location, but by camouflage peculiarities. In both natural and anthropogenic landscapes, the most noticeable

nests are primarily ruined. Among unravaged nests in anthropogenic habitats, reproductive success is also higher in well-camouflaged ones, perhaps because of their better protection not only from predators, but also from climatic factors. In natural forests, these parameters are almost identical, with a slight advantage of easily visible nests. Probably, the specific character of the urban microclimate proves to be sufficient for shifting the selection from an open location (in our opinion, it provides better ventilation and drying out after rains) to a more closed one. The pressure of predators in both types of stations is aimed at selecting the most disguised nests. In general, reproductive success, that is more obvious with visible nests, increases in both categories of nests when transferring from natural stations to anthropogenic ones.

It is obvious that in nature birds are able to take into account the relative intensity of different threatening factors for their offspring. And as to confront each of them a specific method of nesting is necessary, birds try to choose the best placement of the nest. Therefore, in general, those nesting methods, which are accompanied by an increased risk of death of the offspring, are less common, although there is a possibility of individual success in such nests. Polymorphism of the population in general is probably maintained by the ratios of various risk factors in different habitats and even at different areas of the same structure habitats. In the anthropogenic landscape birds' ability to assess the risk of each type of nesting is much smaller, so this ratio is more like random.

Duration of the reproductive period

In regard to the causes of this phenomenon, researchers have no common opinion. It is well known that the urban climats is warmer than

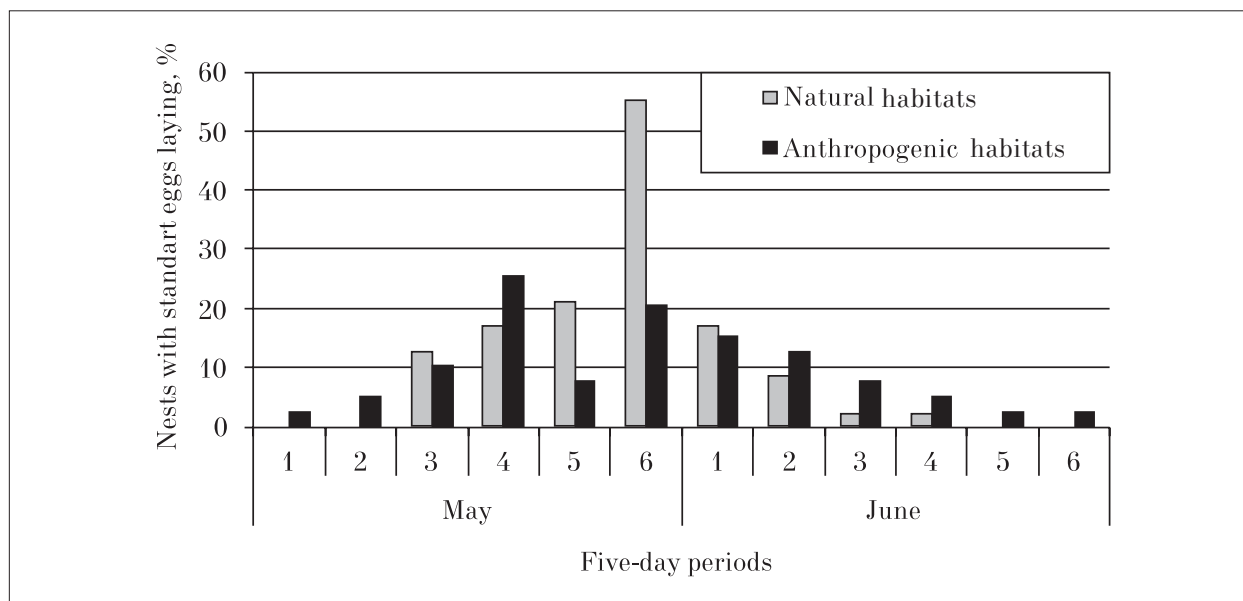


Fig. Dynamics of reproductive period of the spotted flycatcher in natural and anthropogenic stations

Table 3

Dynamics of the success of reproduction (juvenile from laid eggs, %) of the spotted flycatcher depending on the time of egg laying (2010–2017)

Egg laying time	Natural stations	Anthropogenic stations
2 first five-day periods	100.0	84.8
Nests with laying, started during the period of mass egg laying	57.8	65.2
3 last five-day periods	18.8	28.6

that of zonal landscapes. At the same time, there are data that an increase in average temperatures of only 1–2 degrees is accompanied by significant rearrangements in the population structure of the fauna, not to mention phenology. It was noted that on non-urbanized territories the date of various phenological phenomena, including those related to birds, over the last century (warming by different estimates and for different regions by 0.5–2.0 degrees) shifted by 2–17 days [16]. Taking into account that the temperature in Ryazan’s residential areas may be 2–5 degrees higher than that in the suburbs, depending on the strength of the wind, it is obvious that the climate of urban areas is close to the characteristic one for zonal landscapes in the more southern regions. Therefore, an earlier start of nesting in cities can be explained by a climatic factor. It can also contribute to the features of resource availability, artificial lighting, “heated” shelters for overnight stops and nesting, as well as the presence of microclimatic mosaic (warming and protection from the wind of the wall space of buildings of the southern exposition).

Figure presents the start time of the spotted flycatcher’s laying in natural and anthropogenic landscapes. Beginning of egg laying in synanthropic populations is two five-day periods earlier than in natural ones, and lasts also for two five-day periods longer. The peak of laying falls on the fourth five-day period of May, then, after some decline in the fifth five-day period, on the sixth five-day period of this month. Probably, the second peak is associated with additional laying instead of the dead. In nature the peak of egg laying falls on the last five days of May (more than 55% of nests). Thus, in a case of one normal laying a season (two successful reproductive cycles were observed only once), the reproductive period in anthropogenic stations turns out to be substantially longer (two decades more), and the time of the laying start is more uniform. This cannot be explained by a large number of repeated laying instead of dead nests, since the loss of nests in the anthropogenic landscape is like that in the natural landscape. On the other hand, the uniform distribution of nests by reproduction time is more favorable for the population in terms of avoiding dangerous weather factors,

which can largely determine the reproductive success of spotted flycatchers [14, 17].

Analysis of the data obtained reveals two main regularities:

1. The duration of the reproductive period of the spotted flycatcher in the anthropogenic habitats is greater than in the natural ones. This is due to the earlier beginning of reproduction and its late finish.

A longer breeding period in anthropogenic habitats is determined by the more frequent devastation of nests, and, accordingly, by numerous attempts of re-nesting [2, 9]. In our opinion, this is not so at least in regard to Ryazan. In small parks and residential landscapes, reproductive success was close to that in suburban forests and large marginal parks, and it was significantly higher in undamaged nests. Therefore, repeated laying is more common in the latter, i.e. the inverse of the regularity described in the literature is observed. However, even so, the duration of the reproductive period in anthropogenic habitats is longer.

2. Besides the differences in time of the beginning and end of nesting in natural and anthropogenic habitats, the frequency distribution within this interval reveals some marked specifics. The diagram of the beginning of the laying in the man-made habitats is more gentle, which reflects a more even distribution of the started laying for five-day periods. The specifics of the dynamics of the beginning of nesting (as well as the distribution of clutches in the number of eggs, nests altitude, etc.) in anthropogenic habitats may be associated with a different quality of individuals in the population of nesting birds [9]. In our opinion, the specifics of the anthropogenic stations themselves is of paramount importance. Mutual differences of small parks, wastelands and different types of residential landscapes are much more significant than those for natural stations. Therefore, the parameters of nesting biology at each site are also different, and when data are combined for all anthropogenic habitats, the impression is generally very variable. The analysis of the data for each micro tract separately is extremely difficult because of the small number of nesting individuals.

The question arises whether the change in the timing of reproduction should be considered the adaptation of birds to the anthropogenic landscape. From previous publications it is known that the contribution of early broods to the reproduction of the population is much higher than the late ones. Besides, adult birds with a longer reproductive cycle are characterized

by increased mortality in the post-reproductive period [6, 18–21]. Therefore, the prolongation of the reproductive period towards its end probably does not contribute to the reproductive success of the population as a whole. This is especially important for such birds as the spotted flycatcher, which is characterized by complex forage behavior, which can only be mastered by the young ones for a long time, during which they stay close to their parents [3]. According to our observations, the share of ovules and dead embryos is large in late nests [13]. Non-hatching of chicks from half or more eggs in late laying is quite common for all species studied by us. The reproductive success of the spotted flycatcher in nests, where egg laying began during the last three five-day periods ($n = 7$), was only 25.9%, while on average 64.5%. Early clutches ($n = 5$), postponed in the first two five-day periods of the reproductive period, were 100% successful.

In natural habitats, the reproductive success naturally decreases from the beginning to the end of the reproductive period. Within the city the dynamics of birds' reproductive success depending on the start of laying is similar to the natural one.

Conclusions

The obtained data show that the spotted flycatcher in the anthropogenic landscape has specific main reproductive parameters, which is the result of the reaction of birds to the peculiarities of synanthropic ecosystems and the unequal impact of the same environmental factors on them in natural and anthropogenic ecosystems. A similar phenomenon was previously found in all birds studied in this respect, even having no associations with elements of the anthropogenic landscape. In the case of the spotted flycatcher, this is manifested primarily in the change in the timing of the reproductive period, as well as in the widespread use of anthropogenic bases to fasten nests. There is also a higher reproductive success in the anthropogenic landscape, which we associate with a microclimate more favorable for birds, and the ratio of specialized and non-specialized predators (prevalence of the latter), different than in nature.

References

1. Tuarmenskiy V.V., Ivanov E.S., Baranovskiy A.V. The development of aesthetic ornithology as a factor determining the knowledge of birds' population and the efficiency of nature protection measures // Proble-

- my regionalnoy ekologii. 2015. No. 4. P. 25–29 (in Russian).
2. Chaplygina A.B., Savynska N.O. Nesting characteristics of the Spotted Flycatcher (*Muscicapa striata* Pallas.) in a recreation zone of the National Natural Park “Homilshanski Forests” // Branta: Sbornik nauchnykh trudov Azovo-Chernomorskoy ornitologicheskoy stantsii. 2012. No. 15. P. 35–45 (in Ukrainian).
 3. Davies N.B. Parental care and the transition to independent feeding in the young spotter flycatcher (*Muscicapa striata*) // Behaviour. 1976. V. 59. No. 3/4. P. 280–295.
 4. Nestboxes. Extracts from British trust for ornithology field guide / Ed. Ch. du Feu. 2005. No. 23. 38 p.
 5. Erz W. Ecological principles in the urbanization of birds // Ostrich, Suppl. 1966. V. 6. P. 357–363.
 6. von Haartman L. The nesting habits of Finnish birds. 1. Passeriformes // Comm. Biol. 1969. V. 32. P. 1–187.
 7. Rezanov A.G., Rezanov A.A. Evaluation of the phenomenon of synanthropization of birds // Actual problems of bioecology: Materialy II Mezhdunarodnoy konferentsii. Moskva, 2010. P. 123–126 (in Russian).
 8. Luniak M., Muslow J.L., Walosz K. Urbanization of the European blackbirds – expansion and adaptations of urban population // Urban Ecological Studies: Proc. int. symp. Warszawa, Wroslawets, 1990. P. 155–170.
 9. Atlas of nesting birds of the city of Voronezh / Eds. A.D. Numerov, P.D. Vengerov, O.G. Kiselev, D.A. Boriskin, E.V. Vetrov, A.V. Kireev, S.V. Smirnov, A.Yu. Sokolov, K.V. Uspensky, K.A. Shilov, Yu.V. Yakovlev. Voronezh: Nauchnaya kniga, 2013. 364 p. (in Russian).
 10. Luniak M., Mulsow R. Ecological parameters in urbanization of the European Blackbird // Acta XIX Congresses Internationalis Ornithologica / Ed. H. Onellet. Ottawa: Univ. of Ottawa Press, 1988. V. 2. P. 1787–1793.
 11. Ezhova S.A. Influence of the level of anthropogenic impact and habitat structure on nest placement and reproduction efficiency of birds: Avtoref. ... cand. boil. nauk. Moskva, 1982. 16 p. (in Russian).
 12. Khabarova T.V., Vinogradov D.V., Schur A.V. Practicum. Methods of ecological research. Ryazan: RSATU, 2017. 128 p. (in Russian)
 13. Baranovskiy A.V., Ivanov E.S. Peculiarities of the reproductive biology of the robin (*Euithacus rubecula*) in anthropogenic stations (based on the example of Ryazan) // Printsipy ekologii. 2017. No. 4. P. 15–24 (in Russian).
 14. Baranovskiy A.V., Ivanov E.S. Nesting birds of the city of Ryazan (Atlas of distribution and features of biology). Ryazan: Pervopechatnik, 2016. 367 p. (in Russian).
 15. Nowakowski J.J. Changes in the breeding avifauna of Olsztyn (NE Poland) in the years 1968–1993 // Acta ornithol. 1996. V. 31. No. 1. P. 39–44.
 16. Bystrukhina S.V., Baranovskiy A.V. Crows' overnights in the city of Ryazan // Ecological and socio-hygienic aspects of the human environment: Materialy respublikanskoy nauchnoy konferentsii. Ryazan: RGPU, 2002. P. 40–43 (in Russian).
 17. Daan S., Deerenberg C., Dijkstra C. Increased daily work precipitates natural death in the kestrel // J. Anim. Ecol. 1996. V. 65. No. 5. P. 539–544.
 18. Sotnikov V.N. Birds of Kirov oblast and cross-border regions. V. 2. Passeriformes. Part 2. Kirov: Triada Plus, 2008. 432 p. (in Russian).
 19. Barba E., Gil-Delgado J.A., Monros J.S. The costs of being late: Consequences of delaying great tit *Parus major* first clutches // J. Anim. Ecol. 1995. V. 64. No. 5. P. 642–651.
 20. Slagsvold T. The Fieldfare *Turdus pilaris* as a key species in the forest bird community // Fauna Norvegica. Ser. C. 1979. Cinclus 2. P. 65–69.
 21. Verhulst S., van Balen J.H., Tinbergen J.M. Seasonal decline in reproductive success of the Great Tit: Variation in time or quality? // Ecology. 1995. No. 8. V. 76. P. 2392–2403.

Экология и структура ценопопуляций *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) на Северном Урале

© 2018. И. А. Кириллова, к. б. н., н. с.,
С. В. Дёгтева, д. б. н., врио директора, зав. отделом, с. н. с.,
Ю. А. Дубровский, к. б. н., н. с.,
А. Б. Новаковский, к. б. н., н. с.,

Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
e-mail: kirillova_orchid@mail.ru, degteva@ib.komisc.ru,
dubrovsky@ib.komisc.ru, novakovsky@ib.komisc.ru

Приведены сведения об экологии, фитоценологической приуроченности и структуре ценопопуляций представителя семейства Орхидные *Goodyera repens* (L.) R. Br. на территории Северного Урала. Данный вид встречается в сообществах всех лесных формаций, распространённых в районе исследования, но чаще произрастает в фитоценозах ассоциации *Piceetum myrtilloso-hylocomiosum*. Предпочитает экотопы со средне влажными, слабокислыми, бедными почвами, растёт под пологом леса в условиях полутени. Образует небольшие полночленные ценопопуляции, численностью до 500 побегов. Средний онтогенетический спектр всех изученных ценопопуляций вида на данной территории (8,7:39,8:37,7:13,8 (j:im:v:g)) соответствует базовому спектру *G. repens*. Можно заключить, что вид достаточно хорошо адаптирован к условиям Северного Урала, где сосредоточены большие массивы малонарушенных лесов и имеется множество подходящих для вида мест произрастания.

Ключевые слова: *Goodyera repens* (L.) R. Br., орхидные, структура ценопопуляций, Северный Урал.

Ecology and structure of *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) coenopopulations in the Northern Urals

© 2018. I. A. Kirillova ORCID: 0000-0001-7774-7709,

S. V. Degteva ORCID: 0000-0003-3641-6123,

Y. A. Dubrovskiy ORCID: 0000-0002-7219-054X,

A. B. Novakovskiy ORCID: 0000-0003-4105-7436,

Institute of Biology of the Komi Scientific Centre of the Ural Branch RAS,
28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
e-mail: kirillova_orchid@mail.ru, degteva@ib.komisc.ru,
dubrovsky@ib.komisc.ru, novakovsky@ib.komisc.ru

Data on ecology, phytocoenological preferences and population structure of the species *Goodyera repens* (L.) R. Br. of Orchidaceae family in the Northern Urals are considered. Investigations were carried out during 2000–2016 in the three protected areas: Pechoro-Ilychsky reserve, Un'insky complex sanctuary and Yugyd Va national park. 23 coenopopulations were studied. 72 relevés with *G. repens* were used to study phytocoenological preferences and ecological parameters of the species. The species has wide phytocoenological range establishing various forest formations and forest types – green moss, herb and sphagnum, being more often in the communities of association *Piceetum myrtilloso-hylocomiosum*. The species establishes mainly ecotopes with medium humidity and weakly acid poor soils, and refers to the semi-shadow group of plants according to Ellenberg's scale. The studied coenopopulations are small and full up to 500 individual shoots. Spatial structure of *G. repens* coenopopulations was determined by occurrence of well-developed isolated clusters resulted from prevailing vegetative reproduction of the model species. In the Komi Republic, such clusters ranging from 1 to 3–6 m² size consist of several tens or hundreds of individual plants with an average density from 9 to 224 shoots per m². All the coenopopulations under study were full and their ontogenetic spectra were similar with the prevalence of immature or adult vegetative shoots. Average ontogenetic spectrum of all the coenopopulations under study was as follows: juvenile shoots – 8.7%, immature – 39.8%, adult vegetative – 37.7%, generative – 13.8%. It corresponds to the basic spectrum of the species that is the evidence of the stable population's state. We suggest that *G. repens* is well adapted to the Northern Urals where there are many suitable ecotopes in the large arrays of intact forests.

Keywords: *Goodyera repens* (L.) R. Br., orchids, coenopopulation structure, the Northern Urals.

Сохранение биологического разнообразия – важнейшая проблема современности [1]. Один из её аспектов – охрана отдельных видов и групп растений. Орхидные, в связи с особенностями их биологии, такими как микосимбиотрофизм, высокая специализация опыления, слабая конкурентоспособность, стеноитопность, низкая реализация семян [2–3] – один из самых редких компонентов флоры. Для успешного сохранения природных популяций этих уязвимых растений в условиях усиливающейся антропогенной трансформации ландшафтов необходимы всесторонние исследования их биологии и экологии.

Объектом нашего исследования стала *Goodyera repens* (L.) R. Br. (гудайера ползучая) – многолетнее вечнозелёное ползучекорневищное растение [4]. Это голарктический бореальный вид, распространение которого связано с ареалами хвойных [5]. Типичное растение-бриофил, существование которого в значительной степени зависит от присутствия в лесных экосистемах напочвенного покрова из зелёных мхов. Вид имеет широкий ареал, но в связи с нарушением естественных местообитаний становится редким в отдельных его частях [3]. Данные о биологии этого вида фрагментарны [4, 6–10], а для северо-востока Европейской части России отсутствуют.

Целью работы стало изучение особенностей экологии, фитоценотической приуроченности и структуры популяций *G. repens* на Северном Урале в пределах Республики Коми.

Материалы и методы

Исследования проводили с 2006 по 2016 гг. в границах трёх особо охраняемых природных территорий (ООПТ) Республики Коми – Печоро-Илычского государственного природного биосферного заповедника, комплексного заказника регионального значения «Уньинский», входящего в состав буферной зоны заповедника, и национального парка «Югыд ва». Всего изучено 23 ценопопуляции (ЦП) *G. repens* (рис. 1). Для каждой из них выполнено подробное геоботаническое описание растительного сообщества с применением общепринятых методик [11]. При анализе фитоценотической приуроченности и экологической амплитуды вида в районе исследований также использовали 49 геоботанических описаний с *G. repens*, выполненных в разные годы С.В. Дёгтевой и Ю.А. Дубровским и хранящихся в фитоценологии Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Классификацию

растительности проводили с позиций эколого-фитоценотического подхода с уточнениями [12]. Отношение вида к ведущим экологическим факторам оценивали при помощи экологических шкал Г. Элленберга [13].

При обследовании ЦП *G. repens* использовали общепринятые методики [14]. Счётной единицей был принят парциальный побег. При изучении морфометрических особенностей растений учитывали их высоту, длину соцветия, число и размеры листьев, число цветков. В каждой ЦП проанализированы по 30 побегов разных онтогенетических состояний, в малочисленных ЦП выполняли промеры у всех побегов. Данные обработаны вариационно-статистическими методами с использованием пакета Microsoft Office Excel 2010, статистические расчёты выполнены с помощью среды R (вер. 3.3.2). В тексте и таблицах приведены среднее арифметическое ± стандартное отклонение, а также границы минимального и максимального значения изученных параметров. Проверку на нормальность распределения выборки значений морфометрических параметров растений проводили с помощью W-теста Шапиро-Уилка. Поскольку в результате проверки у некоторых выборок были выявлены отклонения от нормального распределения, для их сравнения использовали две группы

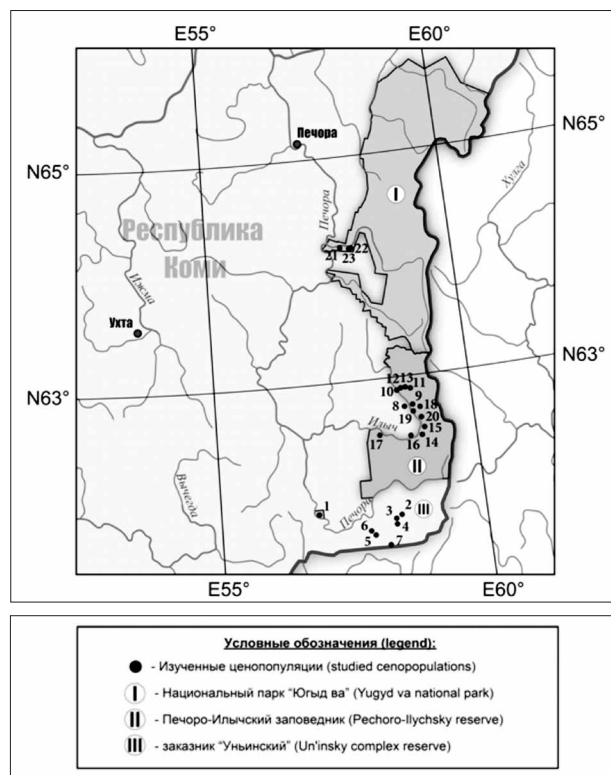


Рис. 1. Район исследований / Fig. 1. Research area

методов: параметрические (t-критерий Стьюдента для выборок с нормальным распределением) и непараметрические (U-критерий Манна-Уитни для данных с отклонениями от нормального распределения).

Результаты и обсуждение

Экология и фитоценология. *G. repens* отмечена в сообществах 26 растительных ассоциаций всех без исключения лесных формаций, распространённых на Северном Урале (табл. 1). Чаще всего вид был зафиксирован в сообществах центральной для подзоны средней тайги ассоциации *Piceetum myrtillosohylocomiosum* (табл. 1). Это согласуется с представлениями о том, что в условиях севера бореальной зоны вид тяготеет к тёмнохвойным лесам зелёномошного типа [5, 13]. Пять описаний с *G. repens* при классификации отнесены к ассоциации *Betuletum myrtillosohylocomiosum*. Известно [12], что водораздельные березняки чернично-зелёномошные в районе исследований являются одним из этапов демулационных сукцессий лесного покрова и развиваются на месте ельников чернично-зелёномошных после рубок и пожаров. Принадлежащие к данному синтаксону фитоценозы, описания которых имеются в нашем распоряжении, сформировались в Печоро-Илычском заповеднике на горях тёмнохвойных лесов. В этом крупном резервате модельный вид отмечен и под пологом осинников зелёномошных пирогенного происхождения (табл. 1). Таким образом, в условиях малонарушенных лесных территорий *G. repens* проявляет устойчивость во времени и сохраняется в травяно-кустарничковом ярусе на разных этапах динамических смен лесного покрова. В то же время показано, что при интенсивном антропогенном воздействии (рубки и т. п.) значения показателей проективного покрытия и встречаемости вида снижаются [4, 15].

В целом, анализируя фитоценологический спектр вида, можно заключить, что, несмотря на чёткую приуроченность к ельникам и березнякам чернично-зелёномошным, *G. repens* обладает достаточно широкой фитоценологической амплитудой, охватывающей разнообразные лесные формации и типы насаждений, включая зелёномошные, травяные и сфагновые леса. Таким образом, с точки зрения «принципа биологического разнообразия», вид в настоящее время эволюционно устойчив и сохраняет пул ЦП в разных по своим эколо-

гическим характеристикам местообитаниях.

Для уточнения параметров экологического пространства вида мы проанализировали имеющиеся геоботанические данные с использованием экологических шкал. По отношению к увлажнению *G. repens* относится к группе мезофитов (среднее значение балла по шкале Элленберга $5,9 \pm 0,4$), что согласуется с данными других исследователей [3, 6]. Минимальные значения (5,1) по шкале увлажнения отмечены в ельниках зелёномошных, максимальные (7,2) – в березняках сфагновых. По шкале увлажнения у исследованных ЦП *G. repens* наблюдается наименьшая изменчивость (минимальный коэффициент вариации 7%).

По отношению к богатству почвы элементами минерального питания *G. repens* является мезоолиготрофом ($3,1 \pm 0,4$), отдавая предпочтение почвам с низким содержанием азота. При этом наименьший уровень богатства почв был рассчитан для сосняков зелёномошных (2,2), наибольший – для еловых травяных лесов (4,0). Изменчивость биотических условий по шкале богатства почв была средней (коэффициент вариации 13%). Таким образом, наши данные подтверждают мнение о том, что модельный вид предпочитает бедные почвы [8, 16]. Однако до сих пор не ясно, оказывает ли увеличение концентрации питательных веществ в почве прямое негативное воздействие на распространение *G. repens*, либо это влияние косвенное. Последнее возможно через конкуренцию с другими видами или является следствием изменения активности грибов-симбионтов, которые более интенсивно вступают в связь с растениями на бедных почвах [17].

На шкале кислотности почв *G. repens* занимает позицию субацидофила ($3,5 \pm 0,7$), на изученной территории встречался в основном на слабокислых почвах. Приуроченность вида к слабокислым почвам отмечена и другими исследователями [3, 8]. Следует подчеркнуть, что по параметру кислотности отмечена максимальная изменчивость условий местообитаний вида (коэффициент вариации 20%). Наиболее кислые почвы (2,4) отмечены в ельниках зелёномошных, максимальный балл по шкале (5,2) и наименее кислые почвы – в пихтарниках кислично-зелёномошных.

По отношению к фактору освещённости *G. repens*, обитающая под пологом лесов, проявила себя как растение полутеневого группы ($5,0 \pm 0,6$). Коэффициент вариации условий местообитаний вида по данной шкале составил 12%, что свидетельствует о средней

Таблица 1 / Table 1

Приуроченность *Goodyera repens* к различным синтаксонам лесной растительности Северного Урала
Goodyera repens in different associations of forests in the Northern Urals

Класс формаций Class of formations	Формация Formation	Тип насаждения Type of forest	Ассоциация Association	N	№ ценопопуляции Coenopopulation No
Мелколиственные леса Deciduous forests	Осинники Aspen forests	Зеленомошный green moss	<i>Populetum tremulae gymnocarpioso-hylocomiosum</i>	1	9
			<i>Populetum tremulae vaccinoso-hylocomiosum</i>	1	–
			<i>Populetum tremulae myrtilloso-hylocomiosum</i>	1	17
		Травяной herb	<i>Populetum tremulae gymnocarpiosum</i>	3	–
	Березняки Birch forests	Зеленомошный green moss	<i>Betuletum myrtilloso-hylocomiosum</i>	5	18
			<i>Betuletum vaccinoso-ruboso saxatilis-hylocomiosum</i>	2	5
		Сфагновый sphagnum	<i>Betuletum globulari caricoso-equisetosum sylvatici-sphagnosum</i>	1	12
Светлохвойные леса Light coniferous	Сосняки Pine forest	Зеленомошный green moss	<i>Pinetum vaccinoso-hylocomiosum</i>	1	–
			<i>Pinetum myrtilloso-hylocomiosum</i>	1	–
	Лиственничники Larch forests	Травяной herb	<i>Laricetum aconitosum</i>	1	13
Темнохвойные леса Dark coniferous	Ельники (Picea) forests	Зеленомошный green moss	<i>Piceetum myrtilloso-hylocomiosum</i>	25	2–4, 6, 8, 10, 11, 14–16, 21
			<i>Piceetum ruboso saxatilis-hylocomiosum</i>	2	7
			<i>Piceetum gymnocarpioso-hylocomiosum</i>	4	1
			<i>Piceetum oxalidoso-hylocomiosum</i>	2	22
			<i>Piceetum calamagrostidoso-hylocomiosum</i>	1	19
		Травяной herb	<i>Piceetum gymnocarpiosum</i>	2	–
			<i>Piceetum dryopteridosum</i>	1	–
			Долгомошный polytrichum	<i>Piceetum myrtilloso-polytrichosum</i>	2
		Сфагновый sphagnum	<i>Piceetum myrtilloso-sphagnosum</i>	4	–
			<i>Piceetum equisetoso-sphagnosum</i>	3	20
	<i>Piceetum myrtilloso-caricoso-sphagnosum</i>		2	–	
	Пихтарники Spruce (Abies) forests	Зеленомошный green moss	<i>Abietetum myrtilloso-hylocomiosum</i>	1	23
			<i>Abietetum oxalidoso-hylocomiosum</i>	1	–
			<i>Abietetum gymnocarpioso-hylocomiosum</i>	1	–
		Травяной herb	<i>Abietetum dryopteridosum expansae</i>	1	–
Кедрачи Siberian pine forests	Зеленомошный green moss	<i>Cembretum myrtilloso-hylocomiosum</i>	2	–	

Примечание: N – количество описаний. Прочерк означает отсутствие данных.
 Note: N – number of relevés; “–” no data.

Таблица 2 / Table 2

Морфометрические признаки генеративных побегов *Goodyera repens* на Северном Урале
Morphometric parameters of *Goodyera repens* generative individuals in the Northern Urals

Признак Parameters	Заказник «Уньинский» (ЦП 2–7)	Печоро-Ильчский заповедник (ЦП 1, 8–20)	Национальный парк «Югыд ва» (ЦП 21–23)	Уровень значимости Level of significance		
	Un'insky com- plex sanctuary (CP 2–7)	Pechoro-Ilychsky reserve (CP 1, 8–20)	Yugyd va national park (CP 21–23)	1–2	2–3	1–3
	1	2	3			
Высота растения, см Plant height, cm	20,71±3,42 (8,8–29,5)	20,0±3,49 (10,0–30,0)	19,34±2,86 (12,0–27,0)	–	–	**
Длина соцветия, см Length of inflores- cence, cm	5,13±1,16 (1,5–8,5)	5,12±1,36 (2,0–9,4)	4,63±1,31 (2,3–8,0)	–	*	*
Число листьев, шт. Number of leaves, pcs.	2,91±0,90 (1–8)	3,14±0,86 (1–7)	2,93±0,77 (2–5)	**	–	–
Длина нижнего листа, см Length of the lower leaf, cm	3,0±0,60 (1,6–4,6)	3,34±0,72 (1,5–5,8)	2,51±0,49 (1,5–4,0)	**	**	**
Ширина нижнего листа, см Width of the lower leaf, cm	1,28±0,20 (0,8–1,9)	1,22±0,24 (0,3–2,1)	1,17±0,15 (0,8–1,4)	**	–	**
Длина второго листа, см Length of the sec- ond leaf, cm	2,69±0,58 (1,4–4,4)	3,05±0,74 (1,5–5,2)	2,17±0,54 (1,2–4,4)	**	**	**
Ширина второго листа, см Width of the sec- ond leaf, cm	1,30±0,21 (0,8–1,9)	1,20±0,24 (0,7–2,0)	1,15±0,17 (0,8–1,5)	**	–	**
Число цветков, шт. Number of flowers, pcs.	17,18±5,36 (2–33)	15,60±4,38 (4–30)	13,86±4,68 (4–25)	**	**	**

Примечание: «–» – различия не достоверны; * – $p < 0,05$; ** – $p < 0,01$.
Note: “–” – the differences are not significant; * – $p < 0.05$; ** – $p < 0.01$.

изменчивости фактора. При этом условия наибольшего затенения (4,0) отмечены в пихтарниках травяного типа, где развит густой покров из папоротников, а максимальный уровень освещённости (6,4) выявлен для ЦП ельников чернично-зеленомошных.

Морфология. Исследование морфометрических параметров генеративных побегов *G. repens* на Северном Урале показало, что их средняя высота на модельной территории составляет 20,1±3,4 (8,8–30,0) см. На каждый побег приходится 3,0±0,9 (от 2 до 8) листа, 3,2±0,7 (1,5–5,8) см длиной и 1,2±0,2 (0,7–2,0) см шириной, и 16±4,7 (2–33) цветков. Длина соцветия – 5,1±1,3 (1,5–9,4) см. На

Южном Урале [6] генеративные побеги вида чуть меньшей длины (в среднем 17,8 см), но с более крупными листьями (в среднем 4,3 см длиной и 1,4 см шириной) и большим количеством цветков в соцветии (в среднем 20 шт.). В Мурманской области и Центральной Якутии [18] генеративные побеги *G. repens* мельче. В Мурманской области высота их составляет 16,6 см, на побег приходится в среднем 3 листа 2,6 см длиной и 1,1 см шириной, но здесь отмечено максимальное количество цветков – 22 шт. Самые маленькие растения отмечены в Центральной Якутии, что обусловлено резко континентальным климатом и бедными мерзлотно-таёжными почвами данного регио-

на [18]. Мало изменяется по ареалу вида такой признак, как число листьев, в разных точках ареала на растение в среднем приходится 3–4 листа.

Изменяются размеры генеративных побегов вида и на изученной нами территории. Показано (табл. 2), что при продвижении на север уменьшаются число цветков в соцветии и ширина листьев. Самые мелкие растения отмечены в более северных ЦП – с территории национального парка «Югыд ва».

В целом надо отметить, что морфометрические параметры генеративных побегов *G. repens* слабо варьируют по ареалу вида и по территории района исследований. Вероятно, это связано с древностью этого таксона [5], а также его приуроченностью к лесным сообществам.

Морфометрические признаки побегов *G. repens* различных онтогенетических состояний вида на изученной территории (на примере Печоро-Илычского заповедника) приведены в таблице 3.

Структура ценопопуляций. Численность ЦП *G. repens* в лесах Северного Урала составляет от нескольких десятков до нескольких сотен побегов (табл. 4). Наиболее крупная ЦП насчитывает свыше 500 растений, самая маленькая – 28. Для Южного Урала были описаны ЦП сходной численности – от 40 до 500 побегов [6]. В Мурманской области ЦП вида насчитывают 30–350 побегов

[19], в Тверской области – 90–10378 [20]. Пространственная структура ЦП *G. repens* определяется наличием хорошо выраженных обособленных скоплений, что объясняется преимущественно вегетативным способом возобновления этого вида. В Республике Коми такие скопления, площадью от 1 до 3–6 м², состоят из нескольких десятков или сотен растений со средней плотностью размещения от 9 до 224 побегов на 1 м².

Все изученные нами ЦП вида на территории Северного Урала полночленные, их онтогенетические спектры достаточно сходные, с преобладанием имматурных или взрослых вегетативных побегов (табл. 4). Это характерно для ЦП *G. repens* и в других частях ареала [4, 7] и определяется биологическими особенностями вида. По данным [4], в ЦП этого вида вегетативное размножение наблюдается у 75% взрослых вегетативных и генеративных особей и сопровождается омоложением в основном до имматурного онтогенетического состояния. На территории Северного Урала меняется соотношение имматурных и взрослых вегетативных побегов в онтогенетических спектрах: по направлению к северу увеличивается доля вегетативных побегов и уменьшается число имматурных особей (рис. 2). Наименее представлены в ЦП ювенильные растения. Доля цветущих растений в обследованных ЦП также невелика.

Таблица 3 / Table 3

Морфометрические характеристики онтогенетических состояний побегов *Goodyera repens* в Печоро-Илычском заповеднике / Morphometric parameters of *Goodyera repens* individuals of different ontogenetic stages in Pechoro-Ilychsky reserve

Признак Parameters	Онтогенетическое состояние Ontogenetic stage			
	ювенильное juvenile	имматурное immature	взрослое вегетативное vegetative mature	генеративное generative
ЧЛ, шт. NL, pcs.	2,10±0,64 (1–3)	2,80±0,44 (2–3)	3,80±0,72 (3–6)	3,10±0,85 (2–8)
Д1Л, см L1L, cm	1,00±0,34 (0,5–1,4)	1,80±0,29 (1,4–2,2)	2,50±0,53 (1,4–3,8)	3,20±0,71 (1,5–5,8)
Ш1Л, см W1L, cm	0,40±0,09 (0,3–0,5)	0,60±0,13 (0,4–0,8)	0,90±0,19 (0,7–1,2)	1,20±0,23 (0,8–2,1)
Д2Л, см L2L, cm	1,00±0,44 (0,6–1,9)	1,60±0,47 (0,5–2,1)	2,30±0,63 (0,5–4,0)	3,00±0,72 (1,4–5,2)
Ш2Л, см W2L, cm	0,30±0,07 (0,3–0,5)	0,70±0,11 (0,5–0,8)	0,90±0,15 (0,7–1,2)	1,20±0,23 (0,7–2,0)

Примечание: ЧЛ – число листьев, Д1Л – длина первого (нижнего) листа, Ш1Л – ширина первого листа, Д2Л – длина второго листа, Ш2Л – ширина второго листа.

Note: NL – number of leaves, L1L – length of the first (lower) leaf, W1L – width of the lower leaf, L2L – length of the second leaf, W2L – width of the second leaf.

Таблица 4 / Table 4

Характеристика ценопопуляций (ЦП) *Goodyera repens* на Северном Урале
 Characteristics of *Goodyera repens* coenopopulation in the Northern Urals

№ ЦП № CP	Численность ЦП, побегов Number of individuals of coenopopulation	Онтогенетический спектр ЦП, % Ontogenetic spectrum of coenopopulation, %			
		j	im	v	g
1	≈ 200	6,4	50,8	33,2	9,6
2	150	9,3	40,0	46,0	4,7
3	37	10,8	37,8	40,5	10,8
4	150	7,1	57,5	24,4	11,0
5	140	12,9	46,8	25,2	15,1
6	240	12,7	46,0	33,3	8,0
7	110	1,9	32,0	43,7	22,3
8	250	6,9	48,8	37,1	7,3
9	360	3,8	38,1	41,0	17,1
10	> 100	6,0	56,8	18,4	18,9
11	250	6,7	45,2	23,3	24,8
12	220	11,6	54,5	26,3	7,6
13	≈ 100	4,1	36,1	32,0	27,8
14	> 500	9,7	27,0	27,8	35,5
15	≈ 300	6,5	29,3	42,3	22,0
16	≈ 400	7,1	51,4	25,0	16,4
17	140	10,2	26,3	51,8	11,7
18	140	15,8	26,3	48,1	9,8
19	≈ 100	7,7	23,1	49,2	20,0
20	≈ 100	18,0	48,0	24,0	10,0
21	350	11,4	31,7	49,1	7,7
22	≈ 200	12,9	46,0	35,6	5,5
23	≈ 200	5,1	30,1	62,8	1,9

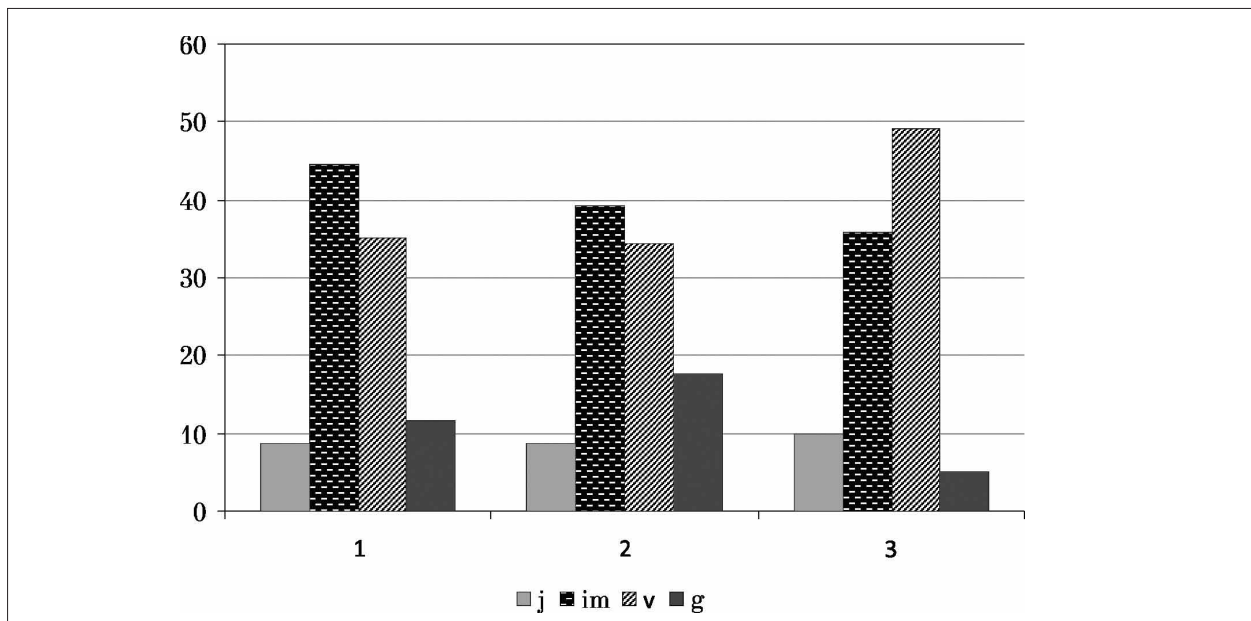


Рис. 2. Усреднённые онтогенетические спектры ценопопуляций *Goodyera repens* с территории Северного Урала (на градиенте юг – север). По горизонтали: 1 – заказник «Уньинский», 2 – Печоро-Ильчский заповедник, 3 – национальный парк «Югыд ва»; по вертикали – доля особей разных онтогенетических состояний (в %): j – ювенильного, im – иммаатурного, v – взрослого вегетативного, g – генеративного
 Fig. 2. Averaged ontogenetic spectra of *Goodyera repens* coenopopulations in the Northern Urals. Horizontally: 1 – Un'insky complex sanctuary; 2 – Pechoro-Ilychsky reserve; 3 – Yugyd va national park; vertically: portion of individuals of different ontogenetic stages, %: j – juvenile, im – immature, v – vegetative mature, g – generative

Средний онтогенетический спектр всех изученных ЦП *G. repens* на Северном Урале оказался следующим: ювенильные побеги – 8,7%, имматурные – 39,8%, взрослые вегетативные – 37,7%, генеративные – 13,8%. Он соответствует базовому спектру этого вида (15:38:35:12) [3]. Это свидетельствует о том, что условия для произрастания вида в лесах Северного Урала благоприятные.

Заключение

Исследования *Goodyera repens* (L.) R. Br. на Северном Урале показали, что вид обладает достаточно широкой фитоценотической амплитудой, охватывающей разнообразные лесные формации и типы насаждений, включая зеленомошные, травяные и сфагновые леса. Предпочитает экотопы со средне влажными, слабокислыми, бедными почвами. Произрастая под пологом леса, относится к растениям полутеневой группы. На обследованной территории образует небольшие полночленные ценопопуляции, численностью до 500 побегов, с преобладанием имматурных и взрослых вегетативных побегов. Средний онтогенетический спектр всех изученных ценопопуляций вида отражает их устойчивое состояние. Можно заключить, что вид достаточно хорошо адаптирован к условиям Северного Урала, где имеются большие массивы малонарушенных лесов с множеством подходящих для вида мест произрастания.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований Уральского отделения Российской академии наук, проект № АААА-А17-117112270073-0 «Разнообразие основных компонентов экосистем в широтном и высотном градиентах западного макросклона Северного и Приполярного Урала».

Литература

1. Duffy J.E., Godwin C.M., Cardinale B.J. Biodiversity effects in the wild are common and as strong as key drivers of productivity // *Nature*. 2017. V. 549. P. 261–264.
2. Swartz N.D., Dixon K.W. Terrestrial orchid conservation in the age of extinction // *Annals of Botany*. 2009. V. 104. No. 3. P. 543–556.
3. Вахрамеева М.Г., Варлыгина Т.И., Татаренко И.В. Орхидные России: биология, экология, охрана. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. 474 с.
4. Татаренко И.В. Орхидные России: жизненные формы, биология, вопросы охраны. М.: Аргус, 1996. 207 с.
5. Толмачев А.И. Введение в географию растений. Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1974. 244 с.

6. Жирнова Т.В., Мартыненко В.Б., Гайсина Р.К. Эколого-ценотические особенности *Goodyera repens* (Orchidaceae) в Башкирском заповеднике // Биологическое разнообразие, спелеологические объекты и историко-культурное наследие охраняемых природных территорий Республики Башкортостан: Сборник научных трудов. Вып. 3. Уфа, 2008. С. 57–66.

7. Вахрамеева М.Г., Варлыгина Т.И., Галкина М.А. Некоторые особенности биологии *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) в разных частях ареала // Охрана и культивирование орхидей: Материалы IX Международной научной конференции. М., 2011. С. 90–95.

8. Tsiftsis S., Tsiropidis I., Papaioannou A. Ecology of the orchid *Goodyera repens* in its southern distribution limits // *Plant Biosystems – An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology*. 2012. V. 146. No. 4. P. 857–866.

9. Brzosko E., Wrblewska A., Jermakowicz E., Hermaniuk A. High level of genetic variation within clonal orchid *Goodyera repens* // *Plant Syst. Evol.* 2013. V. 299. No. 8. P. 1537–1548.

10. Claessens J., Kleynen J. The pollination of European Orchids Part 4: *Goodyera* and *spiranthes* // *Journal of the hardy orchid society*. 2016. V. 13. No. 2 (80). P. 54–62.

11. Ипатов В.С., Мирин Д.М. Описание фитоценоза. Методические рекомендации. Учебно-методическое пособие. СПб.: СПбГУ. 2008. 71 с.

12. Дёгтева С.В., Дубровский Ю.А. Лесная растительность бассейна р. Илыч в границах Печоро-Илычского заповедника. СПб.: Наука, 2014. 291 с.

13. Дёгтева С.В., Новаковский А.Б. Эколого-ценотические группы сосудистых растений в фитоценозах ландшафтов бассейна верхней и средней Печоры. Екатеринбург: УрО РАН, 2012. 182 с.

14. Злобин Ю.А., Скляр В.Г., Клименко А.А. Популяции редких видов растений: теоретические основы и методика изучения. Сумы: Университетская книга, 2013. 439 с.

15. Геникова Н.В., Торопова Е.В., Крышень А.М. Реакция видов напочвенного покрова ельника черничного на рубку древостоя // *Труды Карельского научного центра РАН*. 2016. № 4. С. 92–99.

16. Kolon K., Sarosiek J., Zarczyńska H. The ecology of populations of *Goodyera repens* (L.) R.Br. in the area of Augustów Forest // *Proceedings of the Symposium on Biology and Ecology of European Orchids*. Wrocław: Uniwersytetu Wrocławskiego, 1990. P. 85–93.

17. Rasmussen H. Terrestrial orchids from seed to mycotrophic plant. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 444 p.

18. Галкина М.А., Казанцева Е.С. Особенности биологии некоторых представителей семейства Orchidaceae Juss. в Центральной Якутии и других частях ареала // *Вестник СВФУ*. 2014. Т. 11. № 3. С. 22–27.

19. Блинова И.В. Численность популяций орхидных и их динамика на северном пределе распространения

ния в Европе // Ботанический журнал. 2009. Т. 94. № 2. С. 212–240.

20. Хомутовский М.И. Орхидные (Orchidaceae Juss.) Валдайской возвышенности // Фиторазнообразие восточной Европы. 2014. Т. 8. № 3. С. 45–62.

References

1. Duffy J.E., Godwin C.M., Cardinale, B. J. Biodiversity effects in the wild are common and as strong as key drivers of productivity // Nature. 2017. V. 549. P. 261–264.

2. Swartz N.D., Dixon K.W. Terrestrial orchid conservation in the age of extinction // Annals of Botany. 2009. V. 104. No. 3. P. 543–556.

3. Vakhrameeva M.G., Varlygina T.I., Tatarenko I.V. Orchids of Russia (biology, ecology and protection). Moskva: Tovarischestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2014. 474 p. (in Russian).

4. Tatarenko I.V. Orchids of Russia: life forms, biology, strategy of preservation. Moskva: Argus, 1996. 207 p. (in Russian).

5. Tolmachev A.I. Introduction to plant geography. Leningrad: Izdatelestvo Leningradskogo universiteta, 1974. 244 p. (in Russian).

6. Zhirnova T.V., Martynenko V.B., Gaysina R.K. Ecological-cenotic features of *Goodyera repens* (Orchidaceae) in the Bashkir reserve // Biological diversity, speleological objects and historical and cultural heritage of the protected natural territories of the Republic of Bashkortostan: Sbornik nauchnykh trudov. V. 3. Ufa, 2008. P. 57–66 (in Russian).

7. Vakhrameeva M.G., Varlygina T.I., Galkina M.A. Some biological features of *Goodyera repens* (L.) R. Br. (Orchidaceae) in the different parts of the area // Protection and cultivation of orchids: Materialy IX Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii. Moskva, 2011. P. 90–95 (in Russian).

8. Tsiftsis S., Tsiripidis I., Papaioannou A. Ecology of the orchid *Goodyera repens* in its southern distribution limits // Plant Biosystems – An International Journal Dealing with all Aspects of Plant Biology. 2012. V. 146. No. 4. P. 857–866.

9. Brzosko E., Wróblewska A., Jermakowicz E., Hermaniuk A. High level of genetic variation within clonal

orchid *Goodyera repens* // Plant Syst. Evol. 2013. V. 299. No. 8. P. 1537–1548.

10. Claessens J., Kleynen J. The pollination of European Orchids Part 4: *Goodyera* and spiranthes // Journal of the hardy orchid society. 2016. V. 13. No. 2 (80). P. 54–62.

11. Ipatov V.S., Mirin D.M. Description of phytocenosis. Guidelines. Teaching-methodical manual. Sankt-Peterburg: SPbGU. 2008. 71 p. (in Russian).

12. Degteva S.V., Dubrovskiy Yu.A. Forest vegetation of the river basin Ilych in the borders of the Pechora-Ilychsky Reserve. Sankt-Peterburg: Nauka, 2014. 291 p. (in Russian).

13. Degteva S.V., Novakovskiy A.B. Ecological-cenotic groups of vascular plants in phytocenoses of landscapes of the Upper and Middle Pechora Basin. Ekaterinburg: UrO RAN, 2012. 182 p. (in Russian).

14. Zlobin Yu.A., Sklyar V.G., Klimenko A.A. The populations of rare species of plants: the theoretical foundations and methodology of the study. Sumy: Universitetskaya kniga, 2013. 439 p. (in Russian).

15. Genikova N.V., Toropova E.V., Kryshen A.M. The response of species in the ground cover of a bilberry type spruce stand to logging // Trudy Karelynskogo nauchnogo centra RAN. 2016. No. 4. P. 92–99 (in Russian).

16. Kolon K., Sarosiek J., Zarczyńska H. The ecology of populations of *Goodyera repens* (L.) R.Br. in the area of Augustów Forest // Proceedings of the Symposium on Biology and Ecology of European Orchids. Wrocław: Uniwersytetu Wrocławskiego, 1990. P. 85–93.

17. Rasmussen H. Terrestrial orchids from seed to mycotrophic plant. Cambridge: Cambridge University Press, 1995. 444 p.

18. Galkina M.A., Kazantseva E.S. Biological features of some Orchidaceae Juss. species in the Middle Yakutia and in other parts of their distribution range // Vestnik SVFU. 2014. V. 11. No. 3. P. 22–27 (in Russian).

19. Blinova I.V. Number of individuals and dynamics of orchid populations at the Northern limit of their distribution in Europe // Botanicheskiy zhurnal. 2009. V. 94. No. 2. P. 212–240 (in Russian).

20. Homutovskiy M.I. Orchids of Valdai Elevation // Fitoraznoobraziye vostochnoy Evropy. 2014. V. 8. No. 3. P. 45–62 (in Russian).

Specific character of soil “blooming” in agricultural and urbanized territories

© 2018. L. V. Kondakova^{1,2} ORCID: 0000-0002-2190-686X,

L. I. Domracheva^{2,3} ORCID: 0000-0002-7104-3337,

I. A. Kondakova¹ ORCID: 0000-0001-9336-8709,

¹Vyatka State University,

36 Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,

²Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS,

28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Komi Republic, Russia, 167982,

³Vyatka State Agricultural Academy,

133 Oktyabrskiy Prospect, Kirov, Russia, 610017,

e-mail: dli-alga@mail.ru, usr11521@vyatsu.ru

Species content and quantity characteristics of microorganisms which lead to soil “blooming” in natural, anthropogenic, and urbanized ecosystems are shown in the article. In natural ecosystems algae and cyanobacteria communities develop in gradual succession stages, from unicellular green algae and Xanthophyta, filamentous green algae and non-heterocyst cyanobacteria to heterocyst cyanobacteria. Agricultural soil “blooming” has some peculiarities, irrespective of the place, season, soil type, dominating groupings. Among the “blooming” dominants cyanobacteria and green algae of the genus *Cylindrospermum*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Klebsormidium* etc prevail. In agro-coenoses there is a direct connection between doses and terms of fertilizer treatment and the stage of development of the surface growth. Urban soils suffer from more intensive and diverse impact, as compared with agricultural and natural ecosystems soils. The species content of phototrophs shows that in late summer surface biofilms represent many-species communities with different species of cyanobacteria and diatoms dominating. Cell density in “blooming” films is very high, it varies from 18 to 47 million cells per cm². Various city pollutants provide diversity of phototrophic groups.

Keywords: soil “blooming”, soil algae, cyanobacteria, micromycetes, bioindication.

УДК 611.466

Специфика “цветения” почвы в сельскохозяйственных и урбанизированных экосистемах

© 2018. Л. В. Кондакова^{1,2}, д. б. н., профессор,

Л. И. Домрачева^{2,3}, д. б. н., профессор,

И. А. Кондакова¹, доцент,

¹Вятский государственный университет,

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,

²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,

167982, Россия, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,

³Вятская государственная сельскохозяйственная академия,

610017, Россия, г. Киров, Октябрьский проспект, 133,

e-mail: dli-alga@mail.ru, usr11521@vyatsu.ru

Проведено изучение видового состава и количественных характеристик организмов, формирующих «цветение» почвы в природных, агрогенных и урбанизированных экосистемах. В природных экосистемах развитие сообществ водорослей и цианобактерий проходит последовательные сукцессионные стадии от одноклеточных зелёных и жёлто-зелёных водорослей, нитчатых зелёных водорослей и безгетероцистных цианобактерий и заканчивается развитием гетероцистных цианобактерий. «Цветение» пахотных почв имеет ряд особенностей, независимо от места возникновения, сезона, типа почвы, доминирующих группировок. Среди доминантов «цветения» наиболее часто встречаются цианобактерии и зелёные водоросли р.р. *Cylindrospermum*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Klebsormidium* и др. В агроценозах прослеживается чёткая связь между дозами и сроками вносимых удобрений и уровнем развития наземных разрастаний. Городские почвы подвергаются более интенсивным и разнообразным нагрузкам, чем сельскохозяйственные и почвы природных экосистем. Определение видового состава фототрофов показало, что в конце лета наземные биоплёнки представляют собой многовидовые сообщества с доминированием различных видов цианобактерий и диатомовых водорослей. Плотность клеток в пленках «цветения» чрезвычайно велика и колеблется в разных зонах города от 18 до 47 млн клеток /см². Многообразие городских загрязнителей даёт пёструю картину развития фототрофных группировок.

Ключевые слова: «цветение» почв, почвенные водоросли, цианобактерии, микромицеты, биоиндикация.

A certain form of microorganisms (MO) in the form of “biofilms” (BF) has been paid special attention to lately. BF are classified as spatially and metabolically structured MO communities which are included into an extracellular polymeric matrix and they are placed on the borderline of phase division [1, 2].

BF research has shown that the so-called “quorum sensing” is characteristic of natural populations, it provides bacteria intercellular communication by means of chemical signals [3]. MO collective behavior is provided by chemical specialization both with a direct regulative influence, with definite concentration dependence, and with an indirect mediated signal through the genetic apparatus. BF requires inter-population interrelations both on the physical and chemical levels [4]. Interrelation between prokaryotic and eukaryotic organisms is possible here. The structure of such BF includes intercellular matrix which is an integration component in providing survival and normal functioning of the populations represented by polymorphic many-celled systems [5]. The research has shown that one of advantages of multi-species biofilms consists in the fact that protection effect increases for all the partners in them [6–8].

Long-term natural BF include many-species BF which cause “soil blooming”. There are detail descriptions of soil-surface BF and crusts on the soil surface in different parts of the world: in the USA [9, 10], Europe [11–14], Africa [15, 16], Asia [17, 18]. Some researchers analyze the samples of cyanobacterial crusts from 5 continents, they do not only determine the cyanobacterial components, but also analyze the strategy of their survival [19]. It is highlighted that cyanobacteria (CB) which dominate in such BF are high-caloric and they contain proteins and carbohydrates of high quality. Thus their high nutritive value and turnover rate can quite well support secondary producers BF-eaters.

In arid and semi-arid zones algae microbe crusts play a very important role in original soil formation [20] and in the process of binding soil aggregates [21]. Studying soil structure sustainability with CB-crusts by means of quick humifying we have stated that in such soils aggregates are more sustainable, as compared with those lacking crust.

Soil phototrophic microbe complex is represented by algae and CB that inhabit both deep and surface layers of soil. Photosynthesis is the main differential feature of terrestrial surface phototrophic microbe communities (PMC) distinguishing them from all other microbe com-

munities. Thus there are ecological niches distinguished according to the quantity and quality of light. The phenomenon of mass algae and CB reproduction on terrestrial surface is called soil “blooming”. The role played by this phenomenon in different climatic zones has been numerously considered [22].

“Blooming” is caused not only by a complex of favourable ecological conditions that stimulate mass reproduction. There is also a critical cell number (soil clots), the so-called ‘invasion outlets’ through which cell migration takes place from down to the surface that is free of higher plants.

Places of mass phototroph reproduction become the centres of high bio-activity due to the fact that 1–89% photosynthesis by-products are excreted into the environment in the form of exometabolites. As a result, a special zone of high organic substances concentration is formed around cells and cell complexes.

Phototroph cells, as well as their excreta, serve as a food substrate for other organisms and they have a bio-chemical influence on these organisms. As a result, there appears a net of trophic and allelopathic relations with saprotrophs and biotrophs. In certain cases there can appear a morphologically united system of PMC that can function as multicellular organisms (cyanobacterial mats). This system associates cyanobacteria, algae and different groups of heterotrophic bacteria. PMC texture is not constant. The character of relations between different phototroph groups changes according to density, age, physiological state and ecological conditions.

The analysis of works in Algology shows that soil “blooming” has some characteristic features that are not dependent on the place of origin, season, soil type and dominations groups [22, 23].

1. Mass reproduction on the surface is characteristic of few species: the structure of the surface communities described is formed by phototrophic microorganisms that account for from 5 to 27.

2. The number of species forming the surface algocoenoses is far less than the species pool in soil. Due to the impact of ecological and anthropogenic factors only from 10 to 50% of deep layers species are able to vegetate and propagate on the terrestrial surface. There is a general ecological rule on PMC level: floristic capacity of ecotops is always higher than that of phytocoenoses formed in these ecotops.

3. Different species play different roles in “blooming”. There are phototroph populations

Table 1

Structure of surface phototrophic microbe communities (%) at brining in increasing doses of Nitrogen in conditions of 11-year experimental field

Variant	Common Nitrogen, %	Algae			Cyanobacteria	
		unicellular green	thread green	diatom	unheterocystic	heterocystic
N0	0.125	18.8	14.8	3.7	56.5	6.2
N60	0.127	32.2	35.2	4.2	24.7	3.7
N120	0.129	28.9	62.4	2.0	6.7	0
N180	0.131	18.8	78.8	2.4	0	0

that are capable of growing in geometric progression, what causes this population's domination in the community. Among the dominants the most common are thread forms – cyanobacteria and green algae: genera *Cylindrospermum*, *Nostoc*, *Anabaena*, *Phormidium*, *Oscillatoria*, *Klebsormidium* etc.

The aim of this work is to compare the specific features of soil “blooming” phototroph complexes in agricultural and urbanized territories and to find the possibility of using the indices of alga-cenoses organization for the purpose of soil state bio-diagnostics.

The research has been carried out in Kirov region that is situated in the North-East of the European part of Russia. In the samples of “blooming” soil the phototrophs' species content was determined (direct microscoping, cup cultures with fouling glass, water cultures) [24]. Using the method of direct microscoping we calculated the quantity and biomass of phototrophs' cells and the length of fungi mycelium [25].

Plough soil “blooming”. Season successions in PMS plough lands are characterized by group change that is determined by the season dynamics of biogenic elements in soil, mainly by Nitrogen dynamics, which is determined by biogenic elements extraction from soil by a higher plant. The regular yearly change of groups is as follows: unicellular green and yellow-green algae (end spring) – thread green algae (end spring – beginning of summer) – non-heterocystic

cyanobacteria (beginning summer – midsummer) – heterocystic cyanobacteria (end summer – autumn). Together with season succession there takes place full realization of soil species potential.

The order of season successions is broken in case that certain biogenic elements support competitiveness of some group. So, growing Nitrogen concentrations from 60 to 180 kg/hectare, at their long-term application in the same soil, cause development of PMC with different structure characteristics (Table 1).

Autogenic succession content consists not only in change of composition and quantity of phototrophs that constitute this PMC, but also in change of character of relations between the partners. At first species and groups develop independently. Then, as a result of propagation, physical proximity of individuals takes place and this causes connected development of the population. The more the number of physical and metabolic contacts grows, the more competition increases, so that ecological niches differentiation takes place and phototroph groups get distributed according to geometric series pattern. Certainly the end succession stage is connected with sudden share growth of the leading group, which causes decrease of species diversity and lessens community sustainability (Table 2).

PMC is also much dependent on soil biotrophs – Protozoa, ticks, nematodes, Enchytrae-

Table 2

Stages of algae-cyanobacterial soil “blooming” succession

Stages	Relations character between the partners	Evaluation criteria
I	Connected populations development: non-heterocystic – heterocystic Cyanobacteria; green algae – Cyanobacteria	Coefficient of associability r_4 : $r_4 = 0.670-0.782$ $r_4 = 0.542-0.680$
II	Competition increase, ecological niches differentiation	Model of community structure geometric distribution. Degree of niche takeover $K = 65\%$
III	Strengthening of the leading dominant's role, decrease of species diversity, decrease of community stability	Shannon index change (D): 0.1795–0.0205–0.0164–0.0046

Table 3

Changes in thread green algae quantity under the influence of Nitrogen fertilizers in stationary conditions

Nitrogen dozes, kg/hectare of active substance	0	60	120	180
Number of cells, thousand/sm ²	60	117	552	731

Table 4

Influence of different fertilizers on biomass (mg/cm²) of surface phototrophic community

Variant	Without fertilizers	Manure	Peat + Manure
Biomass	0.246	0.550	1.114

Table 5

Influence of increasing Nitrogen dozes on phototrophic population structure (%) in surface growths

Variant	Algae		Cyanobacteria
	green	diatom	
N0	44.9	3.1	52.0
N50	65.7	7.6	26.7
N100	64.8	7.9	27.3
N150	78.8	8.8	12.4
N200	81.6	6.5	3.9
N250	84.0	16.0	0

idae, earth warms [25]. Selectivity in consuming and digesting phototrophs by invertebrates causes elimination of some species and stimulates propagation of other species that are not eaten out or stay viable in excrements. Due to animal migration there appear new “blooming” centres with phototrophs species combinations different from a parent PMC.

The next factor influencing PMC organization is combination and dynamics of biogenic elements in soil [25].

Thus the following control mechanisms represent the survival triad of rather ephemeral PMC communities:

- 1) physico-chemical regulation through biogenic elements circulation;
- 2) self-regulation through phototroph interrelations;
- 3) “pasture” regulation through eating out phototrophs by invertebrates.

Phototrophs’ ecological properties were formed in conditions of their different supply with mineral elements. As a result, there appeared species that require Nitrogen and ash elements. Input of extra amount of biogenic elements violates balanced development of PMC that appeared in soil in conditions of nutrients lack. Trophic preferences of phototrophs different groups cause leadership of different groups under the influence of different fertilizers. Fluctuations of cell quantity (Table 3) and biomass (Table 4) mark original PMC changes.

Growth of concentration of accessible Nitrogen forms in soil lessens cyanobacteria com-

petitiveness. And in normal season succession conditions cyanobacteria are characterized by absolute dominating in “blooming” films in temperate zone in the end of summer and in autumn. The longer the fertilizers are used, the more stable the changes in phototrophic organisms cenopopulations are: the share of cyanobacteria shrinks, the share of green algae quickly grows.

Finally there takes place a cardinal change of PMC structure with the loss of some definite ecologically important groups (Table 5).

Floristic PMC degradation can reach extreme limits if mineral fertilizers have been used differentiatedly for many years. The 30-year-old experimental field shows this degradation the most acutely. In conditions of one-side input of mineral nitrogen fertilizers surface communities have completely degenerated to a phototroph complex on the level of 3-species unicellular algae.

Thus working in experimental fields for many years shows that using mineral fertilizers in the same soil continuously for a long time leads to development of PMC with different structural characteristics. Structural-group analysis of soil “blooming” communities shows that in agro-systems there appear transformed communities connected with dominating positions of groups with contrast biological properties that depend on the system agro-methods. So soil biological well-being can be estimated with the use of indicator scale of phototroph group analysis. Absence of cyanobacteria in soil in the end of the vegetation season shows that

soil state is in crisis. PMC unification at unicellular green algae level indicates that the soil is toxic which causes disastrous decrease of higher plants' yield.

Agrogenic influence changes the character of "blooming" so much that evolution of surface PMC takes place with edaphogenic changes of phototrophs groups' specter, as well as of soil fertility closely connected with the dynamics of biogenic elements. As a result, the character of adaptation strategies and population criteria of transformed phototrophic communities allow using soil "blooming" for the purpose of soil state diagnostics, ranging from biological well-being to ecological catastrophe.

City soil "blooming". City soils are influenced much stronger and more variously as compared with agricultural soils and natural ecosystems soils. At the same time their ecological function is as important as that of other soils. City soils absorb, convert and neutralize different wastes and contaminants. But soil saturation with contaminants has a certain limit that allows soil functioning. Exceeding this limit causes soil pathology [26].

Different pollutants such as heavy metals, organic waste, synthetic compounds, salts, plastics, etc. get into city soils from different sources. Their degree of toxicity varies widely depending on their chemical structure, amount and quality of humus, aeration, acid regime, contaminants' microbe decomposition speed, etc. Thus microbiota life in city soils is distinguished by a big chance of stress situations and broad range of pollutants. So that it is not possible to find out how microphototrophs' development depends on a certain pollutant. Nevertheless, well-distinguished "blooming" spots in different city zones catch an eye of the observer.

Types of zoning city soils and districts vary. According the classification [27], according to morphological soil profile structure, the following groups of city soils are distinguished: natural undamaged (forest-parks and forests); natural damaged (the undamaged part of natural soil profile and anthropogenically damaged

surface levels); artificial – urbanozems (technogenic soils).

The following city areas are distinguished according to their function: industrial (where different industrial objects are situated); residential (where houses, offices, cultural, educational establishments, etc. are situated) and park (green area around a city used for mass recreation, sport, etc.). Within cities parks form a recreation area. Functional city areas are crossed by a system of transport ways [28].

Interest to microbiological monitoring of city areas has increased lately [29, 30]. In particular, there takes place a drastic increase of pathogenic organisms causing opportunistic infections of bacterial and fungi micro-flora. There are separate investigations of city soils algaeflora diversity [31] and special microbe groups such as biofilms of *Nostoc commune* [32]. Still "blooming" films cenoses of city soils have not been investigated yet.

This work deals with soil "blooming" of definite areas of the city of Kirov. Kirov is a big industrial city with population of 500 000 people. It has a developed infrastructure that includes all the above-mentioned areas. Natural soil surface of the territories near Kirov consists mainly of sod-podzol loam and sand loam soils.

Phototroph species investigation showed that in the end of summer (the time of the most intensive soil "blooming") surface bio-films can be represented by poly-species communities where different species of CB and diatom algae predominate (Table 6). The communities with the most diverse set of species develop in urbanozems (sawdust with sand) around HPP and in the park area (29 and 24 species accordingly), the communities with the least diverse set of species develop in the yards of houses (residential area) and along the roads (12 and 13 species accordingly).

There are definite dominants of the communities in "blooming" films of different areas (Table 7). It is evident, that non-heterocystic CB prevail in all the areas, with the exception of the industrial one, in naturally damaged and non-damaged soils. Nitrogen-fixing heterocyst

Table 6

The number of phototrophic species in city soil "blooming" fields

Investigation area	Cyanophyta	Bacillariophyta	Chlorophyta	Total sum of species
Industrial	19	2	8	29
Residential	5	5	2	12
Park	15	7	2	24
Transport	9	3	1	13

L. V. KONDAKOVA, L. I. DOMRACHEVA, I. A. KONDAKOVA
SPECIFIC CHARACTER OF SOIL "BLOOMING"
IN AGRICULTURAL AND URBANIZED TERRITORIES, P. 78



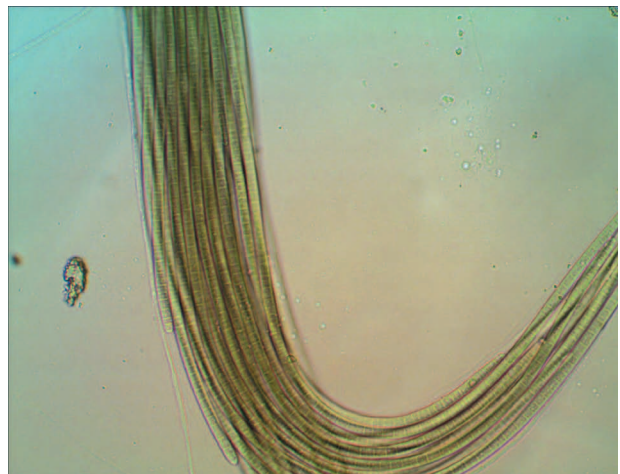
Fischerella muscicola



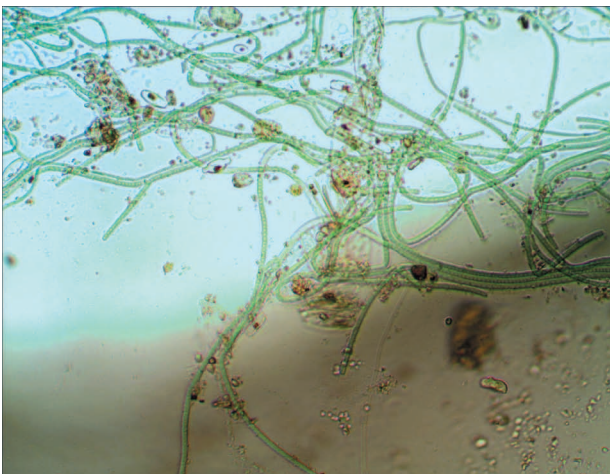
Scytonema ocellatum



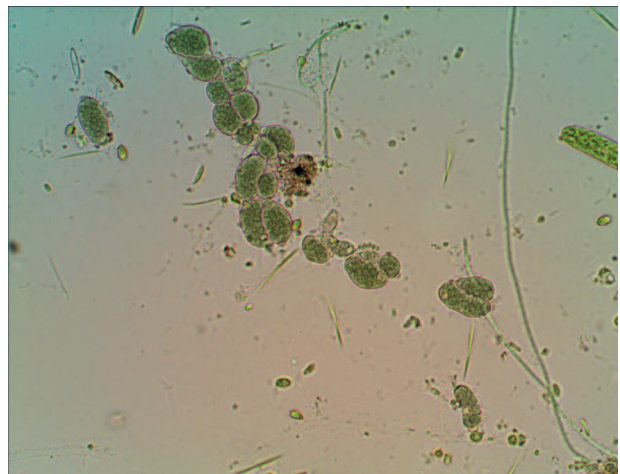
Tolypothrix tenuis



Microcoleus vaginatus



Plectonema boryanum



Nostoc punctiforme

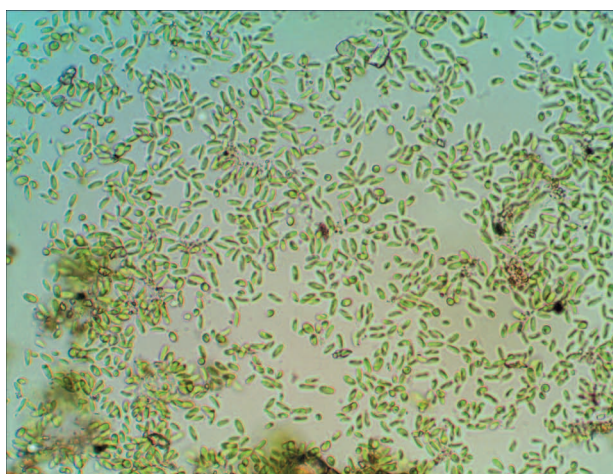
L. V. KONDAKOVA, L. I. DOMRACHEVA, I. A. KONDAKOVA
SPECIFIC CHARACTER OF SOIL "BLOOMING"
IN AGRICULTURAL AND URBANIZED TERRITORIES, P. 78



Phormidium boryanum



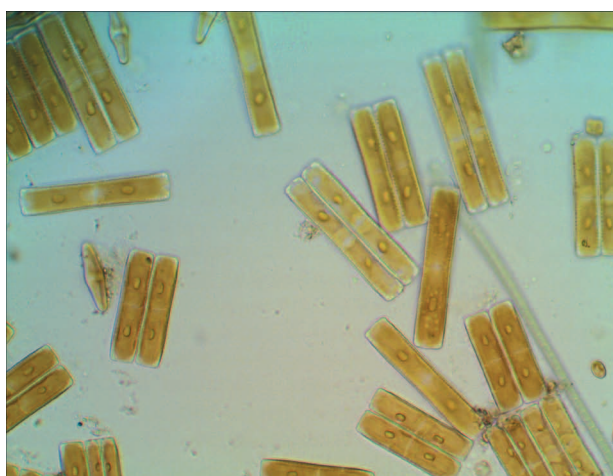
Klebsormidium nitens



Pseudococcomyxa simplex



Heterococcus viridis



Hantzschia amphioxys



Pinnularia borealis

Table 7

“Blooming” films dominants

Investigation area	Dominant species
Industrial	<i>Nostoc muscorum</i> , <i>N. paludosum</i> , <i>Trichromus variabilis</i> , <i>Phormidium autumnale</i> , <i>Nitzschia palea</i>
Residential	<i>Phormidium uncinatum</i> , <i>Ph. aerugineo-coeruleum</i> , <i>Ph. autumnale</i> , <i>Ph. boryanum</i> , <i>Nitzschia palea</i> , <i>Hantzshia amphioxys</i> .
Park	<i>Phormidium formosum</i> , <i>Ph. breve</i> , <i>Trichromus variabilis</i> , <i>Leptolyngbya augustissima</i> , <i>Nitzschia palea</i> .
Transport	<i>Phormidium aerugineo-coeruleum</i> , <i>Ph. ambiguum</i> , <i>Ph. boryanum</i> , <i>Hantzschia amphioxys</i> , <i>Luticola mutica v. mutica</i> .

Table 8

Algae and cyanobacteria cell number indices in “blooming” soils in different city areas (thousand/cm²)

Investigation area	Green algae	Diatoms	Cyanobacteria		All
			non-heterocystic	heterocystic	
Industrial	1265±40	515±20	5850±150	18600±1000	26300
Residential	446±42	2050±57	17978±781	0	20474
Park	0	540±30	10660±500	7070±213	18270
Transport	200±10	610±20	43360±900	3500±210	46860

Table 9

Phototrophs’ population structure in “blooming” soils (%)

Investigation area	Phototrophs		Cyanobacteria	
	algae	cyanobacteria	non-heterocystic	heterocystic
Industrial	6.8	93.2	23.9	76.1
Residential	12.2	87.8	100	0
Park	2.9	97.1	60.1	39.9
Transport	1.7	98.3	92.5	7.5

Table 10

Micromycets populations’ features in conditions of city soil “blooming”

Investigation area	Mycelium length, m/cm ²	Population structure, %	
		colourless	coloured
Industrial	14.4±2.1	31.7	68.3
Residential	26.6±3.0	57.9	42.1
Park	21.8±2.2	44.0	56.0
Transport	34.8±1.6	23.6	76.4

CD predominate only in urbanozems (sawdust with sand) (Table 7).

Qualitative parameters of surface cyanobacteria growths show that “blooming” fields density is very big and that it varies in different city areas from 18 to 47 million/cm² (Table 8).

Different phototrophs’ groups participate in forming surface growths’ structure differently (Table 9). The fact of non-heterocystic CB dominating is the most conspicuous (from 60 to 100% in CB populations’ structure) in all the cases with soil, with the exception of urbanozem. In urbanozem there are different conditions of phototrophic development and sawdust with sand forming the substrate around

HPP probably do not accumulate as many pollutants as soils, and it is these pollutants that drive out nitrogen-fixing CB species from surface communities.

Apart from phototrophs, micromycets are also a constant significant component of bio-films. They have forms with colourless and coloured (melanized) mycelium. Fungi mycelium length in “blooming” films and their population structure vary wide-rangingly (table 10).

Prevailing of micromycets with melanized mycelium shows that the ecological state of the places under analysis is problematic. It is known that fungi melanin synthesis is caused not only

Table 11

Quantitative indices of city soil “blooming” biofilms

Investigation area	Biomass mg/cm ²			Population structure, %		CB thread length + mycelium, m/cm ²
	phototrophs	fungi	all	phototrophs	fungi	
Industrial	4.165	0.143	4.308	96.7	3.3	110.2
Residential	3.749	0.210	3.959	94.7	5.3	80.5
Park	2.594	0.085	2.679	96.8	3.2	75.0
Transport	4.692	0.136	4.828	97.2	2.8	48.9

by the excessive insolation but also by adaptation to pollutants’ accumulation in the environment [30, 33]. Thus the results presented in Table 10 show that a considerably high contamination level is characteristic of the industrial area (68.3% fungi with coloured mycelium in the population structure) and of the transport area (76.4% melanized mycomycetes).

Phototrophs’ reaction is discrepant. Although CB, but not algae, prevail in all city ecotops in “blooming” films (in phototrophs’ population structure CB account for 87.8–98.3%), the level of CB development, as well as the share of their heterocystic and non-heterocystic forms differ in different areas very much (Table 11). Thus in transport and residential area soils non-heterocystic CB absolutely predominate (92.5 and 100%, accordingly). In park area non-heterocystic and heterocystic CB are represented almost in equal measures (60.1% – non-heterocystic, 39.9% – heterocystic CB). But in the industrial area in the substrate consisting of sawdust and sand nitrogen-fixing heterocystic CB account for 76.1% of the population structure, and non-heterocystic ones – for 23.9%. Probably, a long-term influence of city pollutants, which get also into park and residential areas with air, contributes to prevailing of CB populations with non-heterocystic forms, and high sensitivity of nitrogen-fixing cyanobacteria’s nitrogenase enzyme can block their propagation. At the same time anazotic urbanozem is being occasionally renewed near HPP so that there is not enough time for it to absorb and accumulate pollutants enough to oppress nitrogen-fixing CB development.

On the whole, soil or substrate “blooming” in urbanized territories can be considered as a positive fact. Firstly, mass phototrophs propagation causes quick soil saturation with labile organic substance quickly renewed due to the high speed of algobiomass circulation. Secondly, presence of thread CB and fungi mycelium in biofilms makes the substrate stronger due to its anti-erosion functions. The total length of threads

and mycelium can reach scores of meters per 1 cm² of the surface (Table 11).

Thus it seems that it is not possible to judge on the city soil state by phototrophs’ growth peculiarities in “blooming” films. Nevertheless mycomycetes populations, in particular, melanized forms prevailing in the structure, can serve as a reliable criterion that indicates a high degree of contamination. At the same time “blooming” analysis of urbanized soils shows that certain species of non-heterocystic Cyanobacteria that can serve as bioagents-remediators in the future prove to be the most resistant to city pollutants. Microphototrop species which participate in soil “blooming” are shown in pic. Of them only in natural biofilms of the suburban zone of the city we found *Fischerella muscicola* and *Scytonema ocellatum*.

Conclusion

The analysis of the data on plough and city soils “blooming” shows that there are features of similarity (the indices of phototrophs’ cell number, biomass, species potential realization) as well as specific features consisting in the fact that diversity of city pollutants varies the development of phototrophic groups, and in agrocoenoses there is a close connection between the doses and input time of fertilizers and the development level of surface growths.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Biology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences on the topic “Assessment and forecast of a delayed man-caused impact on natural and transformed ecosystems of the southern taiga subzone ” No. 0414-2018-0003.

References

1. Nikolaev Yu.A., Plakunov V.K. Biofilm – “City of microbes” or an analogue of multicellular organisms? // Microbiology. 2007. V. 76. No. 2. P. 125–138.

2. Costerton J.W. The Biofilm Primer // Springer Series in Biofilms / Ed. C. Eckey. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. 197 p.
3. Miller M.B., Bassler B.L. Quorum sensing in bacteria // *Ann. Rev. Microbiol.* 2001. V. 55. P. 165–199.
4. Zavarzin G.A. Selected works. Moskva: MAKSPress, 2015. 512 p. (in Russian).
5. Sutherland I.W. Biofilms – formation, structure and interactions // *Euresco conf. Bacterial neural networks.* 2002. P. 4.
6. Kondakova L.V., Domracheva L.I., Pegushina O.A., Fockina A.I. Disbalance Factors and *Nostoc commune*, Soil Contamination. New Research. New York, Nova Science Publishers, 2008. P. 189–199.
7. Nozhevnikova A.N., Botchkova E.A., Plakunov V.K. Multi-species biofilms in ecology, medicine, and biotechnology // *Microbiology.* 2015. V. 84. No. 6. P. 623–644.
8. Rossi F., De Philippis R. Role of cyanobacterial exopolysaccharides in phototrophic biofilms and in complex microbial mats // *Life.* 2015. V. 64. P. 153–166.
9. Flechtner V.R., Rainer N., Jahansen J.R., Sheri A. Algal diversity in North American desert soils // *Conference on Astrobiology and Planetary Mission, San Diego, Calif. Proc. Spie.* 2005. P. 590–602.
10. Steven B., Gallegos-Graves L.V., Yeager C.M. Belnap J., Evans R.D. Kuske C.R. Dryland biological soil crust cyanobacteria show unexpected decreases in abundance under long-term elevated CO₂ // *Environ. Microbiol.* 2012. V. 14. No. 12. P. 32–58.
11. Concostrina-Zubiri L., Pescador D.S., Martinez I., Escudero A. Climate and small scale factors determine functional diversity shifts of biological soil crusts in Iberian drylands // *Biodivers. And Conserv.* 2014. V. 23. No. 7. P. 1757–1770.
12. Bowker M.A., Maestre F.T., Eldridge D., Belnap J. Biological soil crusts (biocrusts) as a model system in community, landscape and ecosystem ecology // *Biodivers. and Conserv.* 2014. V. 23. No. 7. P. 1619–1637.
13. Büdel B., Colesie C., Green T.G.A., Grube M. Improved appreciation of the functioning and importance of biological soil crusts in Europe // *Biodivers and Conserv.* 2014. V. 23. No. 7. P. 1639–1658.
14. Raggio J., Pintado A., Vivas M., Sancho L.G. Continuous chlorophyll fluorescence, gas exchange and microclimate monitoring in a natural soil crust habitat in Tabernas badlands, Almeria, Spain: progressing towards a model to understand productivity // *Biodivers. and Conserv.* 2014. V. 23. No. 7. P. 1809–1826.
15. Acea M.J., Diz N., Prieto-Fernandez A. Microbial populations in heated soils inoculated with cyanobacteria // *Biology and fertility of soils (Biol. Fertile. Soils).* 2001. V. 33 (2). P. 118–125.
16. Elliott D.R., Thomas A.D., Hoon S.R., Sen R. Niche partitioning of bacterial communities in biological crusts and soil under grasses, shrubs and trees in the Kalahari // *Biodivers. and Conserv.* 2014. V. 23. No. 7. P. 1709–1733.
17. Nagarkar S., Williams G.A., Subramanian G., Saha S. Cyanobacteria-dominated biofilms: a high quality food resource for intertidal grazers // *Hydrobiologia.* 2004. V. 512. No. 1. P. 89–95.
18. Li X.R., Zhang P., Su Y.G., Jia R.L. Carbon fixation by biological soil crusts following revegetation of sand dunes in arid desert regions of China: A four-year field study // *Catena.* 2012. V. 97. P. 119–126.
19. Pócs T. Cyanobacterial crust types, as strategies for survival in extremal habitats // *Acta Bot. Hung.* 2009. V. 51. No. 1–2. P. 147–178.
20. Hu Chuniang, Liu Yongoling Algae colonization and succession in desert soil // *14 Inter. Conference on the Origion of Life, Beijng. Orig. Life and Evol. Bios,* 2006. V. 36. No. 3. P. 318–319.
21. Malam I.O., Le Bissonnais Y., Defarge C., Trichet J. Role of a cyanobacterial cover on structural stability of sandy soils in Sahelian part of western Niger // *Geoderma.* 2001. V. 101. No. 3–4. P. 15–30.
22. Domracheva L.I. Soil “blooming” and the rules of its development. Syktyvkar, 2005. 336 p. (in Russian).
23. Kondakova L.V., Domracheva L.I. Flora of Vyatka Region. Part 2. Algae (Species structure, water and soil bio-cenoses), Kirov, 2007. 192 p. (in Russian).
24. Gollerbakh M.M., Shtina E.A. Soil algae. Leningrad: Nauka. 1969. 228 p. (in Russian).
25. Domracheva L.I. Soil “Blooming” and the rules of its development. Syktyvkar: Komi NTs UrO RAN, 2005. 336 p. (in Russian).
26. Khakimov F.I., Deyeva N.F., Ilyina A.A. Ecological-geochemical characteristics of soil in the industrial city // *Ekologiya pochv. Pushchino.* 1998. P. 182–205 (in Russian).
27. Agarkova M.G., Tselishcheva L.K., Stroganova M.N. Morphology-genetic peculiarities of city soils and their typology // *Vestnik MGU. Seriya 17. Pochvovedeniye.* No. 2. 1991. P. 11–16 (in Russian).
28. Reimers N.F. Nature and human environment management. M. Prosveshcheniye. 1992. 320 p. (in Russian).
29. Artamonova V.S. Microbiological features of anthropogenically transformed soils of West Siberia. Novosibirsk: SO RAN. 2002. 225 p. (in Russian).
30. Marfenina O.E. Anthropogenic Ecology of soil fungi. Moskva: Meditsina dlya vsekh. 2005. 156 p. (in Russian).
31. Trukhnitskaya S.M., Chizhevskaya M.V. Alga-flora of recreation areas of Krasnoyarsk urban ecosystem. Krasnoyarsk: Izd-vo KrasGAU. 2008. 135 p. (in Russian).
32. Kondakova L.V., Domracheva L.I., Pegushina O.A., Fockina A.I. Disbalance factors and *Nostoc commune*. Soil contamination. New research. New York, Nova Science Publishers. 2008. P. 189–199.
33. Terekhova V.A. Micromycets in ecological evaluation of water and ground ecosystems. Moskva: Nauka. 2007. 215 p. (in Russian).

Биодеградация растительных отходов и получение плодовых тел при культивировании ежевика гребенчатого (*Hericium erinaceus*)

© 2018. А. А. Широких^{1,2}, д. б. н., профессор, в. н. с., Ю. А. Злобина², аспирант, И. Г. Широких^{1,2,3}, д. б. н., профессор, зав. лабораторией, в. н. с.,
¹Федеральный аграрный научный центр Северо-Востока, 610007, Россия, г. Киров, ул. Ленина, 166а,
²Вятский государственный университет, 610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, 36,
³Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28,
 e-mail: aleshirokikh@yandex.ru

Разработка технологий биодеградации растительных отходов в целях получения новых полезных продуктов способна не только уменьшить загрязнение окружающей среды, но и обеспечить сырьевую базу биотехнологии. В работе изучали возможность применения базидиального ксилотрофного гриба *Hericium erinaceus* в качестве деструктора растительных отходов с одновременным получением хозяйственно ценной вторичной продукции. В качестве питательного субстрата для получения плодовых тел гриба использовали смеси соломы, дубовых опилок и зерна овса в различных соотношениях. Продуктивность сырого уплотнённого субстрата рассчитывали как отношение массы плодовых тел грибов, получаемых с одного сосуда, к исходной массе субстрата. Об интенсивности разложения субстрата судили по убыли его биомассы за период культивирования гриба. Показано, что для достижения высокой степени биодеградации целлюлозо- и лигнин-содержащих отходов и получения максимального урожая грибов в состав питательного субстрата необходимо включать легкогидролизуемый зерновой компонент в количестве не менее 30 об. %. Изменяя концентрацию зерна, можно регулировать скорость роста мицелия, выход плодовых тел гриба и степень биодеградации субстрата.

Ключевые слова: *Hericium erinaceus*, лигноцеллюлозные отходы, искусственное культивирование, питательный субстрат, урожай плодовых тел, плодоотдача субстрата, степень разложения.

Biodegradation of vegetable waste and obtaining fruit bodies in cultivation of *Hericium erinaceus*

© 2018. А. А. Shirokikh^{1,2} ORCID: 0000-0002-7808-0376, Yu. A. Zlobina² ORCID: 0000-0002-0949-1403, I. G. Shirokikh^{1,2,3} ORCID: 0000-0002-3319-2729,
¹Federal Scientific Agricultural Center of the North-East, 166a, Lenina St., Kirov, Russia, 610007,
²Vyatka State University, 36, Moskovskaya St, Kirov, Russia, 610000,
³Institute of Biology of the Komi Science Centre of the Ural Division RAS, 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Republic of Komi, Russia, 167982,
 e-mail: aleshirokikh@yandex.ru

Development of technologies for biodegradation of plant wastes in order to obtain new useful products can not only reduce pollution of the environment, but also provide a raw material base for biotechnology. The possibility of using the basidial xylotrophic fungus *Hericium erinaceus* as a destructor of plant wastes with simultaneous production of economically valuable secondary products was studied. As a nutrient substrate for the production of fruiting bodies of the fungus, mixtures of straw, oak sawdust and oat grain were used in various proportions. The productivity of the raw compacted substrate was calculated as the ratio of the mass of fruiting bodies of fungi obtained from one vessel to the initial mass of the substrate. The intensity of decomposition of the substrate was judged by the decrease in its biomass during the period of cultivation of the fungus. It is shown that in order to achieve a high degree of biodegradation of cellulose and lignin-containing waste and to obtain the maximum harvest of fungi, it is necessary to include a readily hydrolysable grain component in an amount of not less than 30% by volume in the nutrient substrate. By varying the concentration of the grain, it is possible to regulate the growth rate of the mycelium, the yield of the fruiting bodies and the degree of biodegradation of the substrate.

Keywords: *Hericium erinaceus*, lignocellulosic waste, artificial cultivation, nutrient substrate, yield of fruit bodies, productivity of substrate, degree of decomposition.

Биоконверсия растительных отходов сельского хозяйства и лесной промышленности представляет собой одну из важнейших проблем охраны окружающей среды, чем и определяется неослабевающий интерес к организмам-деструкторам целлюлозы и лигнина – наиболее трудноразлагаемым компонентам растительных остатков. Переработка целлюлозосодержащих отходов биологическими способами с получением практически полезных продуктов позволяет не только существенно уменьшить загрязнение окружающей среды, но и расширить сырьевую базу биотехнологии по производству биологически активных добавок, пищевых продуктов и кормов [1, 2]. Подобные разработки невозможны без поиска новых штаммов-деструкторов целлюлозы и лигнина, обладающих соответствующим метаболическим потенциалом.

С этой точки зрения особый интерес вызывают высшие базидиальные грибы, которые являются существенной частью наземных экосистем и важным звеном круговорота углерода в природе. Участвуя в конвейерном разложении растительного опада, базидиальные грибы продуцируют широкий спектр внеклеточных ферментов гидролитического и оксидоредуктазного профиля, что позволяет им утилизировать большой круг различных субстратов. Среди всего разнообразия базидиомицетов следует выделить дроворазрушающие или ксилотрофные грибы – сравнительно небольшую по таксономическому разнообразию экологическую группу грибов, способную к полной деградации лигноцеллюлоз [3]. Многие виды ксилотрофных грибов известны также как продуценты пищевого белка и биологически активных веществ [4, 5].

Одним из интересных представителей агарикоидных ксилотрофных грибов является ежевик гребенчатый (*Hericium erinaceus*) – трутовик, относящийся к порядку Russulaceae. Гриб встречается в Европе, Азии, Америке, но повсеместно является редким видом, занесён в Красную книгу Российской Федерации и нуждается в охране [6, 7]. Ежевик относят к съедобным и лекарственным грибам, его широко применяют в народной медицине стран Дальнего Востока. В последние годы в составе плодовых тел и культивируемого мицелия *H. erinaceus* были обнаружены метаболиты, способные оказывать нейротрофное, гиполипидемическое, иммуномодулирующее и цитотоксическое (в отношении опухолевых клеток) действие на организм человека [7–11]. В связи с этим представляет интерес изуче-

ние возможности применения *H. erinaceus* в качестве деструктора растительных отходов с одновременным получением хозяйственно ценной вторичной продукции.

Методические основы культивирования грибов могут различаться в зависимости от региональных особенностей сельскохозяйственного производства и лесной промышленности. Набор доступных для выращивания гриба субстратов (он же – состав растительных отходов) изменяется в зависимости от конкретной природно-растительной зоны и почвенно-климатических условий [12].

В данной работе оценивали перспективы получения урожая плодовых тел гриба *H. erinaceus* в процессе утилизации отходов сельскохозяйственного производства и лесной промышленности в подзоне южной тайги Северо-Востока Европейской части России.

Объекты и методы

В качестве объекта исследования служила мицелиальная культура *H. erinaceus*, предварительно изолированная из плодового тела гриба, выросшего на стволе поваленного дуба в грабово-кисличной дубраве на территории Национального парка «Беловежская пуща» (52°29'–52°57' с. ш.; 23°21'–24°21' в. д., Беларусь).

Природный изолят был получен методом культуры ткани на сусло-агаре (4Б). При культивировании штамм характеризовался хорошей способностью к плодообразованию: по периферии колоний через 18–20 суток роста начинали появляться примордии, а затем формировались небольшие плодовые тела базидиомы. При микроскопировании мицелия наблюдали характерные для базидиомицетов структуры [13]: пряжки, бластоконидии, артроконидии – фрагменты конидиальных гиф, расположенные цепочками, хламидоспоры – интеркалярные, толстостенные клетки, расположенные на недифференцированных гифах (рис. 1, см. цв. вкладку).

Стерильный посевной мицелий ежевика выращивали в автоклавированных стеклoбанках, объёмом 0,25 л, заполненных распаренным зерном овса, покрытых двумя слоями пищевой алюминиевой фольги. При поверхностной инокуляции зарастание зерна грибницей на глубину банки – 10 см – происходило на 15-е сутки выращивания при комнатной температуре (20±2 °С) и на 20-е при выращивании при 28 °С в термостате.

В качестве питательного субстрата для получения плодовых тел гриба использовали смеси соломы, дубовых опилок и зерна овса в различных соотношениях: 1) опилки 50 об.%; солома 50 об.%; 2) опилки 50 об.%; зерно 10 об.%; солома 40 об.%; 3) опилки 20 об.%; зерно 20 об.%; солома 60 об.%; 4) опилки 10 об.%; зерно 30 об.%; солома 60 об.%

Опыты закладывали в стеклoбанках, объёмом 0,5 л. Фасовку субстрата по вариантам проводили на площадочных весах (точность учёта 10 г), учёт урожая грибов – на весах ВЛТК-500 (точность учёта 0,1 г). Масса сырого питательного субстрата, при достаточно плотной набивке, составляла 170 г на 1 стеклoбанку. Повторность вариантов в опытах 5-ти кратная.

Для получения в банках питательных субстратов, свободных от контаминации посторонней микрофлорой, проводили стерилизацию путём автоклавирования (0,5 час при избыточном давлении 1,0 атм.). В стерильных условиях субстрат инокулировали зерновым посевным мицелием в количестве 5% от массы субстрата. Заращивание субстрата и плодоношение происходило при комнатной температуре (20 ± 2 °C). На 7-е, 14-е, 20-е и 30-е сут культивирования оценивали плотность обрастания субстрата мицелием по 6-ти балльной шкале: 0 – мицелий на субстрате отсутствует; 1 – мицелий очень редкий, плохо различимый невооружённым глазом; 2 – мицелий редкий, просвечивающийся, хорошо виден субстрат; 3 – мицелий средней плотности, субстрат различим; 4 – мицелий плотный, субстрат еле-еле различим; 5 – мицелий плотный, субстрат не различим [12]. На 48-е, 68-е и 83-и сут культивирования собирали плодовые тела ежевика и определяли их влажную и сухую биомассу.

Об интенсивности разложения субстрата грибом судили по убыли сухой биомассы субстрата за период культивирования гриба.

Продуктивность (П, %) или плодоточность сырого (влажность – $76 \pm 1\%$) уплотнённого субстрата рассчитывали как отношение массы плодовых тел грибов, получаемых с одного сосуда в отдельных волнах или суммарно, к исходной массе субстрата, выраженное в процентах:

$$П, \% = \frac{M \text{ плодовых тел}}{M \text{ влажного субстрата в банке}} \cdot 100\% [14].$$
 Статистическую обработку результатов проводили стандартными методами с использованием встроенного пакета программ EXCEL.

Результаты и их обсуждение

В природе ежевик гребенчатый растёт на древесине лиственных пород, а при искусственном культивировании – на смеси опилок, соломы, фуражного зерна. Основной компонент субстрата (около 70%) – питательные целлюлозосодержащие сельскохозяйственные отходы [12]. В первые две недели интенсивного культивирования ежевика в стерильных условиях скорость колонизации субстрата была низкой (рис. 2, см. ветную вкладку). К 7-м сут слабый рост мицелия отмечался только в варианте с включением в состав питательного субстрата 30% овсяного зерна. В этом варианте на 14 сут и во все последующие сроки наблюдения отмечали максимальную плотность мицелия, а минимальную – на субстрате, состоящем только из опилок и соломы. Варианты с добавлением в питательный субстрат зерна в количестве 10 и 20% различались между собой сначала незначительно. Начиная с 14 сут, большей плотностью мицелиального обрастания отличался субстрат, содержащий в составе 20% овсяного зерна. Полная колонизация субстрата мицелием (6 баллов) завершилась к 30 сут культивирования гриба в варианте с 30%-ным содержанием зерна, тогда как плотность обрастания субстрата в варианте без добавления зерна, к этому времени, всё ещё не превышала 3-х баллов. Таким образом, для интенсивного культивирования гериция необходимым компонентом питательной смеси, наряду с соломой и древесными опилками, является легкогидролизуемый субстрат – зерно (30 об.%).

На 36 сут после инокуляции субстрата было отмечено появление зачаточных примордиев, а ещё через 9–12 сут завершилось формирование технически зрелых плодовых тел белого цвета, иногда с кремовым или розовым оттенком. Плодовые тела *H. erinaceus* первой «волны» – нежные, округлой формы, максимальный диаметр 5–6 см, масса одного из плодовых тел достигала в опыте 16,98 г. Вторую волну плодоношения наблюдали через 20, третью – через 15 суток. Всего было отмечено три волны плодоношения.

Как следует из таблицы 1, наиболее высокий суммарный урожай плодовых тел ($38,40 \pm 2,07$ г) получен на субстрате, состоящем из 10% дубовых опилок, 30% овсяного зерна и 60% овсяной соломы. На субстрате из опилок и соломы, без добавления зерна, урожай плодовых тел оказался в 6,2 раза ниже, т. е. был самым низким в опыте ($6,20 \pm 0,51$ г).

Таблица 1 / Table 1

Сравнительная продуктивность *H. erinaceus* при интенсивном культивировании на питательных субстратах различного состава / Comparative productivity of *H. erinaceus* with intensive cultivation on nutrient substrates of different composition

Номер волны плодоношения: сут Fruit wave number: day	Урожай грибов по вариантам субстрата (количество зерна в составе смеси, об. %) / Harvesting of mushrooms according to the variants of the substrate (amount of grain in the mixture, vol.%)			
	0	10	20	30
1-я/1-st 48	2,40±0,53	4,50±1,10	4,30±0,90	15,20±1,19
	0,30±0,07	0,50±0,11	0,50±0,10	1,90±0,18
2-я/2-nd: 68	2,50±0,57	5,60±1,12	9,10±0,86	15,60±1,34
	0,30±0,04	0,60±0,11	1,00±0,12	1,50±0,39
3-я/3-th: 83	1,40±0,43	3,10±0,77	3,90±1,00	7,50±3,68
	0,17±0,05	0,350±0,086	0,62±0,11	0,84±0,41
Суммарно Totally	6,20±0,51	13,20±0,99	17,30±0,92	38,40±2,07
	0,70±0,05	1,50±0,11	1,90±0,11	4,20±0,29

Примечание: в числителе – сырая масса, в знаменателе – сухая масса, г.
Note: in the numerator – the raw mass, in the denominator – dry mass, g.

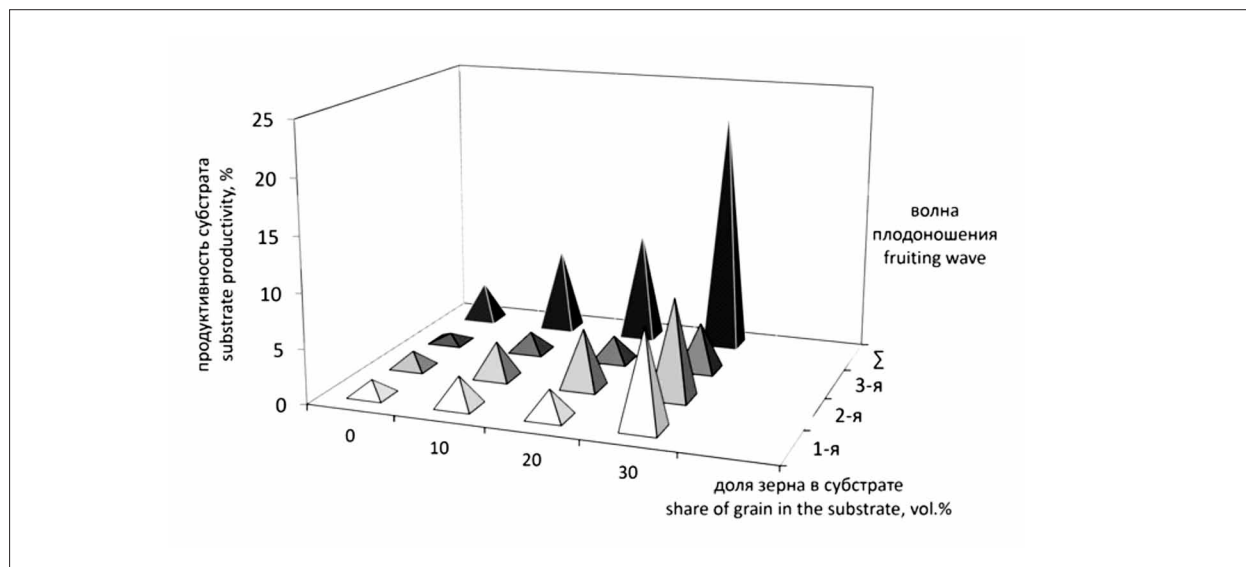


Рис. 3. Плодоотдача сырого субстрата (%) с различным насыщением зерном овса при выращивании *H. erinaceus*

Fig. 3. Fruit yield of a raw substrate (%) with different grain saturation of oats during the growth of *H. erinaceus*

При добавлении в состав питательной смеси 10 об.% зерна и увеличении его доли до 30 об.% урожайность возрастала, особенно значительно в последнем варианте. Субстраты, содержащие 10 и 20 об.% зерновой добавки, по выходу плодовых тел между собой существенно не различались. Урожайность гриба в этих вариантах была в 4 раза ниже, чем в варианте с добавлением 30 об.% зерна, но в 2 раза выше, чем на субстрате, состоящем только из опилок и соломы, без введения легкогидролизуемой «затравки» в виде овсяного зерна.

Вторая волна плодоношения гриба характеризовалась по сравнению с первой более высоким выходом биомассы плодовых тел. Урожайность увеличивалась во всех вариантах, но наиболее значительно (более чем в 2 раза) – в варианте с добавлением 20 об.% зерна (9,10±0,86 г).

Урожай плодовых тел третьей волны плодоношения гериция уступал первым двум волнам в 1,2–2,0 раза, в зависимости от состава питательного субстрата. Особенно значительно, по сравнению с урожаем первой волны,

снизились выход плодовых тел гриба в варианте с 30 об.% зерна.

Анализируя полученные данные по выращиванию плодовых тел *H. erinaceus* на питательных субстратах с различным содержанием зерна, можно заключить, что наличие в составе субстрата легкогидролизуемой «затравки» – обязательное условие эффективной колонизации и формирования плодовых тел гриба.

Важным показателем при интенсивном культивировании грибов является продуктивность (П%) или плодоотдача сырого (влажность 77±1%) уплотнённого субстрата. Этот показатель (для отдельных «волн» плодоношения и суммарный) приведён на рисунке 3.

Как следует из данных рисунка 3, плодоотдача субстрата в каждой из волн плодоношения изменялись в зависимости от состава питательной смеси, возрастая пропорционально доле зерна в субстрате от 0,8–1,5% в варианте без зерновой добавки до 4,4–9,1% в варианте с добавлением 30 об.% зерна овса. В процессе культивирования гриба, по мере снижения концентрации в субстрате легкогидролизуемого компонента, различия между вариантами по этому показателю сглаживались. Так, различия между двумя крайними вариантами в период 3-й волны плодоношения не превышали 5,5 раз, тогда как во время 1-й волны они составляли 6,4 раза.

При искусственном культивировании все необходимые для роста вещества ежевик извлекает из субстратов за счёт их ферментативного разложения комплексом целлюлаз. Часть углерода, получаемого при деградации субстрата, расходуется на синтез грибной биомассы, а другая часть, в процессе дыхания, выделяется в виде углекислого газа [15]. В результате этих процессов биомасса субстрата уменьшается. Таким образом, по убыли био-

массы субстрата можно судить о степени его разложения. [15]

В процессе культивирования гриба на смеси дубовых опилок и соломы в равных соотношениях (вар. 1) масса исходного субстрата снизилась всего на 17,3 г, т. е. степень разложения составила 10% (табл. 2).

Варианты 2 и 3, с добавлением овсяного зерна в количестве 10 и 20 об.% соответственно, по убыли биомассы субстрата и степени его разложения между собой значимо не различались, превысив вариант 1 всего на 6–7%. Наибольшей деградации за период наблюдений подвергся субстрат в варианте 4, который содержал 10 об.% дубовых опилок, 30 об.% овсяного зерна и 60 об.% соломы. Масса исходного субстрата снизилась в этом варианте на 51,7 г, а степень разложения растительных отходов составила 34%.

Полученные результаты показывают, что при культивировании ксилотрофного гриба *H. erinaceus*, для достижения высокой степени биодеградации целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов и получения максимального урожая плодовых тел в состав питательного субстрата необходимо включать легкогидролизуемый зерновой компонент в количестве не менее 30 об.%. Изменяя концентрацию зерна, можно регулировать скорость роста мицелия, выход биомассы плодовых тел и степень биодеградации субстрата. Вероятно, зерновой компонент субстрата служит специфической затравкой, которая запускает у гриба синтез ферментативного комплекса целлюлаз.

Заключение

В процессе культивирования гриба *H. erinaceus* можно решить не только вопрос получения пищевого продукта в виде плодовых

Таблица 2 / Table 2
Степень биодеградации субстратов в результате культивирования *H. erinaceus*
The degree of biodegradation of substrates resulting from the cultivation of *H. erinaceus*

Вариант Variant	Масса субстрата после культивирования гриба, г Mass of the substrate after cultivation of the fungus, g	Убыль субстрата, г Loss of substrate, g	Степень разложения субстрата, % Degree of decomposition of the substrate, %
1	153,0±2,6	17,3	10
2	142,0±4,2	28,2	16
3	140,0±5,2	29,3	17
4	118,0±3,0	51,7	34

Примечание: обозначения вариантов как на рисунке 1.
Note: the designations of the options are as in Figure 1.

тел и биологически активных субстанций, но и такую актуальную проблему, как утилизация целлюлозо- и лигнинсодержащих отходов сельского хозяйства и лесной промышленности. Благодаря обогащению малоценных грубых растительных отходов грибным белком, отработанный субстрат может стать хорошей кормовой добавкой для сельскохозяйственных животных и птицы, а также перспективной субстанцией для обогащения почвы органическим веществом. Таким образом, искусственное выращивание ежовика гребенчатого может внести вклад в решение проблемы отходов сельского хозяйства и лесной промышленности с одновременным получением хозяйственно ценной продукции.

Выполнено в рамках Программы ФНИ государственных академий наук на 2013–2020 гг. по теме № 0767-2018-0012 «Изучить потенциал полифункционального действия мицелиальных микроорганизмов в региональных типах почв с целью создания новых препаратов для повышения адаптивности и экологической безопасности растениеводства и защиты окружающей среды от загрязнений».

Литература

1. Perez J., Munoz-Dorado J., De La Rubia T., Martinez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview // *Int. Microbio.* 2002. V. 5. P. 53–63.
2. Soliman S. A., El-Zawahry Y. A., El-Moughith A. A. Fungal Biodegradation of Agro-Industrial Waste. 2013. licensee In-Tech [Internet resource] <http://dx.doi.org/10.5772/56464> (Accessed: 05.07.2018).
3. Мухин В.А. Биота ксилотрофных базидиомицетов Западно-Сибирской равнины. Екатеринбург: Наука. 2003. 231 с.
4. Лобанок А.Г., Бабицкая В.Г., Богдановская Ж.Н. Микробный синтез на основе целлюлозы: белок и другие ценные продукты. Минск: Наука и техника, 1988. 260 с.
5. Заикина Н.А. Основы биотехнологии высших грибов: учебное пособие. СПб.: Проспект науки, 2007. 336 с.
6. Гарибова Л.В. Грибы // Красная книга РФ (растения и грибы). М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. С. 753–782.
7. Бухало А.С., Бабицкая В.Г., Бисько Н.А., Вассер С.П., Дудка И.А., Митропольская Н.Ю., Михайлова О.Б., Негрейко А.М., Поединок Н.Л., Соломко Э.Ф. Биологические особенности лекарственных макромицетов в культуре: Сборник научных трудов в двух томах. Т. 1 / Под ред. С.П. Вассера. Киев: Альтерпрес, 2011. 212 с.

8. Wang J.C. Hu S.H., Lee T.M. Antitumor and immunoenhancing activities of polysaccharide from culture broth of *Hericium* spp. // *Kaoshing J. Med. Sci.* 2001. V. 17. No. 9. P. 461–467.

9. Shimbo M., Kawagishi H., Yokogoshi H. Erinacine A increases catecholamine and nerve growth factor content in the central nervous system of rats // *Nutrition Research.* 2005. V. 25. No. 6. P. 617–623.

10. Krzyczkowski W., Malinowska E., Herold F. Erinacine A biosynthesis in submerged cultivation of *Hericium erinaceum*: quantification and improved cultivation // *Engineering in Life Sciences.* 2010. V. 10. No. 5. P. 446–457.

11. Zhanga Z., Lva G., Pana H., Pandeyb A., Hec W. Antioxidant and hepatoprotective potential of endopolysaccharides from *Hericium erinaceus* grown on tofu whey // *J. Biological Macromolecules.* 2012. V. 51. No. 5. P. 1140–1146.

12. Трухоновец В.В., Бисько Н.А., Поединок Н.Л., Михайлова О.Б., Митропольская Н.Ю., Колодий Т.А., Булавкина И.А., Плащинская Д.В. Рост и плодоношение базидиального гриба *Hericium erinaceus* (Bull.: Fr.) на растительных субстратах // Труды БГТУ. Лесное хозяйство. 2012. № 1. С. 277–281.

13. Гарибова Л.В., Лекомцева С.Н. Основы микологии. Морфология и систематика грибов и грибоподобных организмов. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2005. 220 с.

14. Анненков Б.Г., Азарова В.А., Ищенко Е.А. Методические основы интенсивного выращивания гериция ежовикового // Дальневосточный аграрный вестник. 2015. № 2 (34). С. 5–13.

15. Ильина Г.В., Ильин Д.Ю. Ксилотрофные базидиомицеты в чистой культуре. Пенза: РИО ПГСХА. 2013. 222 с.

References

1. Perez J., Munoz-Dorado J., De La Rubia T., Martinez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview // *Int. Microbio.* 2002. V. 5. P. 53–63.
2. Soliman S. A., El-Zawahry Y. A., El-Moughith A. A. Fungal Biodegradation of Agro-Industrial Waste. 2013. licensee In-Tech [Internet resource] <http://dx.doi.org/10.5772/56464> (Accessed: 05.07.2018).
3. Mukhin V.A. Biota of xylophilic basidiomycetes of the West Siberian plain. Ekaterinburg: Nauka. 2003. 231 p. (in Russian).
4. Lobanok A.G., Babitskaya V.G., Bogdanovskaya Zh.N. Microbial synthesis of cellulose-based: protein and other valuable products. Minsk: Nauka i tekhnika, 1988. 260 p. (in Russian).
5. Zaikina N.A. Basics of biotechnology of higher fungi: tutorial. Sankt-Peterburg: Prospekt nauki, 2007. 336 p. (in Russian).

6. Garibova L.V. Mushrooms // Red book of the Russian Federation (plants and mushrooms). Moskva: Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK, 2008. P. 753–782 (in Russian).

7. Bukhalo A.S., Babitskaya V.G., Bisko N.A., Vasser S.P., Dudka I.A., Mitropolskaya N.Yu., Mikhaylova O.B., Negreyko A.M., Poyedinok N.L., Solomko E.F. Biological characteristics of medicinal macromycetes in culture: Collection of scientific works in two volumes. V. 1 / Ed. S.P. Vasser. Kiyev: Alterpres, 2011. 212 p. (in Russian).

8. Wang J.C. Hu S.H., Lee T.M. Antitumor and immunoenhancing activities of polysaccharide from culture broth of *Hericiium* spp. // Kaoshing J. Med. Sci. 2001. V. 17. No. 9. P. 461–467.

9. Shimbo M., Kawagishi H., Yokogoshi H. Erinacine A increases catecholamine and nerve growth factor content in the central nervous system of rats // Nutrition Research. 2005. V. 25. No. 6. P. 617–623.

10. Krzyczkowski W., Malinowska E., Herold F. Erinacine A biosynthesis in submerged cultivation of *Hericiium erinaceum*: quantification and improved cultivation // Engineering in Life Sciences. 2010. V. 10. No. 5. P. 446–457.

11. Zhanga Z., Lva G., Pana H., Pandeyb A., Hec W. Antioxidant and hepatoprotective potential of endopolysaccharides from *Hericiium erinaceus* grown on tofu whey // J. Biologocal Macromolecules. 2012. V. 51. No. 5. P. 1140–1146.

12. Trukhonovets V.V., Bisko N.A., Poyedinok N.L., Mikhaylova O.B., Mitropolskaya N.Yu., Kolodiy T.A., Bulavkina I.A., Plashchinskaya D.V. The Growth and fruiting basidiomycetes mushroom *Hericiium erinaceus* (Bull.: Fr.) in vegetable substrates // Trudy BGTU. Lesnoye khozyaystvo. 2012. No. 1. P. 277–281 (in Russian).

13. Garibova L.V., Lekomtseva S.N. Basics of Mycology. Morphology and systematics of fungi and fungal-like organisms. Moskva: Tovarishestvo nauchnykh izdaniy KMK. 2005. 220 p. (in Russian).

14. Annenkov B.G., Azarova V.A., Ishchenko E.A. Methodological foundations of intensive cultivation of hericium // Dalnevostochnyy agrarnyy vestnik. 2015. No. 2 (34). P. 5–13 (in Russian).

15. Ilina G.V., Ilin D.Yu. Xylotrophic basidiomycetes in pure culture. Penza: RIO PGSKhA. 2013. 222 p. (in Russian).

Способ переработки лигнинсодержащих отходов целлюлозно-бумажной промышленности с получением сорбентов для очистки сточных вод

© 2018. Я. И. Вайсман, д. мед. н., профессор,
И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Е. С. Ширинкина, к. т. н., доцент, С. Ф. Давлетова, магистрант,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: irina_chem@mail.ru, tatarkus@yandex.ru

Наиболее экологически опасным объектом на целлюлозно-бумажных предприятиях является производство целлюлозы, которое сопровождается образованием жидких отходов – отработанных щелоков, содержащих лигносульфонаты, утилизация которых является сложной технологической проблемой. Несмотря на возможность применения жидких лигносульфонатов в качестве поверхностно-активных веществ, реагентов для приготовления буровых растворов, связующего в производстве древесно-стружечных, древесноволокнистых плит, масштабы их использования ограничены, что связано с непостоянством состава и структуры отходов. Лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции, и размещение их на полигонах захоронения приводит к длительным негативным воздействиям на объекты окружающей среды, сжигание отходов сопровождается эмиссиями токсичных веществ и требует значительных затрат на технологии очистки отходящих газов.

Одним из направлений переработки лигносульфонатов является их термическая деструкция с получением углеродных сорбентов, что позволяет не только утилизировать отходы, но и получить дешёвые сорбционные материалы для очистки сточных вод и газовых выбросов.

В работе представлены результаты исследования процессов термохимического пиролиза лигносульфонатов, образующихся при получении целлюлозы из щепы берёзы, с получением углеродных сорбентов, установлены основные факторы, влияющие на выход сорбента, его физико-химические и сорбционные свойства: температура пиролиза, длительность обработки, соотношение лигносульфонат : гидроксид калия.

Установлено, что полученные образцы сорбентов обладают высокой удельной поверхностью (720–1080 м²/г) и сорбционной активностью, по техническим характеристикам, параметрам пористой структуры не уступают активному углю марки АГ-3, широко используемому для очистки сточных вод. Особенностью углеродных сорбентов из лигносульфонатов является повышенная анионообменная способность. Обоснована возможность использования сорбентов для очистки сточных вод, содержащих бихромат - ионы. Статическая сорбционная ёмкость по Cr(VI) составила 49,0 мг/г.

Ключевые слова: лигносульфонаты, углеродные сорбенты, пористая структура, сорбционная активность, ионообменная ёмкость, ионы хрома Cr(VI).

Method for processing lignin-containing wastes from the paper industry to produce sorbents for wastewater treatment

© 2018. Y. I. Vaysman, I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000,
E. S. Shirinkina ORCID: 0000-0002-0244-4110, S. F. Davletova,
Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolskiy Prospect, Perm, Perm Region, Russia, 614990,
e-mail: irina_chem@mail.ru, tatarkus@yandex.ru

Pulp and paper mill requires large amount of resources and energy. Technological processes of pulp and paper mill are associated with high water consumption (10–20 m³ per ton of final product) and high consumption of wood raw materials and electricity (1080–1100 kg of raw materials and 300–350 kWh of electricity per ton of final product).

The most environmentally hazardous objects in pulp and paper mills are cellulose production, which is followed by the formation of liquid waste – waste liquors containing lignosulfonates, the treatment of lignosulfonates is a complicated technological problem. Lignosulfonates are practically not subjected to biological degradation and the extraction of liquor together with industrial wastewater into biological treatment facilities leads to a significant reduction in the efficiency of water purification and increase contamination of hydrosphere objects. Despite the possibility of using liquid lignosulfonates as surfactants, reagents for the preparation of drilling muds, a binder in the production of wood chip-

boards, fiberboards, the scale of their use is limited due to the volatility of the composition and structure of the waste. The disposal of waste at landfill sites leads to long negative impacts on environmental objects, incineration of waste will be followed by emissions of toxic substances and it would be necessary to use expensive waste gas purification technologies.

One of the directions of lignosulfonates treatment is their thermal destruction with the production of carbon sorbents, which allows not only treating waste, but also obtaining cheap sorption materials for wastewater and gas emissions treatment.

The paper presents the results of thermochemical pyrolysis process researches of lignosulfonates formed during the production of cellulose from birch chips, the results of obtaining carbon sorbents, determining the main factors affecting the yield of the sorbent, its physicochemical and sorption properties: the pyrolysis temperature, the processing time, the ratio of lignosulfonate: hydroxide potassium. Determination of the sorbents porous structure parameters and the specific surface was carried out on the basis of an analysis of nitrogen adsorption isotherms at a temperature of 77 K (-196 °C) obtained from the Quantum Hydrocarbon Analyzer NOVA 1200e and calculated using the method BET (Brunauer, Emmett and Teller) of the polymolecular adsorption theory and the Dubinin-Radushkevich equation of micropores volume theory filling.

The obtained samples of sorbents has a high specific surface (720–1080 m²/g) and high sorption activity and according to technical characteristics, the parameters of the porous structure are equal to active carbon of AG-3 grade widely used for wastewater treatment.

A feature of carbon sorbents from lignosulfonates is an increased anion exchange capacity. The possibility of using sorbents for wastewater treatment containing bichromate ions is researched. The static sorption capacity for Cr(VI) was 49.0 mg/g. The developed method allows not only to treat waste, but also to obtain efficient sorbents for ecological purpose.

Keywords: lignosulfonates, carbon sorbents, porous structure, sorption activity, ion-exchange capacity, chromium ions.

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) являются ресурсо- и энергоёмкими производственными объектами. Технологические процессы связаны с высоким водопотреблением (10–20 м³ на 1 тонну готовой продукции), расходом древесного сырья и электроэнергии (1080–1100 кг сырья и 300–350 кВт электроэнергии на 1 тонну продукции).

Наиболее экологически опасным объектом на целлюлозно-бумажных предприятиях является производство целлюлозы, сопровождающееся образованием жидких отходов – отработанных варочных щелоков. В результате обработки щепы древесины варочным раствором, содержащим соли сернистой или серной кислот, происходит отделение целлюлозы от лигнина, который в виде лигносульфонатов переходит в отработанные щелока. Лигносульфонаты (ЛС) представляют собой высокомолекулярные соединения (2000–10000 г/моль) сложного химического состава. Макромолекулы лигносульфонатов состоят из фенилпропановых звеньев, соединённых между собой в трёхмерную структуру [1]. Лигнин и лигносульфонаты практически не подвергаются биологической деструкции и отведение щелока совместно с производственными сточными водами на биологические очистные сооружения приводит к нарушению их работы, значительному снижению эффективности очистки сточных вод, загрязнению объектов гидросферы.

На большинстве предприятий ЦБП щелока подвергают упариванию с получением жид-

ких технических лигносульфонатов (ЖЛС) или сушке с получением порошкообразных лигносульфонатов (ПЛС). Лигносульфонаты обладают свойствами поверхностно-активных веществ и известно их применение в качестве связующего материала для формовочных и стержневых смесей в литейном производстве; пенообразователей при кислотном травлении металлов; реагентов для приготовления буровых растворов; связующего компонента в производстве древесно-стружечных, древесноволокнистых плит и фанеры [2–7].

Следует отметить, что масштабы использования лигносульфонатов ограничены, что связано с непостоянством их состава и структуры. Объём образующихся ЛС часто превышает спрос, и их размещение в окружающей среде на полигонах промышленных отходов приводит к длительным негативным воздействиям на объекты окружающей среды. Наблюдающееся в последнее время увеличение объёма производства бумаги и картона в России сопровождается и ростом объёмов ЛС, поэтому расширение областей их использования, разработка новых эффективных технологий переработки ЛС является актуальной задачей.

Анализ научно-технической информации показал, что одним из направлений переработки и утилизации лигнина и лигносульфонатов является их термическая деструкция с получением углеродных сорбентов – активных углей (АУ).

АУ представляют собой разновидность микрокристаллического углерода, содержат до 2/3 аморфного углерода и графитовые

кристаллиты, состоящие из плоскостей, образованных конденсированными ароматическими кольцами, но типичная для графита ориентация отдельных плоскостей нарушена, часть слоёв беспорядочно сдвинута относительно друг друга. Неоднородная масса, состоящая из кристаллитов графита и аморфного углерода, обуславливает необычную пористую структуру АУ, представляющую совокупность микро- (размер 0,6–1,7 нм), мезо- (1,7–50 нм) и макропор (более 50 нм). АУ содержит и гетероатомы, например, кислород, азот, а также поверхностные кислородсодержащие функциональные группы (карбокисильные, фенольные и др.) [8]. При пиролизе и карбонизации углеводородсодержащего сырья, обладающего ароматической структурой, формируется углеродный графитовый каркас, последующая активация паром или химическими реагентами (фосфорная кислота, хлорид цинка, гидроксид калия или натрия, карбонат натрия и др.) позволяет сформировать микропористую структуру сорбента.

Благодаря уникальной пористой структуре и физико-химическим свойствам, АУ находят широкое применение в технологических процессах защиты окружающей среды от промышленных загрязнений. Без использования углеродных сорбентов часто невозможно обеспечить очистку сточных вод от токсичных органических примесей до нормативных требований к сбору очищенной воды в природные водоёмы.

Основным источником сырья для получения АУ являются каменные и бурые угли – невозобновляемые ресурсы и наиболее экономически целесообразно использование для этих целей многотоннажных углеродсодержащих отходов: лигнина и лигносульфонатов, полимерных отходов и др. [9–20].

Наиболее исследованы способы получения и применения АУ из гидролизного лигнина – отхода гидролизной промышленности [10–18]. Процесс изготовления сорбента состоит из стадии пиролиза высушенного лигнина при температуре 450–500 °С и активации полученного карбонизата паром при 800–900 °С или в присутствии реагентов (химическая активация).

В настоящее время для получения высококачественных микропористых АУ используются методы химической активации. Известны способы изготовления АУ термообработкой лигнина, модифицированного H_3PO_4 , при температурах карбонизации (300–600 °С) [12]. Удельная поверхность полу-

ченных образцов составляла 650–700 м²/г, объём микро- и мезопор в зависимости от условий получения изменялся в пределах от 0,06 и 0,45 см³/г. Установлена способность сорбентов к извлечению из водных растворов красителей, ионов тяжёлых металлов, фенолов. В работах [13–17] показана возможность получения АУ на основе гидролизного лигнина методом карбонизации и последующей активации карбонатом калия [14], гидроксидом калия [15, 16] и гидроксидом натрия [17].

Исследован способ получения АУ путём карбонизации щёлочка, образующегося при сульфатной варке целлюлозы из щепы хвойных пород, при 600 °С в присутствии КОН или NaOH и последующей парогазовой активации при температуре 900 °С [18–20].

Цель настоящей работы – разработка способа утилизации термохимической переработки жидких лигниносulфонатов, образующихся при сульфитной варке щепы берёзы, с получением недорогих и эффективных углеродных сорбентов для очистки сточных вод.

Идея разрабатываемого способа получения углеродного сорбента из жидких ЛС заключается в термохимическом пиролизе сырья в присутствии гидроксида калия. При температурах 600–800 °С в присутствии гидроксида калия и паров воды протекают процессы карбонизации ЛС и их активации. В присутствии гидроксида калия происходит расщепление связей С-С, гетероциклов ЛС, содержащих связи С-О, и формирование углеродного каркаса. При температурах выше 500 °С возможно протекание окислительно-восстановительных реакций гидроксида калия с образующимся углеродом с образованием калия, который интеркалируется в каркас углеродного скелета, что облегчает процесс разделения слоёв в формирующихся кристаллитах графита и образование микропор [20].

Объекты и методы исследования

В работе в качестве прекурсора для получения углеродных сорбентов (УС) были использованы упаренные отработанные щелока, образующиеся при получении целлюлозы из щепы берёзы, характеристика которых представлена в таблице 1.

Получение углеродных сорбентов в присутствии гидроксида калия осуществляли следующим образом: образцы упаренных щёлочков (ЖЛС) смешивали в определённом соотношении с порошкообразным гидроксидом калия и подвергали гранулированию

Таблица 1 / Table 1

Свойства исследуемого образца упаренного отработанного щёлока
Properties of the tested sample of evaporated spent lye

Внешний вид, цвет / Appearance, color	Вязкая жидкость карамельного цвета Viscous liquid of caramel color
Влажность, % / Humidity, %	45±5
Массовая доля сухих веществ, % Mass fraction of dry substances, %	50,3±2,5
Массовая доля золы к массе сухих веществ, % Mass fraction of ash to the mass of solids, %	20,1±1,0
Концентрация ионов водорода раствора лигносульфонатов, pH / The concentration of hydrogen ions of a solution of lignosulfonates, pH	6,10±0,06
Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, % / Mass fraction of reducing substances to the mass of solids, %	5,6±0,5
Плотность, кг/м ³ (температура 20 °С) Density, kg/m ³ (temperature 20 °С)	1277±26

методом экструзии в шнековом грануляторе, затем подсушенные до влажности 25–30% гранулы пиролизовали в лабораторной печи муфельного типа (скорость нагрева 10 °С/мин) при температуре 600 и 800 °С в течение 60 мин. Полученные образцы сорбентов промывались до нейтральной pH промывной воды и высушивались при температуре 105 °С до постоянной массы. Исследовалось влияние температуры и дозы реагента на сорбционные свойства полученных образцов углеродных сорбентов.

Анализ пористой структуры полученных образцов углеродных сорбентов, характеристическую энергию адсорбции и размер пор ширины щели щелевидных микропор проводился по стандартным методикам, принятым в адсорбционной технике. Параметры пористой структуры АУ и удельную поверхность образцов определяли на основе анализа изотерм адсорбции азота при температуре 77 К (-196 °С), полученным на анализаторе сорбции газов NOVA 1200e фирмы Quantachrome, и рассчитывали по уравнению БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер) теории полимолекулярной адсорбции и уравнению Дубинина-Радушкевича теории объёмного заполнения микропор.

Технические и сорбционные характеристики получаемых углеродных адсорбентов определяли по следующим параметрам: адсорбционная активность по иоду (ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый»); адсорбционная активность по красителю метиленовому голубому (ГОСТ 4453-74 «Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный»); насыпная плотность; массовая доля золы; механическая прочность на истирание.

Адсорбционная активность по иоду характеризует способность сорбента к извлечению низкомолекулярных и ароматических органических соединений (бензол, толуол, фенол и др.), а адсорбционная активность по метиленовому голубому – к извлечению красителей, ассоциированных органических соединений, например, растворённых и эмульгированных нефтепродуктов.

Для характеристики ионообменных свойств образцов углеродных сорбентов из лигносульфонатов (УСЛ) определяли ионообменную ёмкость образцов по кислоте и щёлочи. Для этого навески образцов УСЛ обрабатывали 0,1 н растворами щёлочи (NaOH) и кислоты (HCl) в течение 24 часов. Для сравнения свойств получаемых сорбентов с известными промышленными марками АУ исследован образец гранулированного АУ марки АГ-3, который получают из каменного угля методом его карбонизации со связующим и активации карбонизата паром при температуре 800 °С.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния температуры пиролиза гранул и соотношения ЛС: КОН на сорбционные свойства полученных образцов углеродных сорбентов представлены в таблице 2.

При термической деструкции гранул ЖЛС при температуре 600–800 °С происходит карбонизация образцов и их активация гидроксидом калия и водяным паром, образующимся при испарении влаги в реакторе, и формируется микропористая структура УС. Установ-

лено, что проведение процесса пиролиза при температуре 800 °С в присутствии гидроксида калия позволяет получить сорбционноактивный углеродный материал.

На основании полученных результатов определены условия проведения процесса: температура обработки 800 °С, соотношение ЖЛС: КОН = 10:1. При этом степень обгара

составляет 65%, активность по иоду 1080 мг/г, по метиленовому голубому – 225 мг/г.

Для образцов УСЛ-4 и УСЛ-6 были определены параметры пористой структуры, катионо- и анионообменная ёмкости, а также технические характеристики – зольность и механическая прочность на истирание (табл. 3).

Таблица 2 / Table 2

Влияние температуры процесса и дозы КОН в прекурсор на сорбционную активность образцов углеродных сорбентов / Effect of process temperature and КОН dose in precursor on sorption activity of carbon sorbents

Образец углеродных сорбентов Sample Carbonsor-bent	Соотношение ЖЛС: КОН LLS:KOH ratio	Сорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г Sorption activity by methylene blue, mg/g	Сорбционная активность по иоду, мг/г Sorption activity by iodine, mg/g	рН водной вытяжки pH of aqueous extract	Степень обгара, % Degree of burn, %
T = 600 °C					
УСЛ-1 / CSL-1	10:1	32,5±1,0	508±15	10,9±0,1	69±4
УСЛ-2/ CSL-2	20:1	12,50±0,37	381±12	11,2±0,1	76±4
УСЛ-3/ CSL-3	10:5	70,0±2,1	508±15	11,4±0,1	68±4
T = 800 °C					
УСЛ-4/ CSL-4	10:1	255±8	1079±30	10,8±0,1	71±4
УСЛ-5/ CSL-5	20:1	120,0±3,6	630±18	11,1±0,1	60±3
УСЛ-6/ CSL-6	0	80,0±2,4	720±21	10,2±0,1	79±4

Примечание: УСЛ – углеродный сорбент из лигносульфонатов.

Note: CSL – carbon sorbent lignosulfonate.

Таблица 3 / Table 3

Параметры пористой структуры и технические характеристики образцов углеродных сорбентов из лигносульфонатов / Parameters of porous structure and technical characteristics of samples of carbon sorbents from lignosulfonates

Показатель / Index	УСЛ-4 USL-4	УСЛ-6 USL-4	АГ-3 AG-3
Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г Unit surface area according to BET, m ² /g	671,8	138,2	672
Удельная поверхность микропор, м ² /г Unit surface of micropores, m ² /g	775,5	189,1	584,0
Предельный объём адсорбционного пространства, см ³ /г Limit volume of adsorption space, cm ³ /g	0,33	0,19	0,32
Суммарный объём пор по влагоёмкости, см ³ /г Total volume of pores by moisture capacity, cm ³ /g	0,86	1,1	0,75
Объём микропор, см ³ /г / Volume of micropores, cm ³ /g	0,28	0,12	0,27
Объём мезопор, см ³ /г / Volume of mesopores, cm ³ /g	0,05	0,07	0,04
Размер микропор, (полуширина щелевидной поры), нм Size of micropores, (half-width of the slit-shaped pore), nm	0,81	0,916	0,70
Размер мезопор, нм / Size of mesopores, nm	18,03	18,27	17,2
Энергия адсорбции, кДж/моль / Energy of adsorption, kJ/mol	16,08	14,19	16,8
Сорбционная ёмкость по кислоте, мг-экв./г Sorption capacity by acid, mg-equiv./g	3,7±0,4	1,7±0,2	0,40±0,04
Сорбционная ёмкость по щёлочи, мг-экв./г Sorption capacity in alkali, mg-equiv./g	0,30±0,03	0,40±0,04	0,68±0,07
Зольность, % / Ash content, %	16,0±1,6	11,7±1,2	14,2±0,2
Водорастворимая зола, % / Water solubleash, %	6,0±0,6	2,5±0,3	4,2±0,4
Механическая прочность, % / Mechanical strength, %	70±7	82±8	80±8

Как видно из представленных данных, проведение термохимического пиролиза жидких лигносульфонатов позволило в одну стадию получить углеродные сорбенты по своим показателям сопоставимыми с промышленной маркой АУ – АГ-3, получаемой по традиционной схеме карбонизацией гранул с последующей активацией.

Установлено, что УСЛ в отличие от АУ марки АГ-3 обладают высокой анионообменной способностью. Исследована возможность использования полученных образцов УСЛ-4 и УСЛ-6 для извлечения из водных растворов дихромат-ионов, определена статическая ёмкость образцов по **Cr(VI) из раствора, содержащего 65 мг/л дихромат-ионов в пересчёте на Cr(VI). Статическая ёмкость по Cr(VI) составила 49,2 мг/г (2,9 мг-экв./г) для образца УСЛ-4 и 32,4 мг/г (1,9 мг-экв./г) для образца УСЛ-6.**

Заключение

Проведённые исследования позволили разработать способ утилизации упаренных отработанных щёлоков (жидких лигносульфонатов), образующихся при получении целлюлозы сульфитной варкой щепы берёзы, с получением углеродного сорбента по техническим характеристикам, не уступающим промышленным образцам АУ, предназначенным для очистки сточных вод.

Особенностью углеродных сорбентов из лигносульфонатов является их высокая анионообменная способность, что позволяет использовать их не только для очистки воды от органических соединений, но и в качестве ионообменного материала для извлечения высокотоксичных неорганических ионов, например, хрома(VI). Разработанный способ переработки упаренных щёлоков позволяет не только утилизировать отходы, но и получить эффективные сорбенты, которые могут быть использованы для решения экологических проблем.

Литература

1. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Ёлкин В.В. Реакционная способность лигнина. М.: Наука, 1976. 368 с.
2. Осиневская И.И., Кухаренко Ю.А., Ковжина А.Л., Полторацкий Г.М. Лигносульфонаты – добавки в композиции лакокрасочных материалов. СПб.: Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2010. 39 с.
3. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Кузнецов Б.Н. Методы утилизации технических лигнинов // Журнал

Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3 (4). С. 340–354.

4. Manimaran A., Finola E., Collier J., Tuohy M. Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // Biomass Conv. Bioref. 2013. No. 3. P. 255–269.

5. Дейнеко И.П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы, перспективы // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5–20.

6. Сергеева В.Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига, 1982. С. 105–125.

7. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R. Characterisation of chars from pyrolysis of lignin // Fuel. 2004. No. 83. P. 1469–1482.

8. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.

9. Глушанкова И.С., Сурков А.А., Асеева Д.В. Термохимическая утилизация отходов потребления поликарбоната с получением сорбционных материалов с заданными свойствами // Теоретическая и прикладная экология. 2013. № 1. С. 67–71.

10. Еремина А.О., Головина В.В., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Углеродные адсорбенты из гидролизного лигнина для очистки сточных вод от органических примесей // Журнал Сибирского федерального университета, Химия. 2011. Т. 4 (1). С. 100–107.

11. Mussatto S.I., Fernandes M., Rocha G.J., Orfão J.J., Teixeira J.A., Roberto I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin // Bioresource Technology. 2010. V. 101. P. 2450–2457.

12. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption // Chem. Eng. J. 2011. No. 168. P. 1103–1111.

13. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu(II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // Desalination. 2010. V. 250 (1). P. 179–187.

14. Sun Y., Wei J., Wang Y., Yang G., Zhang J. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration // Environ Technol. 2010. V. 31 (1). P. 53–61.

15. Белецкая М.Г., Богданович Н.И., Кузнецова Л.Н., Саврасова Ю.А. Методы термохимической активации в синтезе активных углей из технических лигнинов // Известия вузов. Лесной журнал. 2011. № 6. С. 125–132.

16. Белецкая М.Г., Богданович Н.И. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации // Химия растительного сырья. 2013. № 3. С. 77–82.

17. Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and quenched solid density functional theory approaches for the characterisation of narrow microporosity inactivated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // *Carbon*. 2010. No. 48. P. 4162–4169.

18. Fu K., Yue Q., Gao B. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228 (15). P. 1074–1082.

19. Zhao X., Cao J., Sato K., Takarada T. High surface area activated carbon prepared from black liquor in the presence of high alkaline metal content // *J. Chem. Eng. Japan*. 2010. No. 43. P. 1029–1034

20. Torné-Fernández V., Mateo-Sanz J., Montané D., Fierro V. Statistical optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. No. 54. P. 2216–2221.

References

1. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Elkin V.V. Reactivity of lignin. Moskva: Nauka, 1976. 368 p. (in Russian).

2. Osinovskaya I.I., Kukhareno Yu.A., Kovzhina A.L., Poltoratskiy G.M., Lignosulfonates – additives in the composition of paintwork materials. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii universitet rastitelnykh polimerov. 2010. 39 p. (in Russian).

3. Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. Methods of utilization of technical lignins. // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta. Khimiya*. 2010. V. 3 (4). P. 340–354 (in Russian).

4. Manimaran A., Finola E., Collier J., Tuohy M. Lignin: untapped biopolymers in biomass conversion technologies // *Biomass Conv. Bioref.* 2013. No. 3. P. 255–269.

5. Deyneko I.P. Utilization of lignins: achievements, problems, prospects // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2012. No. 1. P. 5–20 (in Russian).

6. Sergeeva V.N. Possibilities of using wood waste chemicals – lignosulfonates and hydrolytic lignin // *Perspektivy ispolzovaniya drevesiny v kachestve organicheskogo syr'ya*. Riga. 1982. P. 105–125 (in Russian).

7. Sharma R.K., Wooten J.B., Baliga V.L., Lin X., Chan W.G., Hajaligol M.R. Characterisation of chars from pyrolysis of lignin // *Fuel*. 2004. No. 83. P. 1469–1482.

8. Kinle Kh., Bader E. Active carbons and their industrial application. Leningrad: Khimiya, 1984. 216 p. (in Russian).

9. Glushankova I.S., Surkov A.A., Aseeva D.V. Thermochemical utilization of polycarbonate consumption wastes with the production of sorption materials with

specified properties // *Theoretical and Applied Ecology*. 2013. No. 1. P. 67–71 (in Russian).

10. Eremina A.O., Golovina V.V., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Carbon adsorbents from hydrolytic lignin for wastewater treatment from organic impurities // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta, Khimiya*. 2011. V. 4 (1). P. 100–107 (in Russian).

11. Mussatto S.I., Fernandes M., Rocha G.J., Orfão J.J., Teixeira J.A., Roberto I.C. Production, characterization and application of activated carbon from brewer's spent grain lignin // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 2450–2457.

12. Maldhure A.V., Ekhe J. Preparation and characterizations of microwave assisted activated carbons from industrial waste lignin for Cu(II) sorption // *Chem. Eng. J.* 2011. No. 168. P. 1103–1111.

13. Kriaa A., Hamdi N., Srasra E. Removal of Cu(II) from water pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation // *Desalination*. 2010. V. 250 (1). P. 179–187.

14. Sun Y., Wei J., Wang Y., Yang G., Zhang J. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration // *Environ. Technol.* 2010. V. 31 (1). P. 53–61.

15. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I., Kuznetsova L.N., Savrasova Yu.A. Methods of thermochemical activation in the synthesis of active carbon from technical lignins // *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal*. 2011. No. 6. P. 125–132 (in Russian).

16. Beletskaya M.G., Bogdanovich N.I. Formation of adsorption properties of nanoporous materials by thermochemical activation // *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2013. No. 3. P. 77–82 (in Russian).

17. Carrott P.J.M., Carrott M.M.L.R. Comparison of the Dubinin–Radushkevich and quenched solid density functional theory approaches for the characterisation of narrow microporosity inactivated carbons obtained by chemical activation with KOH or NaOH of Kraft and hydrolytic lignins // *Carbon*. 2010. No. 48. P. 4162–4169.

18. Fu K., Yue Q., Gao B. Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 228 (15). P. 1074–1082.

19. Zhao X., Cao J., Sato K., Takarada T. High surface area activated carbon prepared from black liquor in the presence of high alkaline metal content // *J. Chem. Eng. Japan*. 2010. No. 43. P. 1029–1034.

20. Torné-Fernández V., Mateo-Sanz J., Montané D., Fierro V. Statistical optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. No. 54. P. 2216–2221.

Модифицированные сорбенты на основе шлама содового производства для извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов и сточных вод

© 2018. И. С. Глушанкова, д. т. н., профессор,
Е. В. Калинина, к. т. н., доцент, Е. Н. Демина, студент,
Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
e-mail: irina_chem@mail.ru, kalininaelena1@rambler.ru,
ekaterina-demina00@mail.ru

Очистка промышленных и поверхностных сточных вод от ионов тяжёлых металлов (ИТМ) до нормативных требований к сбросу очищенных сточных вод в природные водоёмы является одной из сложных экологических и технологических проблем. Для глубокой очистки сточных вод от ИТМ наиболее перспективно использование дешёвых сорбентов, полученных из отходов производства. Одним из многотоннажных отходов технологии неорганических веществ является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве. В настоящее время шламы складываются в шламонакопителях и являются длительным источником загрязнения объектов окружающей среды. Научные разработки по утилизации шламов с получением строительных материалов и др. не нашли широкого практического использования, что связано с неоднородностью гранулометрического и химического состава отходов.

Проведённый рентгенофазовый анализ и исследования физико-химических и химических свойств образцов отходов показал, что его основными компонентами являются карбонат кальция (кальцит) и гидроксид кальция (портландит). Известно, что природный карбонат кальция (известняк, доломит) способен к извлечению ИТМ из водных растворов с образованием менее растворимых основных солей, карбонатов, и гидроксокарбонатов ТМ. Установлено, что образцы шлама обладают высокой сорбционной активностью при извлечении ионов меди (II) и цинка из низко концентрированных растворов (сорбционная ёмкость из растворов с концентрацией ИТМ 50 мг/дм³ по ионам меди составляет 35,0 мг/г, сорбционная ёмкость по ионам цинка – 40 мг/г). Для повышения эксплуатационных свойств образцов шлама разработан способ его модификации с получением гранулированного сорбента, заключающийся в обработке отхода силикатом натрия. Исследовано влияние дозы силиката натрия в составе сорбента на механическую прочность и сорбционные свойства полученных образцов. Установлено, что введение 8,6% SiO₂ в шлам приводит к повышению механической прочности на истирание с 50 до 80%, и не оказывает значительного влияния на сорбционную активность материала. Выявлены кинетические и сорбционные закономерности извлечения ионов меди (II) и цинка на модифицированных сорбентах. На основании анализа полученных изотерм адсорбции определены константы адсорбционного равновесия и максимальные величины адсорбции ($A_{\max}(\text{Cu}^{2+}) = 50,8$ мг/г; $A_{\max}(\text{Zn}^{2+}) = 97,1$ мг/г). Полученные сорбционные материалы можно рекомендовать для очистки поверхностных и сточных вод от ИТМ.

Ключевые слова: ионы тяжёлых металлов, шлам содового производства, карбонат кальция, сорбенты, сорбционная ёмкость.

Modified sorbents based on soda production sludge for extracting ions of heavy metals from aqueous solutions waste water

© 2018. I. S. Glushankova ORCID: 0000-0003-3376-8000,
E. V. Kalinina ORCID: 0000-0003-2360-5750, E. N. Demina ORCID: 0000-0002-1194-4459,
Perm National Research Polytechnic University,
29 Komsomolsky Prospect, Perm, Perm Region, Russia, 614990,
e-mail: irina_chem@mail.ru, kalininaelena1@rambler.ru,
ekaterina-demina00@mail.ru

The purification of industrial and surface wastewater from heavy metal ions (HMI) to requirements for the discharge of treated wastewater into natural waters is one of the most complicated environmental and technological problems. For the deep purification of waste water from the HMI, the use of cheap sorbents obtained from production waste is the most promising. One of the many-tonnage wastes of technology of inorganic substances is the sludge formed in the production of soda by the ammonia Solvay's method. Currently, sludge is stored in sludge accumulators and is a long-term source of pollution of environmental objects. Scientific developments in the utilization of slimes with the production of building

materials, etc., have not found wide practical use, which is due to the heterogeneity of the granulometric and chemical composition of the waste. Carried out X-ray phase analysis and studies of the physicochemical and chemical properties of waste samples showed that its main components are calcium carbonate (calcite) and calcium hydroxide (portlandite). It is known that the natural mineral limestone efficiently extracts HMI from aqueous solutions with the formation of less soluble basic salts, carbonates, and hydroxy carbonates of HM. It has been established that sludge samples have high sorption activity when copper(II) and zinc ions are extracted from low concentrated solutions (sorption capacity for copper ions is 35.0 mg/g, sorption capacity for zinc ions is 40 mg/g). To increase the operational properties, a method has been developed for the production of a modified granular sorbent based on the sludge of soda production, consisting in treating with sodium silicate. The effect of a dose of sodium silicate in the sorbent composition on the mechanical strength and sorption properties of the obtained samples was studied. It has been established that the introduction of 8,6% SiO₂ into the sludge leads to an increase in the mechanical strength by 50–80%, and does not have a significant effect on the sorption activity of the material. The kinetic and sorption regularities of extraction of copper(II) ions and zinc on modified sorbents are revealed. Based on the analysis of the adsorption isotherms obtained, the adsorption equilibrium constants and maximum adsorption values ($A_{max}(\text{Cu}^{2+}) = 50.8 \text{ mg/g}$; $A_{max}(\text{Zn}^{2+}) = 97.1 \text{ mg/g}$) were determined. Obtained sorption materials can be recommended for wastewater treatment from HMI.

Keywords: heavy metals ions, soda production sludge, calcium carbonate, sorbents, sorption capacity.

Очистка промышленных и поверхностных сточных вод от ионов тяжёлых металлов (ИТМ) до нормативных требований к сбросу очищенных сточных вод в природные водоёмы является одной из сложных экологических и технологических проблем. Для этих целей в настоящее время используются методы ионного обмена [1–6], адсорбции [7–9], мембранные (наночелювчатая и обратный осмос) и электрохимические процессы [1, 4].

Каждый из перечисленных методов обладает рядом преимуществ и недостатков. Так мембранные и электрохимические методы очистки сточных вод целесообразно использовать для локальной очистки сточных вод небольшого объёма. При использовании мембранных технологий возникает проблема утилизации концентратов.

С учётом принципов устойчивого развития, циркулярной экономики (экономики замкнутого цикла), а также утверждённой Правительством РФ «Стратегией развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления» для глубокой очистки сточных вод от ИТМ наиболее перспективно использование дешёвых природных материалов и сорбентов, полученных из отходов производства.

В настоящее время этой проблеме уделяется значительное внимание, и обзор научно-технической информации показал, что для очистки воды от тяжёлых металлов (ТМ) используются:

- природные материалы (древесный уголь, антрацитовая крошка, дроблёный керамзит, модифицированные глины, цеолиты, известняки, доломиты и др.) [9–14];

- активные угли, полученные термической деструкцией полимерных отходов,

скорлупы орехов, рисовой шелухи, отходов сельского хозяйства и др. [1, 2, 9];

- шлаки, шламы водоподготовки, фосфогипс и др. [15].

Для модифицирования отходов применяются методы кислотной и щелочной обработки, а также используются связующие компоненты, гидрофобизирующие добавки с целью получения гранулированных композиционных материалов.

Одним из многотоннажных отходов технологии неорганических веществ является шлам, образующийся при получении кальцинированной соды аммиачным методом Сольве. Так, в Пермском крае в г. Березники в шламонакопителях складировано более 50 млн т отходов, основным компонентом которых является карбонат кальция.

Несмотря на имеющиеся научные разработки по утилизации и переработке шламов с получением асфальтобетонов, стеновых и древесно-цементных материалов, силикатного кирпича, они не нашли широкого практического использования, что связано с неоднородностью гранулометрического и химического состава шламов, зависящих от продолжительности депонирования отходов, изменения технологических параметров, климатических факторов и др. [16].

Расширение областей использования отходов и ассортимента продуктов на их основе является актуальной экологической и технологической задачей.

Анализ научно-технической информации показал, что природные материалы на основе карбоната кальция (известняк, доломит, кальцит, мрамор) способны к поглощению ИТМ [14, 15, 17].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения модифициро-

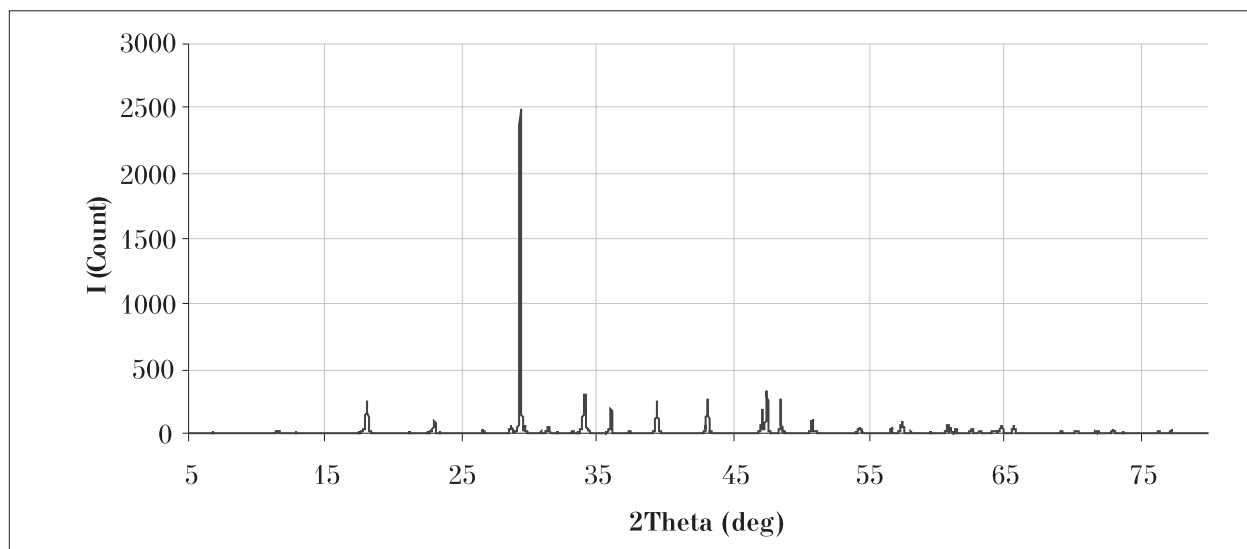


Рис. 1. Рентгенограмма образца шлама содового производства
 Fig. 1. X-ray diffraction sample of soda sludge

Таблица 1 / Table 1

Количественное соотношение кристаллических фаз в образце шлама содового производства
 The quantitative ratio of the crystal phases in a sample of soda production sludge

Фаза Phase	Массовое соотношение фаз, % Mass ratio of phases, %	
	ШСП Sample soda sludge	МС-1 Modified sorbent
CaCO ₃ (минерал «Calcite», простран-ственная группа R-3c, тригональная кристаллическая структура) / Mineral «Calcite», space group R-3c, trigonal crystal structure	84,8	87,3
Ca(OH) ₂ (минерал «Portlandite», пространственная группа P-3m1, тригональная кристаллическая структура) / Mineral «Portlandite», space group P-3m1, trigonal crystal structure	15,2	12,7

ванного гранулированного сорбента на основе отходов содового производства для извлечения ИТМ из водных растворов и сточных вод.

Объекты и методы исследования

Для экспериментальных исследований были отобраны образцы шлама содового производства (ШСП) пятилетнего срока складирования, частично отмытого атмосферными осадками от водорастворимых солей, размером гранул 0,25–0,50 мм. По стандартным методикам были исследованы химический и рентгенофазовый состав образцов отхода, а также проведён анализ водных вытяжек шлама (соотношение шлам : вода – 1:10) по следующим показателям: pH водной вытяжки, содержание хлорид-, сульфат-, карбонат-ионов, ионов кальция и магния, сухой остаток. Определён класс опасности отхода. По классификатору МПР образцы относятся к 5 классу опасности.

Усреднённый состав шлама (в пересчёте на сухой): CaCO₃ – 58,0%; MgCO₃ – 14%; Ca(OH)₂ – 12,0%; CaCl₂ – 4,0%; SiO₂ – 4,5%, Al₂O₃ – 3,2%; CaSO₄ – 4,3%. Значение pH водной вытяжки шлама составило 8,2.

Исследование фазового состава образца ШСП проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 японской фирмы «Shimadzu» с программным обеспечением «XRD 6000/7000 Ver. 5.21». Определение фазового состава анализируемого образца проводилось с использованием базы данных «ICDD PDF-4+, 2016». Рентгенограмма образца ШСП представлена на рисунке 1.

Наиболее интенсивные пики на рентгенограмме образца являются характеристическими для следующих веществ: CaCO₃ (минерал «Calcite», тригональная кристаллическая структура, d = 3,031 Å) и Ca(OH)₂ (минерал «Portlandite», тригональная кристаллическая структура). Количественное соотношение

основных фаз в пробе представлено в таблице 1.

Для возможности использования образцов шлама в качестве загрузки сорбционных фильтров или кассет, повышения механической прочности частиц шлама и получения гранулированных сорбентов исходный шлам модифицировали введением в него связующего компонента – раствора жидкого стекла (концентрация силиката натрия в пересчёте на SiO₂ 28%). Обработанные жидким стеклом образцы гранулировали методом экструзии и высушивали на воздухе.

На высушенных при 105 °С образцах ШСП и модифицированных гранулированных образцах в статических условиях при перемешивании исследовалась адсорбция ионов меди(II) и цинка из модельных растворов, содержащих 50–500 мг/дм³ ионов, на основании полученных данных строили изотермы адсорбции. Для определения констант адсорбционного равновесия полученные изотермы были представлены в координатах уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра [17, 18].

В связи с тем, что извлечение ИТМ на образцах шламов протекает в результате сложного гетерогенного диффузионного процесса, исследовалась зависимость сорбционной ёмкости сорбента от времени контакта.

Динамические испытания образцов проводили в сорбционных колонках диаметром 12 мм с высотой слоя сорбента от 100 до 500 мм. Анализируемый раствор пропускали через слой сорбента со скоростью 2 м/ч до полного проскока извлекаемого иона в фильтрат.

По полученным данным строили выходные кривые сорбции и определяли динамическую ёмкость сорбента.

Результаты исследований и обсуждения

Анализ научно-технической информации показал, что на карбонатсодержащих минералах (известняк, доломит) возможны адсорбция ИТМ в виде малорастворимых основных солей, гетерогенное замещение ионов кальция на ИТМ с образованием менее растворимых карбонатов, или гидрокарбонатов ТМ [14].

В присутствии гидроксида кальция, содержащегося в ШСП, возможно также образование малорастворимых гидроксидов. Теоретически возможность протекания подобных процессов определяется на основе данных о величине ПР – произведения растворимости малорастворимого соединения. [19]. Проведён термодинамический анализ возможных процессов образования малорастворимых соединений ТМ в присутствии карбоната и гидроксида кальция и рассчитаны остаточные концентрации ИТМ в водном растворе. Результаты расчётов представлены в таблице 2.

Проведённый анализ и сравнение остаточных расчётных концентраций в воде с ПДК_{рыбхоз} свидетельствует о том, что использование шлама может обеспечить очистку сточных вод от ионов железа(III) и железа(II), меди(II), цинка до требований к сбросу в водоём рыбохозяйственного назначения. Следует отметить, что большинство ИТМ вследствие гидролиза

Таблица 2 / Table 2

Расчётная растворимость гидроксидов и карбонатов тяжёлых металлов
Estimated solubility of hydroxides and carbonates of heavy metals

ИТМ ions heavy metals	ПР MeCO ₃ SPC MeCO ₃	Растворимость MeCO ₃ , моль/дм ³ Solubility, mol/dm ³	Остаточная концентрация мг/дм ³ Residual concentration, mg/dm ³	ПР Me(OH) _n SPC Me(OH) _n	Растворимость Me(OH) _n , моль/дм ³ Solubility, mol/dm ³	Остаточная концентрация, мг/дм ³ Residual concentration, mg/dm ³
Ca ²⁺	3,8 · 10 ⁻⁹	6,16 · 10 ⁻⁵	2,46	5,5 · 10 ⁻⁶	1,11 · 10 ⁻²	44,4
Fe ²⁺	3,5 · 10 ⁻¹¹	5,9 · 10 ⁻⁶	0,33	8,0 · 10 ⁻¹⁶	1,4 · 10 ⁻⁵	7,8 · 10 ⁻⁴
Fe ³⁺	–	–	–	6,3 · 10 ⁻³⁸	2,5 · 10 ⁻¹³	1,39 · 10 ⁻⁵
Cu ²⁺	2,5 · 10 ⁻¹⁰	1,58 · 10 ⁻⁵	1,0	2,2 · 10 ⁻²⁰	1,75 · 10 ⁻⁷	0,01
Mn ²⁺	1,8 · 10 ⁻¹¹	4,24 · 10 ⁻⁶	0,23	4,0 · 10 ⁻¹⁴	2,13 · 10 ⁻⁵	0,10
Pb ²⁺	7,5 · 10 ⁻¹⁴	2,74 · 10 ⁻⁷	0,57	3,2 · 10 ⁻¹⁶	4,34 · 10 ⁻⁶	0,9
Zn ²⁺	1,45 · 10 ⁻¹¹	3,8 · 10 ⁻⁶	0,25	1,2 · 10 ⁻¹⁷	1,44 · 10 ⁻⁶	0,0093
Cd ²⁺	1,0 · 10 ⁻¹²	1 · 10 ⁻⁶	0,112	2,2 · 10 ⁻¹⁴	1,75 · 10 ⁻⁵	1,96
Co ²⁺	1,05 · 10 ⁻¹⁰	1 · 10 ⁻⁵	0,59	1,6 · 10 ⁻¹⁵	7,3 · 10 ⁻⁶	0,436

Примечание: ПР – произведение растворимости малорастворимого соединения.
Note: SPC – solubility product constant of a slightly soluble compound.

Таблица 3 / Table 3

Характеристики полученных гранулированных образцов
Characteristics of the obtained granular samples

Показатель Index	Доля оксида кремния SiO ₂ в образце, % The fraction of silicon oxide SiO ₂ in the sample, %			
	0 (ШСП) sample soda sludge	8,6 (МС-1) MS-1	13,8 (МС-2) MS-2	18,4 (МС-3) MS-3
Сорбционная ёмкость по Cu ²⁺ , мг/г Sorption capacity according to Cu ²⁺ , mg/g	30,1±3,0	28,8±2,9	26,6±2,6	24,6±2,4
Сорбционная ёмкость по Zn ²⁺ , мг/г Sorption capacity according to Zn ²⁺ , mg/g	35,0±3,5	31,1±3,1	29,0±2,9	27,0±2,8
Механическая прочность, % Mechanical strength, %	< 50	80±4	85±4	90±4

образуют малорастворимые основные соли, гидроксокарбонаты ТМ, например, соединения типа CuCO₃ · Cu(OH)₂, которые характеризуются более низкой растворимостью в воде (растворимость CuCO₃ · Cu(OH)₂ составляет 1,2 · 10⁻⁸ моль/дм³, растворимость основных карбонатов свинца – 2,2 · 10⁻⁸ моль/дм³).

В работе исследовалась адсорбция ионов меди(II) и цинка на образцах ШСП и модифицированных сорбентах. Сорбционная ёмкость высушенных при 105 °С образцов ШСП определялась при извлечении ионов меди(II) и цинка из модельных растворов с концентрацией 50 мг/дм³ и составила по ионам меди(II) 35,0 мг/г, по ионам цинка – 40,0 мг/г.

При получении модифицированных сорбентов на основе ШСП исследовали влияние дозы жидкого стекла в пересчёте на оксид кремния на механическую прочность и сорбционную активность полученных образцов по отношению к ионам меди(II) и цинка (табл. 3).

Установлено, что оптимальная доля SiO₂ в образцах должна составлять 8,6–14,0%, при этом механическая прочность образцов увеличивается на 30–35%. Введение связующего компонента не оказывает значительного влияния на сорбционную активность материала. Проведённый рентгенофазовый анализ образца МС-1 показал, что при обработке ШСП жидким стеклом не произошло формирование новых кристаллических фаз (табл. 1), т. е. жидкое стекло является аморфным связующим и не образует прочных кристаллических соединений с компонентами шлама, чем, по-видимому, и объясняется незначительное влияние связующего на сорбционную ёмкость модифицированных образцов.

Введение связующего не только позволило получить гранулированный материал, но и значительно повысить его химическую устой-

чивость. Проведённые эксперименты показали, что полученные модифицированные образцы устойчивы в слабокислых средах (рН = 2–4). При рН = 3 экстракция ионов кальция из образцов сорбентов снизилась по сравнению с образцами ШСП более чем в 40 раз.

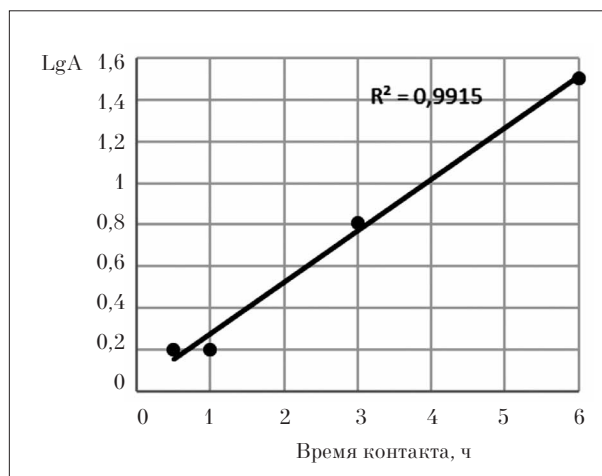
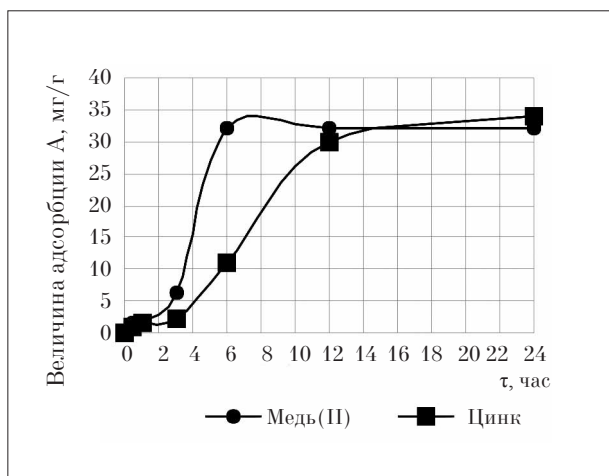
Извлечение ионов ТМ на модифицированных образцах протекает в результате сложного гетерогенного диффузионного процесса, что оказывает значительное влияние на скорость адсорбции. В ходе проведения исследований изучалась кинетика процесса извлечения ионов меди(II) и цинка на образце МС-1. Полученные зависимости адсорбционной ёмкости по ИТМ от времени представлены на рисунке 2а.

Время достижения адсорбционного равновесия при извлечении ионов меди составляет 6 часов (рис. 2а), при извлечении ионов цинка – более 15 часов, что свидетельствует как о сложности и длительности протекающих процессов, связанных с формированием новых кристаллических фаз, так и различном механизме адсорбции ионов меди и цинка на модифицированном сорбенте.

Установлена линейная зависимость lgA от времени контакта при извлечении ионов меди(II) (рис. 2б), т. е. скорость адсорбции ионов меди может быть описана кинетическим уравнением первого порядка. На основании экспериментальных данных рассчитана константа скорости адсорбции – K_{cu} = 0,25 1/ч.

Полученные на образце МС-1 изотермы адсорбции ионов меди(II) и цинка были представлены в координатах уравнений Фрейндлиха ($A = K_q C^n$) и Ленгмюра ($A = A_{MAX} \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$)

и рассчитаны основные константы, позволяющие определить величину адсорбции при различных равновесных концентрациях ИТМ в растворе, а также максимальную величину

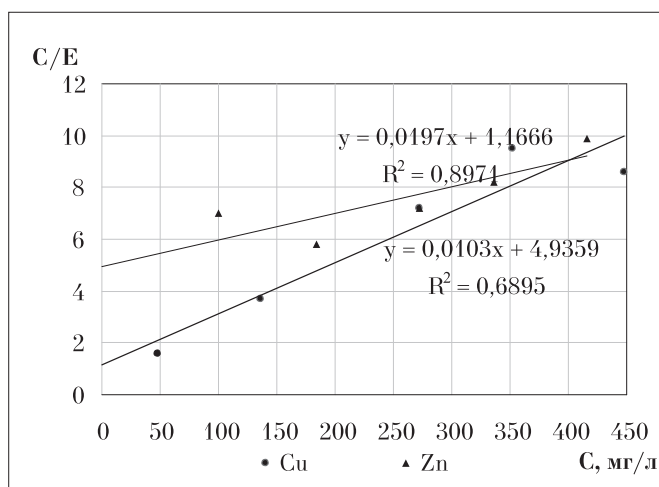


а

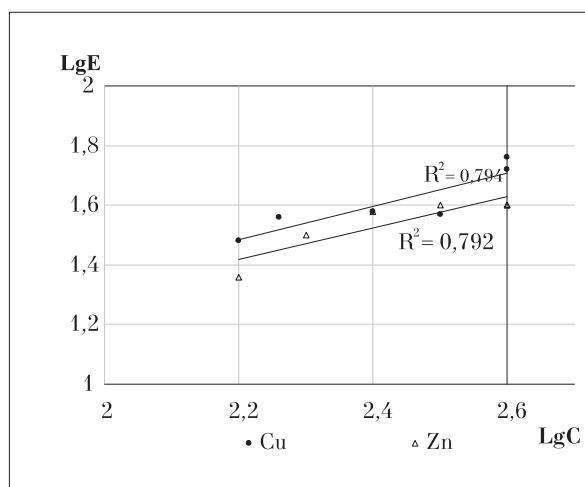
б

Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции ионов меди(II) и цинка на образце МС-1: а) кинетическая кривая; б) кинетическая кривая извлечения ионов меди, построенная в координатах уравнения первого порядка

Fig. 2. Kinetic curves of adsorption of copper(II) ions on the MS-1 sample: а) kinetic curve; б) kinetic curve constructed in the coordinates of the first-order equation



а



б

Рис. 3 Изотермы адсорбции ионов меди и цинка представленные в координатах уравнения Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б)
Fig. 3. Isotherms of adsorption of copper and zinc ions are represented in the coordinates of the equation of Langmuir (a) and Freundlich (b)

Таблица 4 / Table 4

Постоянные в уравнениях Фрейндлиха и Ленгмюра при извлечении ионов меди и цинка на образце МС-1 / Constants in the Freundlich and Langmuir equations in the extraction of copper and zinc ions on a sample of MS-1

ТМ НМ	Постоянные в уравнении Фрейндлиха Constants in the Freundlich equation		Постоянные в уравнении Ленгмюра Constants in the Langmuir equation	
	K_f	n	A_{max}	K_L
Zn	1,7	0,58	97,1	0,051
Cu	3,1	0,49	50,8	0,023

Примечание: A_{max} – максимальная величина адсорбции, мг/г, K_L – константа адсорбционного равновесия.
 Note: A_{max} – the maximum value of adsorption, mg/g, K_L – the adsorption equilibrium constant.



Рис. 4. Фильтрующие кассеты для очистки поверхностных вод
Fig. 4. Filter cassettes for surface water treatment

адсорбции ТМ. Результаты представлены на рисунке 3 и в таблице 4.

Процесс извлечения ионов меди на модифицированном сорбенте МС-1 с высокой степенью достоверности аппроксимируется (коэффициент корреляции $-0,90$) уравнением Ленгмюра, которое описывает процессы мономолекулярной адсорбции на энергетически однородной поверхности, а также физическую адсорбцию в микропорах активных углей [17].

Поглощение ионов цинка на МС-1 с высоким коэффициентом корреляции описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха, которое часто используют для описания адсорбции веществ из растворов на гетерогенной поверхности. Полученные результаты также свидетельствуют о различных механизмах адсорбции ионов меди(II) и цинка на исследуемом сорбенте.

Согласно данным, представленным в работе [14], на известняке ионы меди сорбируются с образованием малорастворимого гидроксосульфата меди – познякита, кристаллическая структура которого подобна кальциту (моноклинная сингония).

Ионы цинка поглощаются природным известняком с образованием гидроксокарбоната цинка [14], кристаллическое строение которого отвечает тригональной сингонии, отличающейся от сингонии кальцита и портландита, чем и может быть объяснено различие

в кинетике адсорбции этих ионов и в типе изотерм адсорбции.

Следует отметить, что в отличие от природных известняков, содержащих в основном карбонат кальция, ШСП и модифицированные сорбенты содержат карбонат магния, гидроксид кальция (до 15%), присутствие которых также влияет на механизм адсорбции ионов ТМ.

На гранулированном образце МС-1 были проведены динамические испытания по извлечению ионов меди(II) из растворов сульфата меди с концентрацией 50 мг/л при скорости потока 2 м/час. Установлена высокая эффективность очистки модельного раствора. Остаточная концентрация ионов меди в фильтрате составляла менее 0,01 мг/л. 1 г сорбента способен поглотить 120–150 мг ионов меди(II). Особенностью сорбционной очистки растворов от ИТМ на полученных образцах является значительное превышение величины динамической ёмкости сорбента в сравнении со статической. Следует отметить, что в фильтрат выделяются ионы кальция в количестве неэквивалентном сорбируемому ионам меди, что также подтверждает механизм адсорбции ионов меди(II) в результате формирования новых кристаллических фаз основных солей меди(II) на поверхности и внутри гранул, а также частичном замещении ионов кальция на ионы меди с образованием гидроксокарбоната меди.

Проведённые исследования показали, что полученные сорбционные материалы с учётом кинетических особенностей целесообразно использовать в кассетных фильтрах для очистки поверхностных ливневых и сточных вод (рис. 4).

Выводы

Проведённый химический и рентгенофазовый анализ образцов шлама содового производства показал, что его основными компонентами являются карбонат кальция (кристаллическая форма «кальцит») и гидроксид кальция (кристаллическая форма «Portlandite»). Термодинамический анализ теоретически возможных процессов, протекающих при извлечении ИТМ на образцах шлама содового производства и модифицированных сорбентах, с образованием малорастворимых соединений – карбонатов, гидроксидов и гидрокарбонатов ТМ позволил определить, что расчётные остаточные концентрации ионов меди, цинка и железа (II, III) значительно ниже предельно допустимых концентраций, установленных для водоёмов рыбохозяйственного назначения. Установлено, что сорбционные ёмкости образцов шлама при извлечении ионов меди (II) и цинка из низкоконцентрированных растворов (50 мг/л) достаточны для использования шлама в качестве сорбентов.

Установлены условия модификации образцов шлама содового производства с целью повышения эксплуатационных свойств и получения механически прочных и гранулированных сорбентов. При использовании в качестве связующего компонента жидкого стекла (массовая доля 8–10%) получены гранулированные сорбенты, обладающие высокой механической прочностью (80% и более) и сорбционной активностью по отношению к ИТМ.

Установлены кинетические и сорбционные закономерности извлечения ионов меди и цинка на модифицированных сорбентах.

Полученные сорбционные материалы можно рекомендовать для использования в сооружениях очистки поверхностных и сточных вод от ИТМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-45-590169 «Получение модифицированных сорбентов для очистки природных и сточных вод при переработке шламов содового производства предприятий Пермского края».

Литература

1. Maximous N.N., Nakhla G.F., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 49–53.
2. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. P. 361–377.
3. Bulut Y., Tez Z. Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. V. 12 (12). P. 1499–1504.
4. Исаева О.Ю. Исследование перспективных методов очистки сточных вод от тяжёлых металлов с целью создания эколого-геохимических барьерных зон: Дисс. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимский государственный авиационный технический университет. 2006. 174 с.
5. Polad M. Method of wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite // Young Scientist USA. 2017. V. 10. P. 17.
6. Atkovska A., Lisichkov K., Ruseska G., Dimitrov A.T., Grozdanov A. Removal of heavy metal ions from wastewater. Using conventional and nanosorbents // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. V. 53. No. 2. P. 202–219.
7. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metal from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // Bioresource Technology. 2001. No. 76. P. 63–65.
8. Гавриленко М.А., Малышева Ж.В., Кузьмина А.Г. Способ получения сорбента // Патент Российской Федерации № 2384363. Заявка: 2009100493/15, 11.01.2009. Опубликовано 20.03.2010.
9. Gaboune A., Ray S.S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M. Polyethylene clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method // J. Nanosci Nanotechnol. 2006. V. 6. No. 2. P. 530.
10. Quang T. Nguyen, Donald G. Baird preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties // Advances in polymer technology. 2006. V. 25. No. 4. P. 270–285.
11. Sdiri A.T., Higashi T. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems // Inter. J. Env. Sci. 2010. No. 11. P. 1081–1092.
12. Melichova Z., Hromada L. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions on natural bentonite // Polish J. Env. Stud. 2013. V. 22. No. 2. P. 457–464.
13. Ghormi F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A. The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite // Larhyss jour. 2013. V. 12. P. 37–54.
14. Меркулова Е.Н., Жижжаев А.М., Чугуевская М.А. Эффективность использования природных карбонатов кальция в качестве коллекторов тяжёлых цветных

металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. № 15. С. 486–491.

15. Николаева Л.А., Голубчиков М.А., Захарова С.В. Гранулированные гидрофобные адсорбенты на основе карбонатного шлама осветлителей ХВО КТЭЦ-1 для доочистки сточных вод от нефтепродуктов // Энергосбережение и водоподготовка. 2012. № 4. С. 24–30.

16. Калинина Е.В. Утилизация шламов карбоната кальция в производстве товарных продуктов строительной отрасли // Вестник ПНИПУ. «Урбанистика». 2012. № 1. С. 97–113.

17. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка сточных вод. М.: Химия, 1982. 168 с.

18. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

19. Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. Спб.: Специальная Литература, 1998. 232 с.

References

1. Maximous N.N., Nakhla G.F., Wan W.K. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption and membrane processes: a comparative study // International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. 2010. V. 4. No. 4. P. 49–53.

2. Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arabian Journal of Chemistry. 2011. V. 4. P. 361–377.

3. Bulut Y., Tez Z. Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut // Fresenius Environmental Bulletin. 2013. V. 12 (12). P. 1499–1504.

4. Isaeva O.Yu. Investigation of promising methods of wastewater treatment from heavy metals in order to create ecological and geochemical barrier zones: Dis. ... kand. tekhn. nauk. Ufa: Ufimskiy gosudarstvennyy aviatsionnyy tekhnicheskiiy universitet, 2006. 174 p. (in Russian).

5. Polad M. Method of wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite // Young Scientist USA. 2017. V. 10. P. 17.

6. Atkovska A., Lisichkov K., Ruseska G., Dimitrov A.T., Grozdanov A. Removal of heavy metal ions from wastewater. Using conventional and nanosorbents // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. V. 53. No. 2. P. 202–219.

7. Kadirvelu, K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. Removal of heavy metal from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste // Bioresource Technology. 2001. No. 76. P. 63–65.

8. Gavrilenko M.A., Malysheva Zh.V., Kuzmina A.G. Method for obtaining the sorbent // Patent RU 2384363. Application: 2009100493/15, 11.01.2009. Date of publication: 20.03.2010 (in Russian).

9. Gaboune A., Ray S.S., Ait-Kadi A., Riedl B., Bousmina M. Polyethylene clay nanocomposites prepared by polymerization compounding method // J. Nanosci Nanotechnol. 2006. V. 6. No. 2. P. 530.

10. Quang T. Nguyen, Donald G. Baird preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties // Advances in polymer technology. 2006. V. 25. No. 4. P. 270–285.

11. Sdiri A.T., Higashi T. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems // Inter. J. Env. Sci. 2010. No. 11. P. 1081–1092.

12. Melichova Z., Hromada L. Adsorption of Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions on natural bentonite // Polish J. Env. Stud. 2013. V. 22. No. 2. P. 457–464.

13. Ghormi F., Lahsini A., Laajeb A., Addaou A. The removal of heavy metal ions (copper, zinc, nickel and cobalt) by natural bentonite // Larhyss jour. 2013. V. 12. P. 37–54.

14. Merkulova E.N., Zhizhaev A.M., Chuguevskaya M.A. The effectiveness of the use of high-performance cores in the casing of the brighteners of the older intelligent metals // Gornyy informatsionno-analiticheskiiy byulleten (nauchno-tekhnicheskiiy zhurnal). 2009. No. 15. P. 486–491 (in Russian).

15. Nikolaeva L.A., Golubchikov M.A., Zakharova S.V. Granulated hydrophobic adsorbents based on carbonate slag of HVO clarifiers KTETS-1 for post-treatment of sewage from oil products. // Energosberezheniye i vodo-podgotovka. 2012. No. 4. P. 24–30 (in Russian).

16. Kalinina E.V. Utilization of calcium carbonate slimes in the production of commodity products of the construction industry // Vestnik PNIPIU. “Urbanistika”. 2012. No. 1. P. 97–113 (in Russian).

17. Smirnov A.D. Scorption sewage treatment. Moskva: Khimiya, 1982. 168 p. (in Russian).

18. Keltsev N.V. Basics of adsorption technique. Moskva: Khimiya, 1984. 592 p. (in Russian).

19. Ravdel A.A., Ponomareva A.M. Quick reference book of physical and chemical quantities. Sankt-Peterburg: Spetsialnaya Literatura, 1998. 232 p. (in Russian).

Получение экологически безопасных строительных материалов на основе отработанного формовочного песка сталелитейного производства

© 2018. Я. И. Вайсман¹, д. мед. н., профессор,
 К. Г. Пугин^{1,2}, д. т. н., профессор, Л. В. Рудакова¹, д. т. н., профессор,
 И. С. Глушанкова¹, д. т. н., профессор, К. Ю. Тюрюханов¹, аспирант,
¹Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
 614990, Россия, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29,
²Пермский государственный аграрно-технологический университет
 им. академика Д.Н. Прянишникова,
 614990, Россия, г. Пермь, ул. Петропавловская, 23,
 e-mail: 123zzz@rambler.ru

Объектом исследования выступал отработанный формовочный песок одного из типичных сталелитейных предприятий. Оценка эмиссии загрязняющих веществ из состава отработанного формовочного песка показала их низкую эмиссионную и биологическую активность, что позволило разработать технологию его утилизации с получением экологически безопасного строительного материала. Проведённые исследования физико-механических свойств отработанного формовочного песка показали, что он пригоден для использования в качестве минерального заполнителя при производстве асфальтобетонных смесей. Исследования образцов асфальтобетона в составе, которого в качестве мелкого минерального заполнителя использован отработанный формовочный песок, показали, что он удовлетворяет требованиям ГОСТ 9128-2013. Физико-механические показатели асфальтобетонной смеси соответствуют асфальтобетону типа Б I марки. Предлагаемая технология утилизации возможна без значительных капитальных вложений на большинстве сталелитейных предприятий. Реализация данной технологии позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду в местах размещения сталелитейных предприятий.

Ключевые слова: формовочный песок, утилизация, асфальтобетон, отходы производства, строительные материалы.

Production of environmentally safe building materials on the basis of the waste foundry sand

© 2018. Ya. I. Vaisman¹, K. G. Pugin^{1,2} ORCID: 0000-0002-1768-8177,
 L. V. Rudakova¹, I. S. Glushankova¹ ORCID: 0000-0003-3376-8000,
 K. Y. Tyuryukhanov¹ ORCID: 0000-0001-6417-5481,
¹Perm National Research Polytechnic University (PNRPU),
 29 Komsomolskiy Prospect, Perm, Russia, 614990,
²Perm State Agro-Technological University named after
 Academician D. N. Pryanishnikov,
 23, Petropavlovskaya St., Perm, Russia, 614990,
 e-mail: 123zzz@rambler.ru

The object of the research was the waste foundry sand of one of the typical steelmaking enterprises. Estimation of pollutant emissions from the composition of waste foundry sand has shown their low emission and biological activity, which allowed to develop a technology for its utilization with obtaining environmentally safe construction material. The granulometric composition of the waste foundry sand was determined with an average grain size of 0.38 mm. Based on the results of the analysis of buffer extracts, the content of heavy metals in the samples of waste foundry sand in mobile form was determined. Heavy metals (lead, zinc, chromium, nickel, manganese), as well as phenol and formaldehyde, were chosen as the indicators. Samples of waste foundry sand contain formaldehyde in mobile form exceeding the limits for soil. It has been proposed to use formaldehyde-containing sand in a dense and hydrophobic structure, such as asphalt concrete, to reduce the formaldehyde emission. Investigations of the physical and mechanical properties of waste foundry sand showed that it is suitable for use as a mineral aggregate in the production of asphalt concrete mixtures. The conducted studies of asphalt concrete samples in the composition, which as a fine mineral filler used waste foundry sand, showed that it meets the requirements of Russian standard GOST 9128-2013. Physico-mechanical characteristics of the asphalt-concrete mixture correspond to asphalt concrete of B type I grade. The proposed recycling technology is possible without significant capital investment in most steel mills. The implementation of this technology will reduce the industrial impact on the environment in the locations of the steel plant.

Keywords: sand waste, recycling, asphalt, industrial waste, construction materials.

В настоящее время в России и развитых в промышленном отношении странах уделяется повышенное внимание разработке методов и технологий, позволяющих использовать ресурсный потенциал отходов производства для получения различных целевых продуктов, в том числе строительных материалов. Внедрение таких технологий даёт возможность наряду с экономическими выгодами достигать положительных экологических и социальных эффектов, которые проявляются в уменьшении объёмов не утилизируемых отходов производства, снижении техногенной нагрузки на объекты окружающей среды формируемой не утилизируемыми отходами, создании благоприятной среды для проживания населения [1–4].

В ряде отраслей промышленного производства, в частности, в чёрной металлургии, в результате недостаточного использования ресурсного потенциала сырья и получаемых побочных продуктов образуется значительное количество отходов, которые по своим физико-механическим свойствам не уступают, а в ряде случаев превосходят природное минеральное сырьё, широко используемое для получения ряда строительных материалов с повышенными потребительскими свойствами. В настоящее время известен ряд решений использования крупнотоннажных отходов чёрной металлургии взамен первичного сырья при производстве строительных материалов основанный на родстве свойств с минеральными инертными материалами [5–7].

Вместе с тем, значительное количество отходов чёрной металлургии не вовлекается в ресурсный цикл, а в виде не утилизируемых остатков отходов размещается в окружающей среде, формируя техногенную экологическую нагрузку [8–11].

Одним из таких крупнотоннажных отходов, который в настоящее время не находит должного использования, а депонируется на полигонах промышленных отходов, является отработанный формовочный песок (ОФП). ОФП является отходом сталелитейного производства, образующегося в процессе получения отливок из стали в литевые песчаные формы. В качестве исходного материала для изготовления литевых форм используется кварцевый песок. Объёмы образования ОФП в среднем составляют около одной тонны на тонну готовых отливок. В Российской Федерации (РФ) насчитывается около 1100 действующих предприятий, которые в 2016 г. произвели 3,8 млн тонн отливок. Это определяет актуаль-

ность решения задачи по утилизации ОФП для большого числа предприятий России. Химический состав и физико-механические свойства ОФП постоянны и неизменны при долгосрочном функционировании предприятия, что обусловлено высокими требованиями к технологиям получения отливок высокого качества и является положительным моментом при разработке технологии утилизации ОФП.

Известен ряд зарубежных научных исследований, посвящённых вопросам утилизации ОФП. По данным ассоциации литейщиков Индианы (**The Indiana cast metals association INCMA USA**), ежегодно в штате Индиана США на предприятиях, занятых литьём металлов, образуется около 450 тыс. тонн отработанной формовочной смеси, большая часть которой используется в качестве инертного минерального заполнителя в строительной отрасли. Ряд научных центров США, Индии, Евросоюза предлагают использование ОФП в качестве минерального заполнителя в цементобетонах, строительных растворах, при производстве кирпичей и тротуарной плитки, для укрепления слабых грунтов при дорожном строительстве, выравнивания рельефа местности и др. [12–18]. Однако широкого распространения в РФ данные технологии не получили, так как ОФП относится к четвертому классу опасности из-за наличия в своём составе остатков фурановых (фенолформальдегидных) смол и для его использования взамен природного сырья при производстве строительных материалов требуется обоснование экологической безопасности их применения.

Целью данной работы была разработка технологии получения экологически безопасного строительного материала на основе ОФП сталелитейного производства.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования выступала отработанная формовочная смесь одного из типичных сталелитейных предприятий, расположенного в Приволжском федеральном округе. Основу формовочной смеси составляет природный кварцевый песок марки 1К₁О₃ со средним размером зерна 0,38 мм, массовой долей диоксида кремния 99,6% и связующий компонент. При изготовлении литевой формы в качестве связующего используется фенолформальдегидная смола Альфабонд-07, норма расхода которой составляет 126 кг на 1 тонну отливок, и отвердитель Альфабонд, норма расхода которого равна 31,6 кг на 1 тон-

Таблица 1 / Table 1

Усреднённый химический состав ОФП (%)
Averaged chemical composition of WFS (%)

Наименование показателя Indicator name	Наименование нормативного документа на метод испытаний Name of the normative document for the test method	Полученные значения при испытаниях The values obtained during the tests
Оксид кремния Silicon oxide	ПНД Ф 16.1.42-04 ERD F 16.1.42-04	93±9
Оксид алюминия Aluminium oxide	ПНД Ф 16.1.42-04 ERD F 16.1.42-04	0,20±0,02
Оксид железа Oxide of iron	ПНД Ф 16.1.42-04 ERD F 16.1.42-04	0,80±0,04
Оксид марганца Manganese oxide	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 ERD F 16.1:2.3:3.11-98	0,060±0,003
Оксид магния Magnesium oxide	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 ERDF 16.1:2.3:3.11-98	0,020±0,001
Оксид кальция Calcium oxide	ПНДФ 16.1:2.3:3.11-98 ERD F 16.1:2.3:3.11-98	1,50±0,08
Оксид титана Titanium oxide	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11-98 ERD F 16.1:2.3:3.11-98	1,20±0,06
Фенолформальдегидная смола Phenol-formaldehyde resin	ПНД Ф 16.1:2.3:3.45-05 ERD F 16.1:2.3:3.45-05	3,600±0,018

Таблица 2 / Table 2

Гранулометрический состав ОФП
Granulometric composition of WFS

Содержание пылевидных частиц, % Content of dust particles, %	1,0±0,1									
Модуль крупности / Grain size distribution	1,25									
Гранулометрический состав Granulometric composition										
Размер отверстий сит, мм Size of sieve holes, mm	20	15	10	5	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	0,05
Полный остаток, % Full residue %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3±0,1	25,5±0,1	98,2±0,1	99,0±0,1

ну отливок. При заливке металла формовочная смесь подвергается воздействию высокой температуры (до 1600 °С).

Для определения возможности использования ОФП был определён усреднённый химический состав отхода по основным компонентам и класс опасности расчётным методом согласно методике утверждённой в СП 2.1.7.1386-03. Содержание ионов металлов в отходе (железа, марганца, титана) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), оксид кремния – гравиметрическим методом, содержание фенолформальдегидной смолы определяли фотометрическим методом на КФК-3. Полученные данные представлены в таблице 1. Проведённые исследования показали, что ОФП относится к четвёртому классу опасности по степени негативного воздействия на окружающую среду,

что позволяет рассматривать его как сырьё для получения строительных материалов.

Гранулометрический состав ОФП определяли по методике ГОСТ 12536-2014 с использованием стандартного набора лабораторных сит. Полученные данные представлены в таблице 2.

Анализ данных по гранулометрическому составу ОФП показал, что по модулю крупности он соответствует очень мелкому песку. Содержание пылевидных и глинистых частиц составляет 1,0%, что соответствует требованиям ГОСТ 8736-2014 для очень мелкого песка II класса (не более 5,0%).

ОФП, используемый в качестве форм для литья, может содержать тяжёлые металлы (ТМ), поглощаемые формой при литье, а также может содержать продукты разложения связующих компонентов – фенол и формаль-

дегид. При этом основная часть ТМ содержится в ОФП в виде силикатов, практически нерастворимых в воде и сильных кислотах, другая часть – в виде карбонатов и сульфатов, которые могут подвергаться медленному растворению в воде и кислых средах.

Одним из основных критериев возможности использования отходов в качестве сырья при получении строительных материалов является безопасность для объектов окружающей среды и здоровья человека. В этой связи для определения направления утилизации отходов в первую очередь необходимо оценить формируемую ими эмиссию загрязняющих веществ.

Исследования эмиссий загрязняющих веществ в водные среды проводили в соответствии с требованиями МУ 2.1.674-97 «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промтоходов». Для оценки эмиссий были подготовлены водные и буферные (ацетатно-аммиачные) вытяжки из образцов ОФП при соотношении образцов: раствор равном 1:10, контролировали процесс по содержанию в вытяжках следующих компонентов: ионов свинца, цинка, хрома (общего), никеля и марганца; фенола и формальдегида, как наиболее опасных и присутствующих в составе ОФП. При анализе полученных данных проводили сравнение со значениями ПДК этих ТМ для воды водоёмов рыбохозяйственного назначения и с ПДК в почве (ПДК для ТМ подвижных форм).

Измерение содержания ТМ в пробах проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с применением масс-спектрометра Agilent-7500сх (производство Agilent Technologies Inc, США).

Определение формальдегида в водных растворах проводили методом жидкостной хроматографии на хроматографе с диодно-матричным детектором (производство Agilent Technologies Inc, США). Анализ проводили в соответствии с ПНД Ф 14.2:4.227-2006 «Методика измерений массовых концентраций альдегидов в питьевых и природных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии».

Измерения массовой концентрации фенола проводили методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 5000.2 (производство ЗАО СКБ Хроматэк, Россия) в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.225-06 «Методика выполнения измерений массовой концентрации фенола и фенолпроизводных в пробах питьевых, природных и сточных вод газохроматографическим методом».

Анализ полученных данных проводили в сравнении со значениями ПДК этих ТМ для воды водоёмов рыбохозяйственного назначения, и с ПДК в почве (ПДК для ТМ подвижных форм).

Результаты и обсуждение

Результаты определения концентрации анализируемых веществ в водной вытяжке из ОФП представлены в таблице 3.

Как видно из представленных данных, содержание ТМ в водных вытяжках образцов отхода значительно ниже значений ПДК водоёмов рыбохозяйственного назначения, что свидетельствует о низкой миграционной и биологической активности загрязняющих компонентов, входящих в состав ОФП.

В водных вытяжках ОФП содержится формальдегид, в количествах значительно пре-

Таблица 3 / Table 3
Концентрация веществ в водной вытяжке ОФП при pH = 7, мг/дм³
Concentration of substances in the aqueous extract of WFS at pH = 7, mg/dm³

Компонент / Component	Отработанный формовочный песок Waste foundry sand	ПДК для водоёмов рыбохозяйственного назначения MPC for fish reservoirs
Свинец / Plumbum	0,0013±0,0003	0,03
Цинк / Zinc	0,0030±0,0006	0,1
Хром / Chromium	0,0052±0,0009	0,05
Никель / Nickel	0,0027±0,0005	0,01
Марганец / Manganese	0,0085±0,0016	0,1
Формальдегид / Formaldehyde	3,8±0,9	0,25
Фенол / Phenol	0,0020±0,0010	0,001

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.
Note: values in bold are higher than MPC.

Таблица 4 / Table 4

Содержание тяжёлых металлов в подвижной форме в образцах ОФП при рН= 4,8, мг/кг
The content of heavy metals in mobile form in samples of WFS at pH = 4.8, mg/kg

Компонент / Component	Отработанный формовочный песок Waste foundry sand	ПДК почве MPC in soil
Свинец / Plumbum	0,086±0,018	6
Цинк / Zinc	0,760±0,014	23
Хром / Chromium	0,17±0,03	6
Никель / Nickel	0,094±0,016	4
Марганец / Manganese	0,70±0,013	60–80
Формальдегид / Formaldehyde	38±9	7
Фенол / Phenol	0,020±0,010	не установлена not assigned

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, превышающие ПДК.
Note: values in bold are higher than MPC.

Таблица 5 / Table 5

Физико-механические характеристики образцов асфальтобетона
Physical and mechanical properties of asphalt concrete samples

Показатели Indicator	Требование ГОСТ 9128-2013 The requirement of GOST 9128-2013	ОФП с битумом 5,3% WFS with bitumen 5.3%	ОФП с битумом 5,6% WFS with bitumen 5.6%
Средняя плотность, т/м ³ Average density, t/m ³	не установлена not assigned	2,44±0,01	2,43±0,01
Пористость минеральной части, % Porosity of the mineral part, %	14–19	15,02±0,02	15,75±0,02
Остаточная пористость, % Residual porosity, %	2,5–5,0	2,79±0,01	2,80±0,01
Предел прочности при сжатии, МПа Compressivestrength, MPa:			
20 °С, не менее / 20 °С, not less than	2,5	3,61±0,01	3,48±0,01
50 °С, не менее / 50 °С, not less than	1,2	1,69±0,01	1,50±0,01
0 °С, не более / 0 °С, not more than	11,0	8,37±0,01	7,18±0,01
Водостойкость, не менее Water resistance, not less than	0,90	1,00±0,01	1,00±0,01

вышающих ПДК (15 ПДК), и фенол (2 ПДК), что необходимо учитывать при разработке технологий его утилизации.

На основании результатов анализа буферных вытяжек было определено содержание ТМ в образцах отходов в подвижной форме. Полученные результаты представлены в таблице 4. В данной таблице приведены ПДК ТМ в подвижной форме для дерново-подзолистых и суглинистых почв в соответствии с гигиеническими нормативами ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве».

Образцы ОФП содержат формальдегид в концентрациях значительно превышающих норматив (5,4 ПДК), что необходимо учитывать при разработке технологии его утилиза-

ции. Для фенола ПДК в почве в настоящее время не установлена.

Эмиссионную активность фенола и формальдегида из ОФП можно снизить за счёт размещения ОФП в гидрофобной или плотной среде, в качестве которой может выступать сама структура строительного материала (например, асфальтобетона), в которой он используется как один из компонентов [19, 20]. На основе анализа физико-механических и химических свойств ОФП и возможности снижения эмиссионной активности загрязняющих веществ из ОФП при его размещении в гидрофобной и более плотной среде, было обосновано использование ОФП в составе асфальтобетона. При этом снижение эмиссионной активности загрязняющих веществ,

содержащихся в ОФП, достигается за счёт его размещения в гидрофобной среде, которая образуется при использовании битума в составе асфальтобетона.

Проведённые исследования показали, что по своим физико-механическим и гранулометрическим показателям ОФП пригоден для использования в качестве минерального заполнителя при производстве асфальтобетонных смесей.

Был выполнен подбор составов асфальтобетонной смеси в соответствии с ГОСТ 8267-93, ГОСТ 9128-2013, ГОСТ Р 52129-2003, ГОСТ 22245-90 при 12% содержании ОФП в минеральной части асфальтобетонной смеси. Проведённые лабораторные исследования позволили определить оптимальное содержание битума в составе асфальтобетонной смеси при использовании ОФП, которое составляет от 5,3 до 5,7% сверх 100% минеральной части.

Полученные образцы асфальтобетона, в состав которого в качестве мелкого заполнителя использован ОФП, прошли испытания на соответствие требованиям ГОСТ 9128-2013, который устанавливает требования к изготовлению асфальтобетонных смесей и асфальтобетона, с применением битумных вяжущих и полимерасфальтобетона из этих смесей. Испытания асфальтобетонных образцов, в состав которых входил ОФП, были проведены в аккредитованной лаборатории по испытанию дорожных материалов Пермского национального исследовательского политехнического университета. Основные физико-механические показатели асфальтобетонных образцов представлены в таблице 5.

Заключение

Проведённые исследования асфальтобетона, в состав которого в качестве мелкого минерального заполнителя использован ОФП, показали, что он удовлетворяет требованиям ГОСТ 9128-2013. Физико-механические показатели асфальтобетонной смеси соответствуют асфальтобетону типа Б I марки. Это позволяет сделать вывод о возможности использования технологии утилизации ОФП для производства асфальтобетона с замещением части природных минеральных сырьевых компонентов отходами сталелитейного производства.

ОФП сталелитейного производства характеризуется большим объёмом образования, однородной структурой, постоянством химических и физико-механических свойств, что указывает на возможность использования

предлагаемой технологии без значительных капитальных вложений на большинстве сталелитейных предприятий.

Литература

1. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // Инженерно-строительный журнал. 2011. № 4. С. 16–21.
2. Быков Д.Е., Чертез К.Л., Тупицына О.В., Щербина Е.В., Савельев А.А. Обеспечение геэкологической устойчивости массивов коммунальных отходов для их строительного-хозяйственного освоения требует реконструкции существующих полигонов в комплексы // Экология и промышленность России. 2016. № 8. С. 4–11.
3. Ядыкина В.В., Гридчин А.М., Траутвайн А.И., Нефедов А.В. Использование микроцеллюлозы в составе щебеночно-мастичного асфальтобетона // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 8. С. 38–42.
4. Ядыкина В.В., Гридчин А.М., Тоболенко С.С. Стабилизирующая добавка для щебеночно-мастичного асфальтобетона из отходов промышленности // Строительные материалы. 2012. № 8. С. 64–66.
5. Глаголев С.Н., Севостьянов В.С., Гридчин А.М., Уральский В.И., Севостьянов М.В., Ядыкина В.В. Ресурсо-энергосберегающие модули для комплексной утилизации техногенных материалов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2013. № 6. С. 102–106.
6. Brunner P. The need for final sinks // From Sanitary to Sustainable Landfilling: why, how, and when?: Proc. 1st int. conf. on final sinks / Ed. J. Fellner. Vienna University of Technology, Institute for Water Quality, Waste and Resources Management. TU Vienna, 2010. P. 1–3.
7. Mastellone M.L., Brunner P.H., Arena U. Scenarios of waste management for a waste emergency area // Journal of Industrial Ecology Special Issue: Applications of Material Flow Analysis. 2009. V. 13. No. 5. P. 735–757.
8. Кадыров А.С., Кунаев В.А., Георгиади И.В. Отходы чёрной металлургии и отработанные технические жидкости для получения материала дорожных оснований // Экология и промышленность России. 2017. № 12. С. 44–48.
9. Свергузова С.В., Суханов Е.В., Ипанов Д.Ю. Коагуляция тонкодисперсных систем с помощью пыли электросталеплавильного производства // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. № 1. С. 186–191.
10. Song H.-Y., Niu J.-G., Cui B.-X. Comprehensive evaluation of solid waste utilization benefit in iron and steel industry // Iron and Steel. 2017. No. 2. P. 85–90.
11. Smol M. Towards zero waste in steel industry: polish case study // J. Steel Struct Constr. 2015. V. 1. doi:10.4172/2472-0437.1000102.
12. Siddique R., Schutter G., Noumowe A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete // Construction and Building Materials. 2009. V. 23. No. 2. P. 976–980.

13. Guney Y., Dursun Sari Y., Yalcin M., Tuncan A., Donmez S. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. // *Waste Management*. 2010. V. 30. No. 8–9. P. 1705–1713.

14. Siddique R., Singh G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing // *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. V. 55. No. 11. P. 885–892.

15. Mehrara A., Khodaii A. A review of state of the art on stripping phenomenon in asphalt concrete // *Construction and Building Materials*. 2013. V. 38. P. 423–442.

16. Menapace I., Garcia Cucalon L., Kaseer F., Arám-bula-Mercado E., Epps Martin A., Masad E., King G. Effect of recycling agents in recycled asphalt binders observed with microstructural and rheological tests // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 158. P. 61–74.

17. Hung A., Goodwin A., Fini E. Effects of water exposure on bitumen surface microstructure // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 135. P. 682–688.

18. Fischer H., Dillingh E., Hermse C. On the interfacial interaction between bituminous binders and mineral surfaces as present in asphalt mixtures // *Applied Surface Science*. 2013. V. 265. P. 495–499.

19. Пугин К.Г. Вопросы экологии использования твердых отходов черной металлургии в строительных материалах // *Строительные материалы*. 2012. № 8. С. 54–56.

20. Пугин К.Г. Научные основы минимизации негативных воздействий на геосферу при использовании отходов производства в строительстве: Дисс. ... доктора техн. наук. Пермь: ПНИПУ. 2016. 261 с.

References

1. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lakhtinen P. Use of ashes and ash-and-slag wastes in construction // *Inzhenerno-stroitelnyy zhurnal*. 2011. No. 4. P. 16–21 (in Russian).

2. Bykov D., Chertes K., Tupicyna O., Scherbina E., Savelyev A. Providing stability of municipal waste landfills for their construction development // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2016. No. 8. P. 4–11 (in Russian).

3. Yadykina V., Gridchin A., Trautvain A., Nefedov A. The use of micro-cellulose in structure of stone-mastic asphalt concrete // *Promyshlennoe i grazhdanskoe stroitelstvo*. 2014. No. 8. P. 38–42 (in Russian).

4. Yadykina V., Gridchin A., Tobolenko S. Stabilizing additive for macadam-mastic asphalt concrete from the waste industry // *Stroitelnye materialy*. 2012. No. 8. P. 64–66 (in Russian).

5. Glagolev S., Sevostyanov V., Gridchin A., Uralskiy V., Sevostyanov M., Yadykina V. Resource-saving modules for complex utilization of man-caused materials // *Vestnik BGTU im V. G. Shukhova*. 2013. No. 6. P. 102–106 (in Russian).

6. Brunner P. The need for final sinks // From Sanitary to Sustainable Landfilling: why, how, and when?: Proc. 1st int. conf. on final sinks / Ed. J. Fellner. Vienna University of Technology, Institute for Water Quality, Waste and Resources Management. TU Vienna, 2010. P. 1–3.

7. Mastellone M.L., Brunner P.H., Arena U. Scenarios of waste management for a waste emergency area // *Journal of Industrial Ecology Special Issue: Applications of Material Flow Analysis*. 2009. V. 13. No. 5. P. 735–757.

8. Kadyrov A., Kunaev V., Georgiadi I. Ferrous metallurgy waste and waste technical fluids for obtaining the material of road bases // *Ekologiya i promyshlennost Rossii*. 2017. No. 12. P. 44–48 (in Russian).

9. Sverguzova S.V., Sukhanov E.V., Ipanov D.Yu. Finesystems coagulation using electric steel production dust // *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova*. 2015. No. 1. P. 186–191 (in Russian).

10. Song H.-Y., Niu J.-G., Cui B.-X. Comprehensive evaluation of solid waste utilization benefit in iron and steel industry // *Iron and Steel*. 2017. No. 2. P. 85–90.

11. Smol M. Towards zero waste in steel industry: polish case study // *J. Steel Struct Constr*. 2015. V. 1. doi:10.4172/2472-0437.1000102.

12. Siddique R., Schutter G., Noumowe A. Effect of used-foundry sand on the mechanical properties of concrete // *Construction and Building Materials*. 2009. V. 23. No. 2. P. 976–980.

13. Guney Y., Dursun Sari Y., Yalcin M., Tuncan A., Donmez S. Re-usage of waste foundry sand in high-strength concrete. // *Waste Management*. 2010. V. 30. No. 8–9. P. 1705–1713.

14. Siddique R., Singh G. Utilization of waste foundry sand (WFS) in concrete manufacturing // *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. V. 55. No. 11. P. 885–892.

15. Mehrara A., Khodaii A. A review of state of the art on stripping phenomenon in asphalt concrete // *Construction and Building Materials*. 2013. V. 38. P. 423–442.

16. Menapace I., Garcia Cucalon L., Kaseer F., Arám-bula-Mercado E., Epps Martin A., Masad E., King G. Effect of recycling agents in recycled asphalt binders observed with microstructural and rheological tests // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 158. P. 61–74.

17. Hung A., Goodwin A., Fini E. Effects of water exposure on bitumen surface microstructure // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 135. P. 682–688.

18. Fischer H., Dillingh E., Hermse C. On the interfacial interaction between bituminous binders and mineral surfaces as present in asphalt mixtures // *Applied Surface Science*. 2013. V. 265. P. 495–499.

19. Pugin K.G. Issues of the ecology of the use of solid wastes of ferrous metallurgy in building materials // *Stroitelnye materialy*. 2012. No. 8. P. 54–56 (in Russian).

20. Pugin K.G. Scientific basis for minimization of negative impacts on the geosphere when using industrial waste in construction: Diss. ... doktora tekhn. nauk. Perm: PNIPU. 2016. 261 p. (in Russian).

Population and biological preconditions for the cattle retroviruses' expansion

© 2018. D. Abdessemed¹ ORCID: 0000-0003-4452-7827,

E. S. Krasnikova² ORCID: 0000-0003-4395-5862,

V. A. Agoltsov² ORCID: 0000-0001-6991-7253,

A. V. Krasnikov² ORCID: 0000-0002-4127-8725,

¹University of Batna 1,

17, Coop rative El Mostakbal, Batna, Ezzouhour, Algeria, 72060,

²Saratov State Agrarian University named after N. I. Vavilov,

1, Teatralnaya Ploschad, Saratov, Russia, 410012,

e-mail: bd_dalia@hotmail.com, krasnikovaes77@yandex.ru

This research was aimed at studying of population and biological aspects of cattle retroviruses' expansion, such as breed and age of animals, form of head ownership, retroviruses biology. *Bovine leukemia virus (BLV)* and *bovine immunodeficiency virus (BIV)* are retroviruses which cause chronic incurable diseases of cattle. These agents have a phylogenetic relationship with similar pathogens in humans. There is a possible danger of viral entry to humans through the consumption of infected foodstuffs. 773 blood samples from Black-and-White, Holstein, Simmental, Kazakh White-headed and crossbred cattle of different districts of the Saratov region were analyzed by polymerase chain reaction (PCR). Studies reveal that *bovine immunodeficiency* and *bovine leukemia viruses* are spread widely in cattle of the Saratov region: 30.5% and 39.8% on average, respectively. The infection rate varies considerably depending on age-sex group affiliation and cattle ownership. *BIV* and *BLV* infection rates increase with the animals age, especially among farm herd. Significant epizootic feature of retroviral infections in cattle in the Saratov region is a high level of retroviral coinfection – 25.2% on average. The clinical complications of *BIV* infection, confirmed by laboratory studies, were most frequently recorded in cattle aged 5–10 years. For analysis of diagnostic accuracy of serological and molecular genetic methods for enzootic bovine leucosis diagnosis, 271 cattle blood samples were studied by PCR and AGIDT (agar gel immunodiffusion test) in parallel. The comparative analysis shows that diagnostic efficiency of AGIDT in comparison to PCR is 30.8%. Taking into account the retroviruses biological features, the PCR assay can be recommend as a screening method for *BLV*-infection revealing, especially when the imported cattle are quarantined at the place of keeping. In herds with high *BLV*-infection level, cattle should be tested for *BIV* presence to stop the cattle retroviruses' expansion.

Keywords: polymerase chain reaction, agar gel immunodiffusion test, retroviruses, enzootic bovine leucosis, bovine immunodeficiency, expansion, diagnostics.

УДК 574.3:578.828:599.735.51

Популяционно-биологические предпосылки экспансии ретровирусов крупного рогатого скота

©2018. Д. Абдессемед¹, к. в. н., ,

Е. С. Красникова², д. в. н., доцент, В. А. Агольцов², д. в. н., профессор,

А. В. Красников², д. в. н., доцент,

¹Университет Батна 1,

72060, Алжир, г. Батна, п. Ез-Зухур, Кооператив Эль-Мостакбаль, 17,

² Саратовский государственный аграрный университет имени Н.И. Вавилова,

410012, Россия, г. Саратов, Театральная пл., 1,

e-mail: bd_dalia@hotmail.com, krasnikovaes77@yandex.ru

Целью настоящих исследований явилось выявление популяционных и биологических предпосылок распространения ретровирусных инфекций среди крупного рогатого скота. Особое внимание уделялось таким аспектам как порода и возраст животных, форма владения, биологические особенности ретровирусов. *Bovine leukemia virus (BLV)* и *bovine immunodeficiency virus (BIV)* являются ретровирусами, вызывающими хронические неизлечимые заболевания крупного рогатого скота. Данные возбудители имеют филогенетическую связь с подобными патогенами человека. Существует вероятность передачи вирусов от животных человеку через контаминированные продукты питания. Методом полимеразной цепной реакции (ПЦР) были исследованы 773 пробы крови Чернопестрого, Голштинского и Симментальского скота, коров породы Казахская белоголовая и беспородных животных из различных районов Саратовской области. Исследования показали, что *BLV* и *BIV* широко распространены среди

крупного рогатого скота Саратовской области: 30,5 и 39,8% в среднем, соответственно. Уровень инфицированности значительно варьирует в зависимости от половозрастной группы и формы владения скота. Степень *BIV* и *BLV*-инфицирования увеличивается с возрастом животных, особенно среди фермерского скота. Немаловажной особенностью ретровирусных инфекций крупного рогатого скота в Саратовской области является высокий уровень ретровирусной коинфекции – в среднем 25,2%. Клинические проявления *BIV*-инфекции, подтвержденной лабораторными исследованиями, наиболее часто регистрировались среди скота в возрасте 5–10 лет. Для выяснения диагностической ценности серологического и молекулярно-генетического методов диагностики энзоотического лейкоза крупного рогатого скота, 271 проба крови была исследована параллельно методами ПЦР и РИД (реакция иммунодиффузии). Сравнительный анализ показал, что диагностическая эффективность РИД относительно ПЦР составляет 30,8%. Учитывая биологические особенности ретровирусов, ПЦР-анализ может быть рекомендован в качестве скринингового метода выявления *BLV*-инфекции, особенно при карантинировании ввозимого из-за границы скота. В стадах с высоким уровнем *BLV*-инфекции, крупный рогатый скот необходимо исследовать на наличие *BIV*, чтобы остановить экспансию ретровирусов крупного рогатого скота.

Ключевые слова: полимеразная цепная реакция, реакция иммунодиффузии, ретровирусы, энзоотический лейкоз крупного рогатого скота, иммунодефицит крупного рогатого скота, распространение, диагностика.

According to the International Committee on Taxonomy of Viruses (ICTV) database, currently 96 families of viruses are described and the *Retroviridae* family is one of particular importance among them. This is due not only to the unique biological properties and structure, but also to the fact that retroviruses cause chronic incurable diseases, which tend to widespread, such as enzootic bovine leucosis and bovine immunodeficiency. The causative agents of these diseases, *bovine immunodeficiency virus (BIV)* and *bovine leukemia virus (BLV)* were isolated in 1969. These agents have a phylogenetic relationship with similar pathogens in humans: *human immunodeficiency virus (HIV)* and *human T-lymphotropic virus (HTLV)* and a high degree of genetic homology between them [1]. Under experimental conditions sheep, rabbits, pigs and monkeys turned to be susceptible to the leukemia virus [2]. It is known that retroviruses are capable of overcoming the interspecific barrier, including the transition from animals to humans [3]. Although the pathogenicity of *BLV* to humans is not proven, it is considered as a breast cancer risk factor, other researchers have a different opinion [4]. *BIV* and *BLV* are revealed in the milk and meat of sick and infected animals, accordingly there is a possible danger of viral entry to humans through the consumption of infected foodstuffs. Moreover, it was found that the infected animals milk contains the hazardous to human health metabolites [5].

BIV and *BLV*, similarly *HIV* and *HTLV*, infect the immune system cells (lymphocytes, monocytes and macrophages), which is designed to fight them and ensure the organism homeostasis. The viruses turn the lymphocytes into the “viral particles cloning factories”. As a result, the adaptive capacity of the organism, specific and non-specific resistance are sharply

lowered, which inevitably leads to the development of the pathological process [6].

Enzootic bovine leucosis is one of the most pressing and urgent problems of livestock husbandry. The cattle stock with hematological malignancies is rather high, especially in countries with highly developed dairy cattle. It leads to significant economic loss in connection with reducing quantity and quality of products, cattle death rates or emergency slaughter of animals, receiving less young stock, loss of the breeding value and limited sales of cattle, additional costs for anti-epizootic preventive measures, animals' treatment and milk pasteurization [7].

According to the researchers' data, these infections are widespread. *BLV* registered in Japan from 28.6 to 68.1% in different regions, in South America from 34 to 50%, in Canada up to 89%, in USA up to 83.9%, in Brazil to 50%, in Korea from 50 to 86.8%, in Turkey and Iran 48.3% and 64.7%, respectively [8], in Chile 29.1%, in Peru and Paraguay 42.3% and over 50% of samples, respectively, In Bolivia 30% [9], in Argentina from 32.8 to 84% (up to 90.9% by some accounts) [8, 9], in Philippine 4.9–23.1% [10], as well in Bulgaria, Croatia, Estonia, Latvia, Poland, Romania, Ukraine, New [8], Lithuania [11]. Enzootic bovine leucosis is spread in many regions of the Russian Federation [12, 13]. According to the data of the information-analytical center of the Rosselkhoz nadzor of the Russian Federation, enzootic bovine leucosis is the disease with a subclinical case. At the present time are 138 affected with leukemia points in Russia. Moreover, it was revealed 31256 suffering from leukemia cattle heads in 2017. This is the highest rate in the nosological profile of cattle infectious diseases.

Bovine immunodeficiency virus is recorded in Australia (15.9%) [14], in the USA (21–

30%) [15], in South Korea (33%) [16], in Brazil (11.7%) [17], in Zambia (11.4%) [18], in Turkey (12.3%) [19], in Germany (6.6%), in Japan (7.5%), in Italy (2.5–5.1%), in India (24%), as well as in French and Louisiana [1]. On the Russian Federation, such studies are sporadic. According to some data, infection with bovine immunodeficiency virus in the Moscow region constitutes from 11 to 67%, and in the Stavropol region this figure is 11–33% among the examined cattle [20, 21].

There are a number of serological tests that determine viral structural proteins and glycoproteins. In Russia, according to the officially approved rules, anti-epizootic measures against bovine leucosis are based on the identification and removal of infected with *BLV* animals, basing on the data of agar gel immunodiffusion test (AGIDT) and hematologic studies. AGIDT is prescribed for international animals' trade, in spite of its relatively low sensitivity [22]. For the diagnosis of *BIV* there are no certified sets and approved instructions. There is an opinion that polymerase chain reaction has higher test-sensitivity, specificity and informative value than other methods for viruses detecting [12].

Saratov region is an important agricultural area with developed dairy cattle. According to official statistics, the enzootic bovine leucosis infection rate is 9.5%, and there are 9 epizootic focuses of leukemia in the Saratov region in 2017. Thus, the problem of cattle retrovirus infection is very relevant at the moment and requires a specific attention. The purpose of the research was studding of epizootic situation of retroviral infection in cattle of the Saratov region and comparative analysis of standard serological method (AGIDT) and contemporary molecular genetic method (PCR) for enzootic bovine leucosis diagnosis.

Material and methods

Cattle from 5 dairy farms and 299 cows in private ownership were tested over a five-year period using AGIDT and PCR. A total, for analyzing the epizootic situation of retrovirus infection in cattle, 773 blood samples from Black-and-White, Holstein, Simmental, Kazakh White-headed and crossbred cattle of different districts of the Saratov region were analyzed (Table 1). FEEVT "Krasnokutsky Veterinary College" is a structural subdivision of the Saratov State Vavilov Agrarian University. All the tested samples were divided into

4 groups: I group samples were getting from 3–6 months' calves; II group samples were obtained from 7 18 months' youngstock; III group samples – from 1.5–5 years old cattle and IV group samples – from older 5 years old animals (Table 2). *BLV* provirus carriers were considered the animals, which confirmed their positive status in PCR twice for 2 weeks.

For comparative analysis of diagnostic accuracy of serological and molecular genetic methods for enzootic bovine leucosis diagnosis, 271 cattle blood samples from disadvantaged by leukemia "Yagodnopolyanskoe" LTD. of Tatishchev district were studied by standard serological method (AGIDT) and contemporary molecular genetic method (PCR) in parallel. All AGIDT positive samples used for the comparative analysis were confirmed by PCR.

Molecular genetic method. DNA extraction and purification was performed using the kit of DNA-Sorb-B (Amplisens, Russia) according to the manufacturer's instructions.

The blood samples were analyzed by PCR method. For amplification of *BLV* and *BIV* proviruses DNA, the amplifier T 100 ("Bio-Rad", USA) was used.

In the study of enzootic bovine leucosis, to identify provirus DNA, the "LEUKOS" kit (InterLabService, Russia) was used according to the kit instruction.

BIV infection in cattle was determined using the PCR mix and buffer solution ("Lytech" LTD., Russia) with the adding of the primers to the *BIV* gag gene (synthesized by JSC "Syntol", Russia). The structure of the oligonucleotide primers is: the forward primer (5'-GTCTTCCCA-CATCCGTAACATCTCCT-3') and the reverse primer (5'-CCCCAGGTCCCATCAACATTCAT-CAG-3'). Samples were initially denatured at 95 °C for 2 min, then amplified by using 45 cycles of 95 °C for 20 s, 58 °C for 20 s, and 72 °C for 40 s. A final extension of 1 min at 72 °C was added at the end of the program to ensure complete amplification of the target region.

Detection of the amplification products was performed by method of gel electrophoresis in a 2% agarose gel with 0.5 mkg/L ethidium bromide under standard conditions accompanied by the photographic recording of results using BioRad ChemiDoc MP equipment ("Bio-Rad", USA).

Serological method. For comparative analysis the statistical data of "Tatishchev regional veterinary laboratory" LTD. (Saratov region) were used. Sera were tested for anti-p24 antibody in AGIDT.

Results and Discussion

BIV infection in cattle. The test results revealed that presence of *BIV* provirus in cattle varies widely (Table 3). From 79 the I group animals' blood samples, 8 (10.1%) showed positive results, in private ownership only 7.7%, 3 out of 39 calves, were *BIV*-positive while in farm herds infection rate was 12.5% (5/40). Of 139 young stock' blood samples (II group), 24 (17,3%) were positive and infection rate in

private ownership cattle was less again – 12.8% (6/47), than in farm herds – 22.5% (18/80). In III group animals' blood samples *BIV* carriers were revealed in 15.4% (39 samples out of 254). Only 12 examined animals (11.8%) of this group in private ownership showed positive results. The infection rate in local herd at the age of 1.5–5 years was averaged 15.4% (39/245) and varied from 9.4% (8/85) of “Yagodnopolyanskoe” LTD to 17.7% (2/12) of “Ozernoje” LTD and 25.0% (5/20) of FEEVT “Krasnokutsky

Table 1

Tested cattle head

The Saratov region district	Ownership	Number of cattle heads	Cattle age, years	Cattle gender	Cattle breed
Tatishchev district	“Yagodnopolyanskoe” LTD	271	0.6–10	F/M	Black-and-White
Krasnokutsky district	FEEVT* “Krasnokutsky Veterinary College”	40	4–8	F	Kazakh White-headed
Atkarsky district	“Ozernoje” LTD	32	4–8	F	Kazakh White-headed
Marksovsky district	“Trudovoe” LTD	17 from locale cattle	5–6	F	Black-and-White
		15 from Slovakia and Estonia	5–6	F	Holstein
		72 from Canada	4–7	F	Holstein
Penza district	EPF** “Zarya”	27	1–3	F	Simmental
Dukhovnitsky district	Private ownership	299	0.3–10	F/M	Simmental, Black-and-White and crossbred cattle
Total		773	x	x	x

Note: M – masculine, F – feminine, * – Federal Educational Establishment of Vocational Training, ** – Experimental Production Farm.

Table 2

Blood samples number

Ownership	Cattle age group			
	3–6 months	7–18 months	1.5–5 years	> 5 years
“Yagodnopolyanskoe” Ltd	40	80	85	66
FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College”	–	–	20	20
“Ozernoje” LTD	–	–	12	20
“Trudovoe” LTD:				
Locale cattle	–	–	–	17
European cattle	–	–	–	15
Canadian cattle	–	–	20	52
EPF “Zarya”	–	12	15	–
Private ownership	39	47	102	111
Totale	79	139	254	301

Note: “–” – studies have not been conducted.

Table 3

The incidence of viral immunodeficiency in cattle

Ownership	Cattle age groups			
	3–6 months (I)	7–18 months (II)	1.5–5 years (III)	> 5 years (IV)
	BIV+, No/%	BIV+, No/%	BIV+, No/%	BIV+, No/%
“Yagodnopolyanskoe” Ltd.	5/12.5	18/22.5	8/9.4	38/57.6
FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College”	–	–	5/25.0	13/65.0
“Ozerno” LTD	–	–	2/16.7	12/60.0
“Trudovoe” LTD: Locale cattle	–	–	–	6/35.3
European cattle	–	–	–	8/53.3
Canadian cattle	–	–	14/70.0	38/73.1
EPF “Zarya”	–	–	–	–
Private ownership	3/7.7	6/12.8	12/11.8	48/43.2
Totale	8/10.1	24/17.3	39/15.4	163/54.1

Note: “–” – studies have not been conducted.

Veterinary College”. The most commonly *BIV*-infected animals occurred among imported from Canada cattle – 70.0% (14/20). The prevalence of *BIV*-provirus in IV cattle group was 54.1% (163/301) and oscillated between 35.5% (6/17) in local cattle of satisfactory by leukemia farm and 73.1% (38/52) in imported from Canada cattle. In cattle of disadvantaged by leukemia farms, infection rate was within the order of 60 percent. Less infected animals were detected among private ownership cattle – 43.2% or 48 out of 111 tested animals. All the 27 blood samples of EPF “Zarya” were negative. Our research results correlate with the St Cyr Coats et al (1994) data, which revealed that the *BIV*-positive cattle are mainly recorded among adult animals: 29% of cases among cattle of 3–4 years and 70% among cattle of 7–10 years.

Other researchers’ studies correlate with our data. In Canada, the highest retrovirus infection rate was achieved in farm herds (up to 89%) and in private ownership animals it was 20.8–37.4%, as well as in Argentina individual and herd prevalence levels was scale up to 32.8% and 84%, respectively, and in Japan it was 28.6% and 68.1% at the individual and herd levels, respectively. In Iran retrovirus infection prevalence rate in herds constituted 64.7%, while in private ownership cattle it was from 17 to 24.6% [8]. It may be due to closer contact between farmers’ cattle, the possibility of iatrogenic spread of infection when carrying out therapeutic and diagnostic activities, predisposition to disease of highly productive animals and other factors determined by the peculiarities of the acquisition, feeding and housing of animals.

Clinical manifestations of an immunodeficiency state were observed in 29.7% of the examined animals. The most commonly *BIV*-infected animals had evidence of mastitis, metritis, placenta retention, respiratory syndromes and gastrointestinal tract dysfunction, as well as regional lymphadenitis. It should be noted that in most cases there was a combined development of symptoms, and clinical manifestations were recurrent. According to [23] data, there is enough experimental evidence that *BIV* can cause the immune system dysfunction in animals, which makes them vulnerable to secondary infections. It is explained by the diversity and not the specificity of the *BIV* infection clinical manifestation [1].

***BLV* infection in cattle.** Results of cattle blood PCR testing have been summarized in Table 4. The incidence of enzootic bovine leucosis among cattle of the Saratov region is sufficiently high. According to results of IV group animals’ blood testing, PCR analysis allows to identify the *BLV* carrier state in 2 samples out of 17 (11.8%), even when the AGIDT negative cattle have not shown the antibodies presence. Among the imported from America (Canada) and Europe (Slovakia and Estonia) cattle only a few respondents have been positively to AGIDT, when conducting research into a period of quarantine (within 1%), most of the animals were latent carriers of infection. However, in accordance with the results of PCR studies the imported cattle of this group, *BLV* infection was revealed 33.3% (5 samples out of 15 in European cattle) and 26.9% (14 samples out of 52 in Canadian cattle). In cattle of disadvantaged by leukemia farms, *BLV*-infection rate was within the order of 70.0–75.0%, while

among in private ownership cattle *BLV* provirus was identified in 42 samples out of 111 (37.8%). It can be explained by higher resistance of the cattle, due to both genetic factors and favorable conditions of livestock feeding, maintenance and operation. The infection rate of III group animals was slightly below. *BLV* carriers were detected in 5 out of 25 Canadian cows (25.0%) and 27 out of 102 in local private ownership cattle (26.5%). The *BLV* prevalence of disadvantaged by leukemia herds varies between 40.0% (6/15) in cattle of EPF “Zarya” and 66.7% (8/12) in cattle of “Ozerno” LTD. In cattle of “Yagodnopolyanskoe” LTD 38 samples out of 85 (44.7%) and 65.0% tested samples (13/20) of FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College” were positive. The infection rate in herd of 7–18 months varied from 50.0% (40/80) in “Yagodnopolyanskoe” LTD to 33.3% (4/12) in EPF “Zarya”. From 47 of private ownership animals of this group, 8 (17.0%) showed positive results. In I group only 10.3%, 4 out of 39 calves, were *BLV*-positive while in farm herds infection rate was 32.5% (13/40). Thus, according to our data, the most commonly *BLV*-infected animals occurred among cattle aged 5–10 years – 47.2% (142/301). The *BLV*-infected animals among cattle at the age of 1.5–5 years and 7–18 months were revealed in 38.2% (97/254) and 37.4% (52/139) of cases, respectively. The least infected were calves aged 3–6 months – 21.5% (17/79).

Our research results reveal that enzootic bovine leucosis is widespread among the farms livestock of the Saratov region, and *BLV* seroprevalence rates in cattle are generally lower than PCR analysis data. A number of researchers are

also noted the discrepancy between the results of AGIDT and PCR analysis [12].

Retrovirus coinfection in cattle. As it follows from the data of Table 5, coinfection with both retroviruses were detected in 10.0% of 36 months’ herd calves (4/40) and in only 5.1% (2/39) of private ownership calves, on the average it was 7.6% (6/79). Among the II group cattle coinfection was identified in 21.5% (17/80) and 10.6% (5/47) of cases in herd and private ownership, respectively, and on the average it was 15.8% (22/139). In III group animals’ blood samples *BLV-BIV* carriers were revealed in 11.4% (28 samples out of 254). Eleven examined animals out of 102 (10.8%) of this group, in private ownership, showed positive results. And the infection rate in local herd of III group varied from 9.4% (8/85) in “Yagodnopolyanskoe” LTD to 20.0% (4/20) in FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College” as well as in Canadian cattle. In “Ozerno” LTD it was 16.6% (2/12). The most commonly *BLV-BIV* coinfecting animals occurred among IV group of cattle – 40.5% (122/301). The prevalence both of *BLV* and *BIV* proviruses in cattle of disadvantaged by leukemia farms was 65.0, 57.6 and 50% in FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College” (13/20), in “Yagodnopolyanskoe” LTD (38/66) and in “Ozerno” LTD (10/20), respectively. In imported from Canada and Europa cattle it was 25.0% (13/52) and 26.7% (4/15), respectively. In local cattle of satisfactory by leukemia farm the infection rate was 11.8% (2/17). Forty-two out of 111 samples (37.8) of cattle in private ownership showed both *BIV* and *BLV* proviruses presence.

Table 4

The incidence of enzootic bovine leucosis in cattle

Ownership	Cattle age groups			
	3–6 months (I) BLV+, No/%	7–18 months (II) BLV+, No/%	1.5–5 years (III) BLV+, No/%	> 5 years (IV) BLV+, No/%
“Yagodnopolyanskoe” Ltd.	13/32.5	40/50.0	38/44.7	50/75.8
FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College”	–	–	13/65.0	15/75.0
“Ozerno” LTD	–	–	8/66.7	14/70.0
“Trudovoe” LTD: Locale cattle	–	–	–	2/11.8
European cattle	–	–	–	5/33.3
Canadian cattle	–	–	5/25.0	14/26.9
EPF “Zarya”	–	4/33.3	6/40.0	–
Private ownership	4/10.3	8/17.0	27/26.5	42/37.8
Totale	17/21.5	52/37.4	97/38.2	142/47.2

Note: “–” – studies have not been conducted.

Table 5

The incidence of retrovirus coinfection in cattle

Ownership	Cattle age groups			
	3–6 months (I)	7–18 months (II)	1.5–5 years (III)	> 5 years (IV)
	BLV+BIV+, No/%	BLV+BIV+, No/%	BLV+BIV+, No/%	BLV+BIV+, No/%
“Yagodnopolyanskoe” Ltd.	4/10.0	17/21.3	8/9.4	38/57.6
FEEVT “Krasnokutsky Veterinary College”	–	–	4/20.0	13/65.0
“Ozernoe” LTD	–	–	2/16.6	10/50.0
“Trudovoe” LTD:				
Locale cattle	–	–	–	2/11.8
European cattle	–	–	–	4/26.7
Canadian cattle	–	–	4/20.0	13/25.0
EPF “Zarya”	–	–	–	–
Private ownership	2/5.1	5/10.6	11/10.8	42/37.8
Totale	6/7.6	22/15.8	28/11.4	122/40.5

Note: “–” – studies have not been conducted.

Table 6

The diagnostic accuracy of AGIDT and PCR

Groups of animals	Tested samples, No	AGIDT		PCR	
		Positive samples		Positive samples	
		No	%	No	%
Calves aged 6–8 months (I)	40	2	5.0	13	32.5
Heifers aged 9–12 months (II)	40	6	15.0	19	47.5
Heifers aged 13–18 months (III)	40	7	17.5	21	52.5
Heifers in milk (IV)	40	9	22.5	14	35.0
Cow aged 3–5 years (V)	40	8	20.0	23	57.5
Cow aged 6–10 years (VI)	63	11	17.5	50	79.4
Yearling bulls (VII)	5	–	0.0	1	20.0
Stud bulls (VIII)	3	–	0.0	–	0.0
Totale	271	43	16	141	52

Note: “–” – studies have not been conducted.

Our data are comparable with the results of both domestic and foreign researchers, which showed, that in Stavropol region coinfection was recorded in 33.1% of the retroviruses infected cattle [21], and in England in 43% of cases bovine immunodeficiency was associated with bovine leukemia [15]. In our opinion, a high level of retroviral coinfection indicates that the immunodeficiency virus can occur resulting in transplacental animals, weakens the immune system and promotes infection of cattle leukemia virus.

The diagnostic accuracy of AGIDT and PCR for enzootic bovine leucosis diagnosis. A further stage of our research was to compare the effectiveness of the classical serological method (AGIDT) and modern molecular genetic methods (PCR) for detection of bovine leukemia virus. For this purpose, 271 blood samples of cattle blood were

studied simultaneously using AGIDT and PCR methods. To identify characteristic trends, blood samples were obtained from animals of different age and gender groups (Table 6). It is known that cloistral antibodies are founded in the calves’ blood, moreover there is a report, that the use of same brand of *BLV* antibody-positive colostrum replacers may also lead to false-positive serological diagnostics [24]. Consequently, for the comparative analysis, we used samples from animals older than 6 months. Serological and PCR tests results, when considered in all tested cattle (n = 271), indicated that positive results (presence of antileukemic antibodies) were observed in 16% of samples using AGIDT with the blood serum of cattle, and the presence of provirus DNA was detected in 52% of animals by PCR. For comparative analysis, only confirmed

by AGIDT in the PCR the results were used. The PCR test results were significantly different from serological test results, but in different groups it was expressed to varying degrees. The results of AGIDT with 40 sera of I group calves showed the antibodies presence in 2 samples (5.0%), while PCR analysis revealed the provirus presence in 13 samples (32.5%). Similar results were recorded in VI animals' group: the proportion of revealed by PCR positive animals increased to 50 out of 63 (79.4%), when by AGIDT method it only was 11 out of 63 (17.5%). Our data correlates with Jacobs et al. results, which show the higher efficacy of PCR for early diagnosis of enzootic leucosis in calves and detection of *BLV*-infection in cows older than 8 years [25]. It can be caused by lack diagnostic antibodies titers in both young and old cattle [22], as well as a high level of retrovirus coinfection [1]. The *BLV*-antibodies prevalence, determining with AGIDT, in II, III and V groups of animals oscillated between 15.0% (6/40), 17.5% (7/40) and 20.0% (8/40), respectively. The PCR study allowed to identify in these groups an additional 13, 14 and 15 animals, which increased the positive samples number to 47.5%, 52.5% and 57.5%, respectively. In IV animals' group the diagnostic results were the most comparable: seroprevalence level was 22.5% (9/40) and provirus carriage was 35.0% (14/40). Among bulls only 1 out of 5 stud bulls showed a PCR positive result (20.0%). There were no seropositive bulls among animals of VII and VIII groups. Our results show that it is essential to conduct a screening study among the calves and old cattle using both PCR and AGIDT. It allows to identify as early stages of *BLV*-infection in cattle, and animals with reduced immune reactivity. In all, PCR studies allowed to identify 36% more infected animals than AGIDT. Parallel studies revealed an additional 70 infected cattle heads. Thus, PCR diagnostic efficacy is 1.63 times higher than that of AGIDT.

Conclusions

Thus, our findings revealed a high prevalence of retroviral infections among cattle in the Saratov region, especially in farm herds. The *BIV* and *BLV* infection rates increase with the animals age 5.5 and 2.2 times, respectively. *BIV* and *BLV* are revealed in farmers' animals 1.5 and 1.7 times, respectively, frequently than in private ownership cattle. Significant epizootic feature of retroviral infections in cattle in the Saratov region is a high level of retroviral coinfection.

An important role in the spread of retroviral infections belongs to imported livestock. Despite the lack of specific clinical signs, it is possible to ascertain the presence of signs of reducing the overall resistance in *BIV*-infected cattle. The frequency of development of clinical complications of *BIV* infection correlates with increasing age of the animals. Diagnostic efficiency of AGIDT in comparison to PCR is 30.8%. Our studies data allows us to recommend the PCR assay as a method of screening studies for *BLV*-infection diagnosis along with AGRIT, especially when the imported cattle are quarantined at the place of keeping. It is not desirable to be limited to only one method of diagnosis.

References

1. Bhatia S., Patil S.S., Sood R. Bovine immunodeficiency virus: a lentiviral infection // *Indian J. Virol.* 2013. No. 24 (3). P. 332–341.
2. Burny A., Cleuter Y., Kettmann R., Mammerickx M., Marbaix G., Portetelle D., van den Broeke A., Willems L., Thomas R. Bovine leukaemia: facts and hypotheses derived from the study of an infectious cancer // *Vet. Microbiol.* 1988. No. 17(3). P. 197–218.
3. Buehring G.C., Philpott S.M., Choi K.Y. Humans have antibodies reactive with Bovine leukemia virus // *AIDS Res. Hum. Retroviruses.* 2003. No. 19 (12). P. 1105–1113.
4. Buehring G.C., Shen H.M., Jensen H.M., Jin D.L., Hudes M., Block G. Exposure to Bovine Leukemia Virus Is Associated with Breast Cancer: A Case-Control Study // *PLoS One.* 2015. No. 10 (9). P. e0134304.
5. Olaya-Galán N.N., Corredor-Figueroa A.P., Guzmán-Garzón T.C., Ríos-Hernández K.S., Salas-Cárdenas S.P., Patarroyo M.A., Gutiérrez M.F. Bovine leukaemia virus DNA in fresh milk and raw beef for human consumption // *Epidemiol. Infect.* 2017. No. 145 (15). P. 3125–3130.
6. Paranjape R.S., Thakar M.R., Ghate M.V., Godbole Sh.V. Current Status of Research on HIV Epidemic, Pathogenesis, Management and Prevention in India // *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section B: Biological Sciences.* 2012. No. 82 (1). P. 167–180.
7. Yang Y., Fan W., Mao Y., Yang Z., Lu G., Zhang R., Zhang H., Szeto C., Wang C. Bovine leukemia virus infection in cattle of China: association with reduced milk production and increased somatic cell score // *J. Dairy Sci.* 2016. No. 99 (5). P. 3688–3697.
8. Rodríguez S.M., Florins A., Gillet N., de Brogniez A., Sánchez-Alcaraz M.T., Boxus M., Boulanger F., Gutiérrez G., Trono K., Alvarez I., Vagnoni L., Willems L. Preventive and Therapeutic Strategies for Bovine Leukemia Virus: Lessons for HTLV // *Viruses.* 2011. No. 3 (7). P. 1210–1248.

9. Polat M., Takeshima S.N., Hosomichi K., Kim J., Miyasaka T., Yamada K., Arainga M., Murakami T., Matsumoto Y., de la Barra Diaz V., Panei C.J., González E.T., Kanemaki M., Onuma M., Giovambattista G., Aida Y. A new genotype of bovine leukemia virus in South America identified by NGS-based whole genome sequencing and molecular evolutionary genetic analysis // *Retrovirology*. 2016. No. 12. P. 13–14.
10. Polat M., Ohno A., Takeshima S.N., Kim J., Kikuya M., Matsumoto Y., Mingala C.N., Onuma M., Aida Y. Detection and molecular characterization of bovine leukemia virus in Philippine cattle // *Arch. Virol.* 2015. No. 160 (1). P. 285–296.
11. Acaite J., Tamosiunas V., Lukauskas K., Milius J., Pieskus J. The eradication experience of enzootic bovine leukosis from Lithuania // *Prev. Vet. Med.* 2007. No. 82 (1–2). P. 83–89.
12. Bateneva N.V., Smirnov P.N., Mikhnovich I.V. A study of heterogeneity of bovine leukemia virus genotypes in cattle // *Selskokhozyaystvennaya biologiya*. 2012. No. 4. P. 69–72 (in Russian).
13. Agoltsov V.A., Krasnikova E.S., Shcherbakov A.A., Melkina P.S., Gorelnikova E.A., Druzhayeva N.A. Comparative diagnostic evaluation of serologic and molecular-genetic techniques of laboratory tests for bovine leukemia // *Vestnik Altayskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2012. No. 4 (90). P. 56–59 (in Russian).
14. Burkala E.J., Ellis T.M., Voigt V., Wilcox G.E. Serological evidence of an Australian bovine lentivirus // *Vet. Microbiol.* 1999. V. 68 (1–2). P. 171–177.
15. Cockerell G.L., Jensen W.A., Rovnak J., Ennis W.H., Gonda M.A. Seroprevalence of bovine immunodeficiency-like virus and bovine leukemia virus in a dairy cattle herd // *Vet. Microbiol.* 1992. V. 31 (2–3). P. 109–116.
16. Cho K.O., Meas S., Park N.Y., Kim Y.H., Lim Y.K., Endoh D., Lee S.I., Ohashi K., Sugimoto C., Onuma M. Seroprevalence of bovine immunodeficiency virus in dairy and beef cattle herds in Korea // *J. Vet. Med. Sci.* 1999. No. 61 (5). P. 549–551.
17. Meas S., Ryas J., Faria N.A., Usui T., Teraoka Y., Mulenga A., Chang K.S., Masuda A., Madryga C.R., Ohashi K., Omma M., Ruas Faias J. Seroprevalence and molecular evidence for the presence of bovine immunodeficiency virus in Brazilian cattle // *Japan J. Vet. Res.* 2002. No. 50 (1). P. 9–16.
18. Meas S., Nakayama M., Usui T., Nakazato Y., Yasuda J., Ohashi K., Onuma M. Evidence for bovine immunodeficiency virus infection in cattle in Zambia // *Japan J. Vet. Res.* 2004. No. 52 (1). P. 3–8.
19. Meas S., Yilmaz Z., Usui T., Torun S., Yesilbag K., Ohashi K., Onuma M. Evidence of bovine immunodeficiency virus in cattle in Turkey // *Japan J. Vet. Res.* 2003. No. 51 (1). P. 3–8.
20. Kolotvin V.V., Valikhov A.F. Development of test-system PCR for detection bovine immunodeficiency virus and reveal prevalence of *BIV* infection in Russian cattle // *Biotechnology of the Future: Sbornik materialov mezhdunarodnoy konferentsii molodyh uchenykh*. 2006. P. 35–36 (in Russian).
21. Krivoruchko S.V., Abakin S.S., Dubravnya G.A. Bovine immunodeficiency virus in farms of the Stavropol region // *Veterinarnaya patologiya*. 2012. No. 2 (40). P. 35–38 (in Russian).
22. Dolz G., Huijsen F., Jiménez C., Rodríguez L.L. Evaluation of a voluntary control program for the detection of bovine leukemia virus antibodies based on agar gel immunodiffusion test in dairy farms in costa rica // *Open Journal of Veterinary Medicine*. 2015. No. 5 (5). P. 229–233.
23. Carpenter S., Miller L.D., Alexandersen S., Whetstone C.A., VanDerMaaten M.J., Viuff B., Wannemuehler Y., Miller J.M., Roth J.A. Characterization of early pathogenic effects after experimental infection of calves with bovine immunodeficiency-like virus // *J. Virol.* 1992. No. 66 (2). P. 1074–1083.
24. Choudhury B., Finnegan C., Phillips A., Horigan M., Pollard T., Steinbach F. Detection of bovine leukaemia virus antibodies and proviral DNA in colostrum replacers // *Transbound Emerg. Dis.* 2015. No. 62 (5). P. e60–1.
25. Jacobs R.M., Song Z., Poon H., Heeney J.L., Taylor J.A., Jefferson B., Vernau W., Valli V.E. Proviral detection and serology in bovine leukemia virus-exposed normal cattle and cattle with lymphoma // *Can. J. Vet. Res.* 1992. No. 56 (4). P. 339–348.

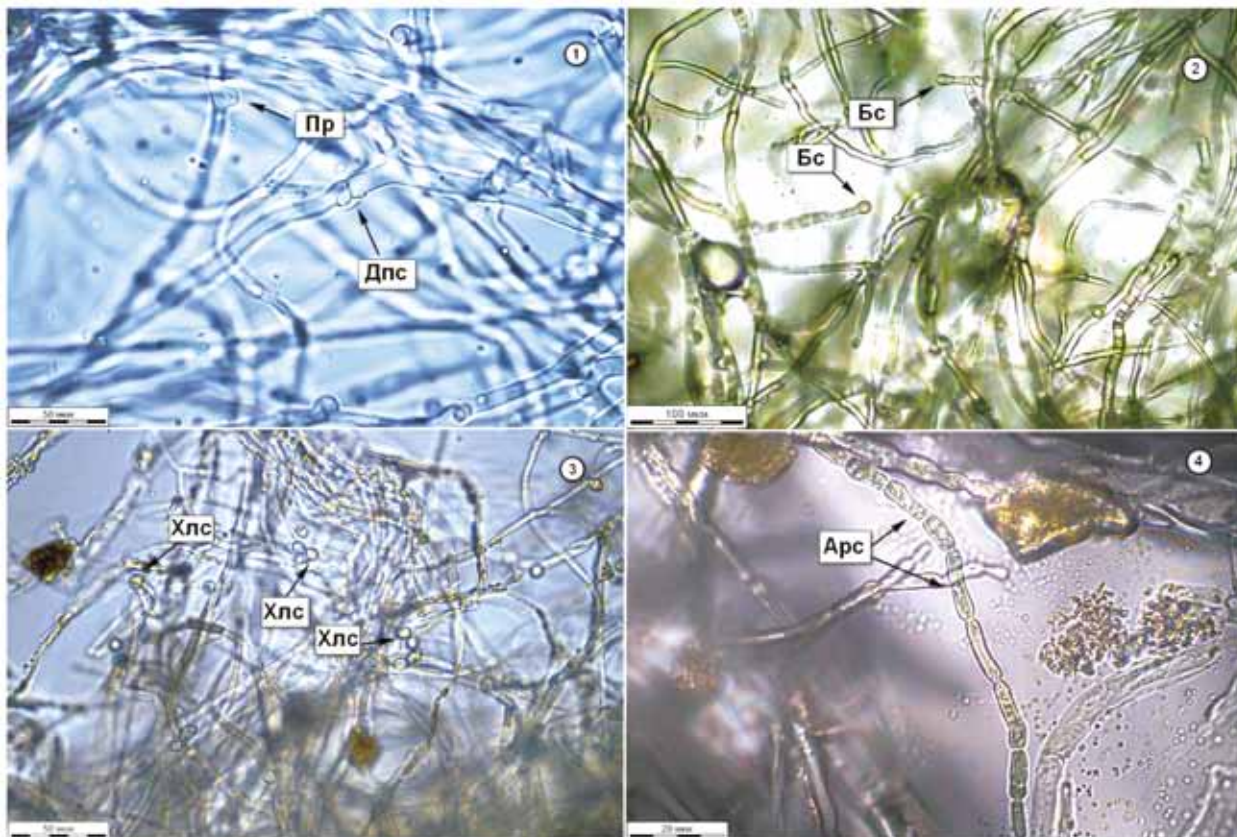


Рис. 1. Наблюдаемые в мицелии микроскопические структуры *Hericium erinaceum*: 1 – пряжки (Пр), долипоровые септы (Дпс); 2 – бластоспоры (Бс); 3 – хламидоспоры (Хлс); 4 – артроспоры (Арс)
Fig. 1. Microscopic structures of *Hericium erinaceum* observed in the mycelium: 1 – buckles (Пр), dolipore septa (Дпс); 2 – blastospores (Бс); 3 – chlamydospores (Хлс); 4 – arthrospores (Арс)

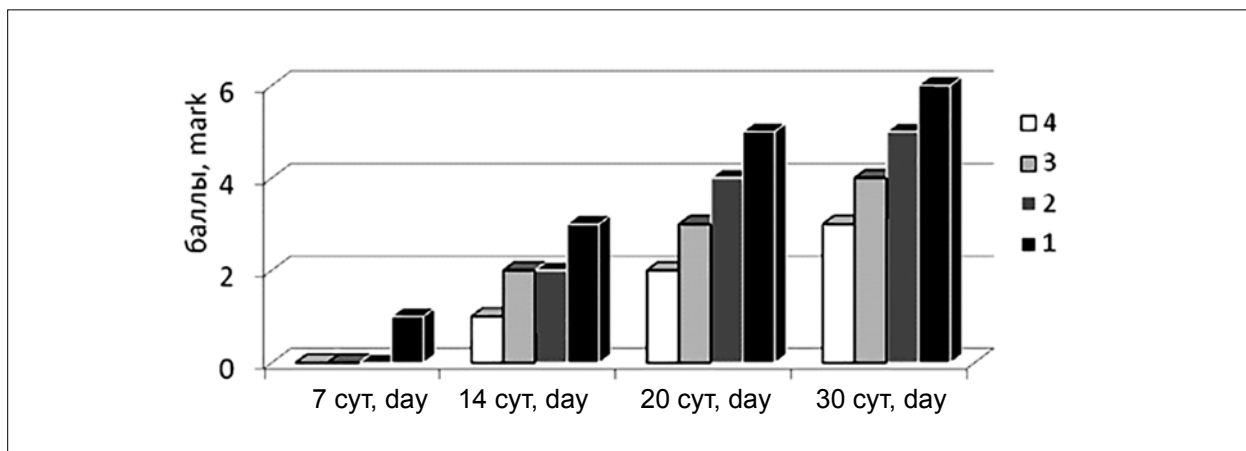


Рис. 2. Динамика колонизации субстрата мицелием *H. erinaceus*. Варианты: 1) опилки 50 об.%; солома 50 об.%; 2) опилки 50 об.%; зерно 10 об.%; солома 40 об.%; 3) опилки 20 об.%; зерно 20 об.%; солома 60 об.%; 4) опилки 10 об.%; зерно 30 об.%; солома 60 об.%.
Fig. 2. Dynamics of colonization of the substrate by the mycelium of *H. erinaceus*. Variants: 1) sawdust 50% vol.: straw 50% vol.; 2) sawdust 50 vol.:% grain 10 vol.:% straw 40 vol.%; 3) sawdust 20% by volume: grain 20% by volume: straw 60% by volume; 4) sawdust 10 vol.:% grain 30 vol.:% straw 60 vol.%



Hemitrichia calyculata



Licogala conicum



Physarum album



Stemonitis fusca



Trichia varia

**Рецензия на монографию А. А. Широких
«Миксомицеты заповедника “Нургуш”»
(Киров: ООО «Типография «Старая Вятка», 2018. 95 с.)**

Эта книга задумана автором как руководство по наблюдению, сбору и гербаризации миксомицетов для биологов, изучающих эту интересную и увлекательную, но малоизвестную группу организмов. Но оказалась чрезвычайно интересной любому читателю, взявшему её в руки. И тому несколько причин: лёгкий, свободный и увлекательный стиль повествования, глубокая эрудиция автора, сочетание доступности изложения с научной доказательностью выдвигаемых положений и, наконец, великолепные фотографии, выполненные на высочайшем художественном уровне, которые могут украсить любое издание.

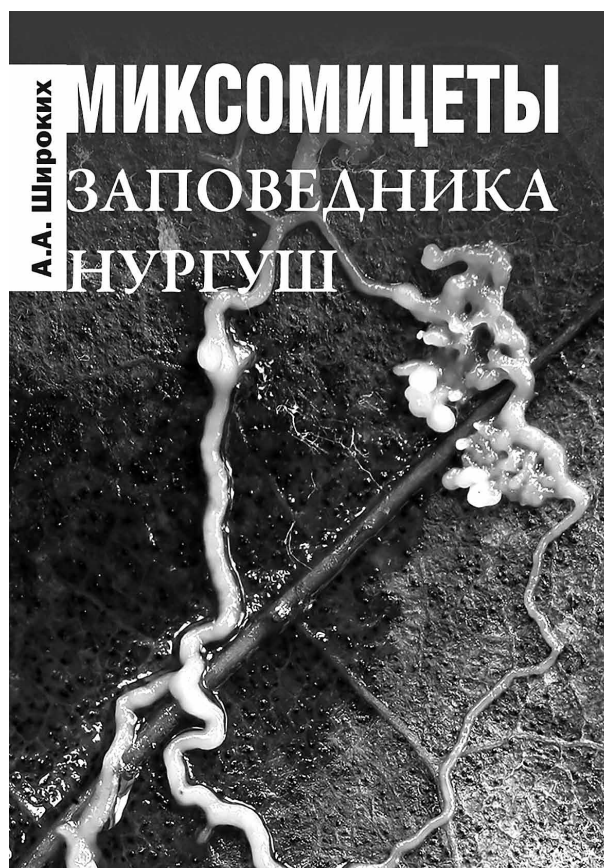
Автор монографии, доктор биологических наук, профессор Александр Анатольевич Широких относится к числу тех исследователей, чьи научные интересы широки и многогранны. Блестящий микробиолог, автор более 200 научных работ, включая несколько монографий, значительную часть своего времени посвящает художественной фотографии, став одним из известнейших мастеров в области съёмок птиц, млекопитающих, грибов, растений, на которых фиксируются удивительные моменты жизни природы. В последние годы научные интересы А. А. Широких концентрируются около уникальной группы организмов, практически не изученных в Кировской области, к которой относятся миксомицеты. А в мировой науке в настоящее время именно миксомицеты используются как модельные объекты в генетических, биохимических, цитологических и физиологических исследованиях.

Монография, изданная Государственным природным заповедником «Нургуш», включает главы, позволяющие близко познакомиться с морфологией миксомицетов, их распространением и экологией. Автор даёт рекомендации по сбору миксомицетов в природе, их культивированию, микроскопическому исследованию, а также представляет макрофотографии миксомицетов. Завершается монография аннотированным атласом миксомицетов заповедника «Нургуш», включающим 29 видов.

Достоинства, позволяющие оценить книгу «Миксомицеты заповедника “Нургуш”» как выдающийся вклад в биологическую науку, заключаются, на мой взгляд, в следующем:

1. Широкое использование иностранных и отечественных литературных источников даёт возможность автору с позиций современных знаний охарактеризовать место миксомицетов в системе органического мира как организмов, обладающих двойственной природой, несущих черты животных и грибов. В этой системе миксомицеты относят к субдомену Amorphea, царству Amoebozoa, основной особенностью которых является наличие плазмодия, представляющего собой слизистую, сплошную или сетчатую массу, способную к самостоятельному передвижению.

2. Глубокий анализ взаимоотношений миксомицетов друг с другом, а также с другими представителями биоты – бактериями, грибами, членистоногими. Примеры подобных отношений проиллюстрированы авторскими фотографиями и приведены на вкладке данного номера журнала. В частности, из двух видов миксомицетов А. А. Широких изолировал 12 штаммов бактерий, 70% которых относи-



лись к грамтрицательным бактериям. При этом пять из 12 штаммов обладали ростстимулирующим действием на проростки ячменя благодаря способности к синтезу фитогормонов ауксиновой природы. И хотя аспекты взаимоотношений миксомицетов и бактерий почти не изучены, исходя из результатов своих экспериментов А. А. Широких предполагает возможность того, что миксомицеты окажутся специфическим источником для поиска и изоляции ценных в биотехнологическом отношении штаммов микроорганизмов. При характеристике взаимоотношений между грибами и миксомицетами указывается на двойственность этих связей. С одной стороны, старые плодовые тела высших базидиальных грибов являются субстратом для многих видов миксомицетов. С другой стороны, плодовые тела миксомицетов сами являются хорошим субстратом, который могут колонизировать различные грибы, очень часто при этом наблюдается определённое видовое предпочтение.

3. Детальные инструкции по сбору миксомицетов в природе, их гербаризации и культивированию.

4. И, конечно, особую ценность представляет аннотированный атлас миксомицетов заповедника «Нургуш», для которого все образцы фотографировались в полевых условиях и доставлялись в лабораторию для идентификации и составления гербария.

А. А. Широких в своей книге настолько увлекательно рассказывает об удивительном мире миксомицетов, о перспективах их изучения, своими макрофотографиями доказывает бесконечное разнообразие и красоту этих организмов, что я не сомневаюсь в большом успехе этой книги у благодарных читателей и почитателей таланта Александра Анатольевича как учёного и фотографа.

*Л. И. Домрачева, д. б. н., профессор
Вятской государственной
сельскохозяйственной академии*

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе XVI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем», которая будет проходить в г. Кирове 3–5 декабря 2018 г.

Конференцию организует и проводит Вятский государственный университет совместно с Институтом биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Тематика и основные направления работы Конференции:

- Биологический мониторинг природных и техногенных систем.
- Методы биодиагностики в оценке качества окружающей среды.
- Экология растений и животных и их значение в оценке состояния окружающей среды.
- Экология микроорганизмов и их значение в оценке состояния окружающей среды.
- Химия и экология почв.
- Здоровье человека как индикатор состояния окружающей среды.

К открытию Конференции будут опубликованы доклады авторов в виде сборника статей и на CD-дисках.

Сборник статей Конференции будет включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) и размещён в базе электронной библиотеки www.elibrary.ru. Сборнику статей Конференции будет присвоен ISBN (регистрация в ФГУП НТЦ «Информрегистр»).

Контактные адреса и телефоны:

610002, г. Киров, ул. Ленина, 113, лаборатория биомониторинга
Института биологии Коми НЦ УрО РАН и ВятГУ
Телефон/факс (8332) 37-02-77, e-mail: ecolab2@gmail.com

К юбилею Ирины Геннадьевны Широких



Коллектив редколлегии журнала «Теоретическая и прикладная экология» и коллектив лаборатории биомониторинга Института биологии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук сердечно поздравляет Ирину Геннадьевну Широких с Юбилеем!

С момента основания журнала Ирина Геннадьевна является бессменным заместителем главного редактора журнала «Теоретическая и прикладная экология», совмещая эти обязанности с заведованием лабораторией биотехнологии растений и микроорганизмов Федерального аграрного научного центра Северо-Востока им. Н. В. Рудницкого. И. Г. Широких внесла большой вклад в становление журнала, публикующего результаты актуальных исследований отечественных и зарубежных учёных в различных сферах экологии. Благодаря её участию журнал вошёл в перечень изданий, рекомендуемых ВАК, и в международную наукометрическую базу данных Scopus.

На протяжении многих лет Ирина Геннадьевна является ведущим научным сотрудником Института биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. Мы ценим Ирину Геннадьевну как активного учёного и глубокого исследователя. Научные достижения и работы в области почвенной микробиологии И. Г. Широких широко известны во всём мире. Она стала крупнейшим учёным в стране по изучению такой интересной группы микроорганизмов, как актинобактерии.

Ирину Геннадьевну мы знаем не только как талантливого учёного, прекрасного педагога, но и женщину с огромным личным обаянием, высокоинтеллигентного и эрудированного человека. Её отличительные качества – это тактичность, внимание к людям, повышенное чувство ответственности за любое дело, постоянная готовность помогать коллегам, ученикам и сотрудникам и в то же время высочайшая требовательность к себе, к результатам своей работы.

Свой творческий потенциал Ирина Геннадьевна передаёт и своим аспирантам, которые успешно защитили кандидатские диссертации и продолжают научные исследования, связанные с актуальными проблемами экологии и биотехнологии.

За годы работы в редколлегии журнала Ирина Геннадьевна стала незаменимым членом коллектива редколлегии, инициатором новых идей, она щедро делится своими знаниями и опытом с коллегами. Такое сочетание эрудиции, таланта, душевной щедрости – истинные черты настоящего русского учёного.

Особое восхищение и гордость редколлегии вызывает творческий и семейный союз двух великолепных учёных-микробиологов Ирины Геннадьевны и Александра Анатольевича Широких.

Мы искренне желаем Ирине Геннадьевне крепкого здоровья, долгих лет жизни, творческих успехов, большого человеческого счастья и благополучия!

Главный редактор Т. Я. Ашихмина
и редколлегия журнала
«Теоретическая и прикладная экология»

Индекс 82027, 48482



ISSN 1995-4301



9 771 995 430004